

# 致色金属离子在珠光云母颜料中的应用

白翠萍, 朱瀛波, 管俊芳, 张晓莹  
(武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 系统阐述了国内外致色金属离子在珠光云母颜料中的应用, 并根据金属离子的致色效应, 论述了红色系列、蓝色系列、绿色系列和黄色系列等四个系列珠光云母颜料的制备方法、工艺和致色效果。

关键词: 致色金属离子; 包覆; 珠光云母颜料

中图分类号: TD97 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2008)05-0029-04

## 1 引言

珠光云母颜料是以云母为基