

草酸铈在云母表面的吸附过程

张 骞, 钟盛文, 王玉香

(江西理工大学 材料与化学工程学院, 赣州 341000)

摘 要: 研究不同 pH 值和温度下草酸铈在云母表面吸附量的变化, 分析 pH 值和温度对云母吸附草酸铈的影响。结果表明: pH 值在 6.5~7.5, 温度在 65~75 °C 时有利于草酸铈在云母表面的吸附; 草酸铈在云母表面的吸附主要是云母表面对草酸铈的静电作用以及草酸铈自身的团聚作用的结果。

关键词: 珠光颜料; 草酸铈; 白云母; 吸附

中图分类号: TQ 628.2

文献标识码: A

Sorption of $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ on muscovite surface

ZHANG Qian, ZHONG Sheng-wen, WANG Yu-xiang

(Faculty of Materials and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,
Ganzhou 341000, China)

Abstract: The adsorption capacity of $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ on the muscovite surface was estimated under different pH values and temperatures. The effects of pH value and temperature were analyzed in the course of adsorption. The results show that the pH value of 6.5~7.5 and the temperature of 65~75 °C will promote the adsorption of $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ on the muscovite surface. The further analysis indicates that the electrostatic sorption and self-reunion of $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ are the primary causation for the adsorption of $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ on the muscovite surface.

Key words: pearl luster pigment; $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; muscovite; sorption

珠光颜料是指一类具有珍珠光泽的颜料, 具有片状结构, 并有很高的折射率, 当受到白光照射时, 能产生多层次的反射, 反射光相互作用而呈柔和或艳丽的色彩, 是一类新型的非金属装饰性颜料。珠光颜料由于其色彩艳丽、耐候、耐光等性能皆优于一般无机颜料而倍受青睐, 广泛应用于涂料^[1]、塑料^[2]、化妆品^[3]、印刷^[4]、包装^[5]、汽车^[6]及其它日用化学品工业。

目前市场上应用较多的是云母基珠光颜料, 它是在云母基体表面包覆一层或多层金属氧化物而制成, 由于所选氧化物的不同, 可以得到不同色泽、不同性

能的珠光颜料。目前研究较多的金属氧化物有 TiO_2 ^[7]、 Fe_2O_3 ^[8]、 Fe_3O_4 ^[9]、 Cr_2O_3 ^[10]、 MnO_2 ^[11]等, 而应用稀土氧化物制备珠光颜料的报道不多。

稀土元素由于 4f 层电子结构在可见光区谱线丰富, 且发射各种光的波长范围小, 同时受到外层和次外层电子的屏蔽作用, 使用稀土元素制成的各色颜料比其它颜料的颜色更稳定、柔和、纯正, 色调更新颖, 光洁度更好, 耐光性、耐热性、耐候性都更好, 因此, 开发稀土氧化物珠光颜料有着广泛的应用前景。

在珠光颜料制备过程中, 前驱体的合成是关键, 其质量的好坏直接影响最终产品的质量。为此, 本文

作者在对云母—氧化铈珠光颜料的制备工艺研究基础上^[12], 进一步研究草酸铈在云母表面的吸附过程。

1 实验

1.1 仪器设备

恒温水浴锅, 定时电动搅拌器, 电热干燥箱, 马弗炉, 酸度计, 电泳仪, 电子天平, 电子显微镜, 矿物显微镜等。

1.2 实验原料及药品

云母粉(10~50 μm), 草酸铵, 氨水, 盐酸, 磷酸, 硝酸铈(以上试剂均为分析纯)。

1.3 实验方法

1.3.1 云母的精制

为得到清洁的云母表面, 首先对云母进行酸处理, 取若干云母加入 800 mL 2.5% 的 HCl 溶液中, 煮沸 40 min, 过滤, 洗涤, 再加入 10% 的 H_3PO_4 溶液 500 mL, 制成悬浮液, 85 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 30 min, 洗涤, 干燥得到精制云母备用。

1.3.2 电泳实验

在自制 U 型槽(U 型槽底部长 10 cm)中, 加入含待测固体的不同 pH 值的悬浮液, 在 U 型槽两端分别插入标准电极, 在相同的电压作用下, 悬浮固体会在 U 型槽中移动, 分别记录悬浮体移过 U 型槽底部中线时所用的时间。

1.3.3 草酸铈的溶解度测定

取一定量草酸铈, 加入 100 mL 水中, 强搅拌 3 h (此时可认为草酸铈已达到溶解平衡), 过滤, 对过滤样品进行灼烧, 另取相同量草酸铈进行灼烧, 按照以下公式可得到草酸铈的溶解度:

草酸铈的溶解度 = $[\text{溶解前草酸铈量} - \text{溶解前草酸铈量} / \text{灼烧后量} \times \text{过滤样品灼烧后量}] / 100$

1.3.4 吸附草酸铈的云母样品的制备

取上述精制云母微晶片与蒸馏水混合调制成浆, 在固定溶液浓度、滴加速度和搅拌速度, 在一定的温度和 pH 值的条件下, 向混合浆料中分别滴加硝酸铈溶液和草酸铵溶液, 使生成的草酸铈在云母晶片上沉积成膜, 在一定的反应时间下, 取出样品, 洗涤, 干燥后进行检测。

2 结果和讨论

在对云母铈珠光颜料的工艺研究中发现^[12], 温度和体系 pH 值对云母吸附草酸铈有显著影响。

2.1 电泳实验

调节 pH 值在 2.5~7.5 的范围内变化, 在 200 V 直流电压作用下分别对云母和草酸铈悬浊液进行电泳实验, 记录其移动方向和移过 U 型管中线所需时间。结果显示, 云母粉在电场下运动有一定的困难, 在反应初期略显向正极移动的趋势, 但是很难移过 U 型管中线, 这主要是因为云母的悬浊液不稳定, 在电场作用下, 云母会很快沉积下来, 造成云母水平移动困难, 但从实验初期云母略有向正极移动的趋势来看, 可以得出实验云母粉表面带有一定的负电荷。相反, 草酸铈在电场作用下有明显的向正极移动现象, 而且随着 pH 值的增加, 草酸铈移过 U 型管中线的时间缩短, 说明草酸铈在水中带有一定的负电荷, 这主要是因为草酸铈会吸附水中的 OH^- 离子, 随着 pH 值的升高, 体系中的 OH^- 含量增加, 草酸铈吸附 OH^- 量增多, 从而使草酸铈在电场作用下移动速率增加, 越过 U 型管中线的时间缩短。

2.2 草酸铈溶解度的测定

对草酸铈在不同的 pH 值, 不同温度下的溶解度进行测量, 结果如图 1 所示。

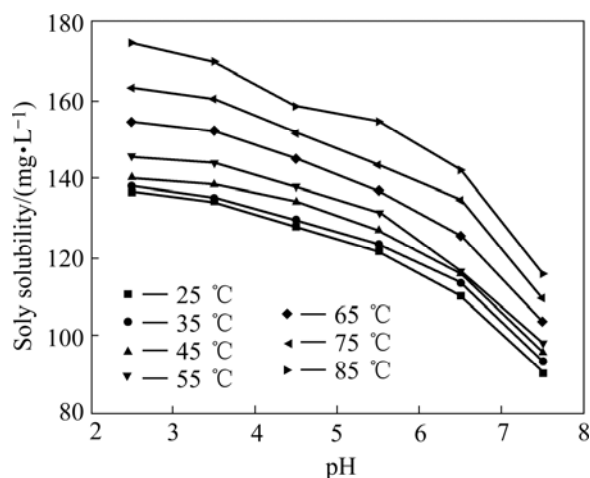


图 1 不同 pH 值和温度时草酸铈的溶解度

Fig.1 Soly solubility of $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ under different pH values and temperatures

从图 1 可以看出, 草酸铈的溶解度随着 pH 值的升高而降低, 且随着温度的升高而升高。

2.3 草酸铈在云母表面的吸附

调节 pH 值为 2.5~7.5, 并使温度在 25~85 ℃ 范围内变化, 在搅拌速率、反应物浓度、滴加速率均不变的情况下, 反应 1 h 后, 过滤、洗涤、干燥后测量云母表面的吸附量, 结果如表 1 所列。

2.4 pH 值对云母吸附草酸铈的影响

根据电泳测量结果和草酸铈溶解度及其在云母表面的吸附, 可以得出, 在相同温度下, pH 值较小时, 云母吸附草酸铈的量较少, 随着 pH 值的增大, 云母吸附草酸铈量增大, 较高 pH 值有利于云母吸附草酸铈。pH 值对云母吸附草酸铈的影响有 3 个方面: 一方面, 云母是层状铝硅酸盐矿物, 在水溶液中, 其表面恒带负电^[13], 因此, 会吸附带正电的铈离子而形成双电层结构, 同时双电层的厚度随着 pH 值的变化而变化。当体系 pH 值增大时, 体系 H⁺浓度减小, 云母表面所带负电荷数减少, 从而对草酸铈的静电引力降低, 云母对草酸铈的吸附能力降低; 一方面, 随着体系 pH 值的升高, 草酸铈的溶解度降低, 草酸铈的析出量增多, 与云母结合的几率增大; 另外, 体系 pH 值还影响草酸铈的表面电位。因此, pH 值对云母吸附草酸铈的影响实际上是以上 3 方面综合作用的结果。从图 2 可以看出, 当 pH=2.5 时, 随着反应温度的升高, 云母表面吸附草酸铈的量反而减少, 可见 pH 值较低时溶解现象显著; 当 pH>6.5 时, 云母吸附草酸铈的量变化不大。因此, pH 在 6.5~7.5 时有利于云母对草酸铈的吸附。

2.5 温度对云母吸附草酸铈的影响

温度是草酸铈形成过程中的主要影响因素, 温度

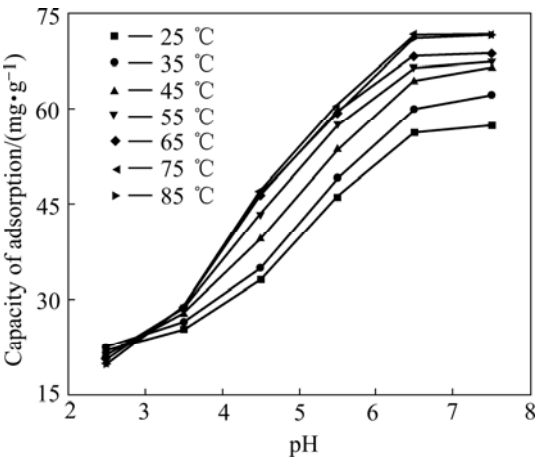


图 2 不同温度和 pH 值对云母吸附草酸铈的影响
Fig.2 Effect of capacity of adsorbing Ce₂(C₂O₄)₃ to muscovite under different temperatures and pH values

对其成核速率和生长速率都有影响。随着温度的升高, 草酸铈的成核热力学位垒增大, 成核速率相对减小, 但是其生长速率相对增大。因此, 低温得到的草酸铈粒子粒径较小, 有利于云母对其的吸附, 高温时得到的粒径较大, 不利于云母对其的吸附。另外, 草酸铈的溶解度随温度的升高而升高, 当温度较高时, 不利于草酸铈一次粒子的形成, 也不利于云母的吸附, 同时, 随着温度的升高, 粒子的布朗运动加剧, 粒子在体系中运动加剧, 也影响到云母的吸附性能。当体系反应温度高于 85 ℃ 时, 云母吸附草酸铈的量有所减少, 说明此时草酸铈的溶解度与粒子运动对云母吸附影响显著。从图 3 可以看出, 温度在 65~75 ℃ 时有利于云母对草酸铈的吸附。

2.6 草酸铈在云母表面的吸附过程

云母是由 2 层 Si—O 四面体夹着 1 层 Al—O 八面体构成的复式 Si—O 层结构, 其中有 1/4 的 Si 原子被

表 1 不同温度和 pH 值时云母表面吸附草酸铈的量

pH	Temperature/℃						
	25	35	45	55	65	75	85
2.5	22.1	22.3	21.4	20.9	20.5	20.1	19.8
3.5	25.3	26.6	27.1	28.5	28.7	28.4	27.9
4.5	33.2	35.1	39.5	43.4	46.7	46.9	46.5
5.5	46.1	49.2	53.7	57.3	59.5	60.2	59.7
6.5	56.3	60.1	64.4	66.6	68.3	71.5	71.1
7.5	57.4	62.2	66.5	67.2	68.5	71.6	71.6

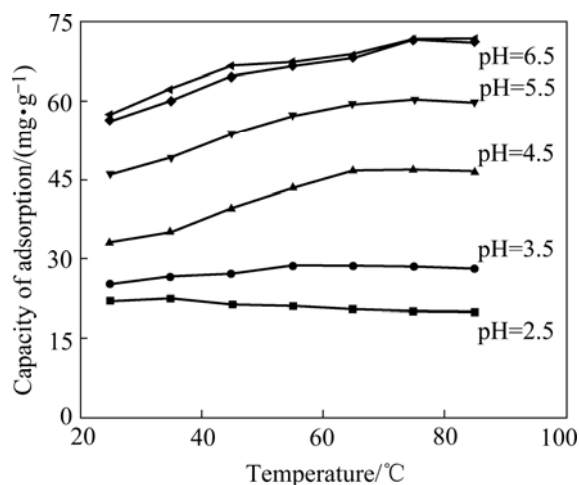


图 3 不同 pH 值和温度对云母吸附草酸铈的影响

Fig.3 Effect of capacity of adsorbing $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ to muscovite under different pH values and temperatures

Al 原子取代, Si—O 四面体与 Al—O 八面体通过共用氧原子结合在一起, 层内各原子以共价键相连接, 键能大, 结构紧密。由于 Al 原子取代了 Si 原子而引起正电价不足, 因此云母带有一定的负电荷, 这部分负电荷由 K^+ 离子来平衡。在酸性介质中, K^+ 被浸出, 造成云母表面带有一定的负电荷, 这必然导致吸附体系中的异性离子 (Ce^{3+}), 而排斥同性离子, 形成双电层结构。

在一定的 pH 值和温度下, 随着草酸根离子 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 的加入, 形成了 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 晶核。由于在条件控制范围内, 异相成核势垒较匀相成核势垒低, $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 优先在云母表面成核并结晶长大。随着反应时间的延长, 云母表面的吸附位(即云母表面带负电荷位置)减少, 吸附能力下降, 但是, 新形成的 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 晶粒表面能极大, 属热力学不稳定体系, 同样会吸附进一步形成的 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 晶核, 降低表面能, 形成稳定粒子团, 最终在云母表面形成草酸铈膜。

图 4 所示为云母吸附反应过程中取出的样品的 SEM 像。从图 4 可以看出, 草酸铈在云母表面的附着初期呈岛状, 随着反应的进一步加深, 岛状蔓延, 最终在云母表面成膜, 与理论分析相符。

3 结论

1) 体系的 pH 值影响云母表面的双电层结构、草酸铈的溶解度和表面电位, 从而影响云母吸附草酸铈。

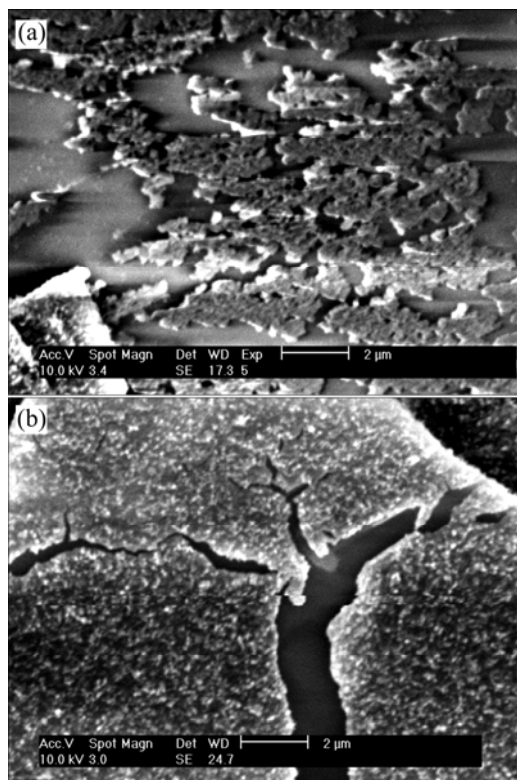


图 4 云母吸附草酸铈 SEM 像

Fig.4 SEM images of $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ on surface of muscovite: (a) Adsorbing for 1 h; (b) Adsorbing for 3 h

pH 值在 6.5~7.5 之间有利于云母对草酸铈的吸附。

2) 反应温度影响草酸铈晶体的成核与生长、草酸铈的溶解度和粒子布朗运动速率, 进而影响云母对草酸铈的吸附。温度在 65~75 °C 之间有利于云母对草酸铈的吸附。

3) 草酸铈在云母表面的附着初期呈岛状, 随着反应的进一步加深, 岛状蔓延, 最终在云母表面成膜。

REFERENCES

- [1] OSTERHOLD M. Rheological methods for characterising modern paint systems [J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 40: 131-137.
- [2] KGAA M. Pearl luster pigment give plastics an edge [J]. Plastics Additives & Compounding, 2000, 12: 30-31.
- [3] 马承银. 云母钛珠光颜料在化妆品中的应用[J]. 日用化学品科学, 1997, 4(2): 41-43.
MA Cheng-yin. The application of titania-mica pearly pigment in cosmetic [J]. Detergent & Cosmetics, 1997, 4(2): 41-43.
- [4] 王 敏. 应用于包装印刷工业的珠光颜料[J]. 上海染料, 2007, 5: 23-24.

- WANG Min. Pearly pigment used in printing industry for packings [J]. Shanghai Dyestuff, 2007, 5: 23–24.
- [5] 袁世炬, 陈诗隆, 傅建生. CMC 在珠光颜料涂布纸中的应用试验[J]. 湖北工业大学学报, 2006, 2: 9–11.
- YUAN Shi-ju, CHEN Shi-long, FU Jian-sheng. Study on the CMC applied to the pearlescent coating [J]. Journal of Hubei University of Technology, 2006, 2: 9–11.
- [6] 郝 红, 熊国华, 唐忠利, 陈启石. 新型珠光颜料的研究及应用进展[J]. 染料工业, 1998, 6: 23–26.
- HAO Hong, XIONG Guo-hua, TANG Zhong-li, CHEN Qi-shi. Research and application of mica pearlescent pigment [J]. Dyestuff Industry, 1998, 6: 23–26.
- [7] WERNER O. Effect pigments coated with metal oxides. DE 3237264 [P], 1984.
- [8] BERNHARD H. Nacreous pigments having improved light fastness, their preparation and use. US 4509988 [P], 1985.
- [9] BERNHARD H, HESSE R, RUSSMANN H, ESSELBORN R. Iron-containing mica flake pigments. US 3926659 [P], 1975.
- [10] DELUCA J, CARMINE V K, WILLIAM P C. Lustrous interference pigments with black absorption color. US 6361593 [P], 2002.
- [11] BERNHARD H. Nacreous pigments having improved light fastness, their preparation and use. DE 3151343 [P], 1986.
- [12] 张 骞, 钟盛文, 韩德强, 匡敬忠. 云母铈黄色珠光颜料的研制[J]. 江西有色金属, 2006, 1: 32–35.
- ZHANG Qian, ZHONG Sheng-wen, HAN De-qiang, KUANG Jing-zhong. Study on preparation of yellow CeO_2 -mica pearl luster pigments [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2006, 1: 32–35.
- [13] 龚先政. 云母钛珠光颜料的形成机理研究[J]. 化工矿物与加工, 2002, 6: 13–16.
- GONG Xian-zheng. Study on the mechanism of mica—titanium pearl pigment [J]. Industrial Minerals and Processing, 2002, 6: 13–16.

(编辑 李向群)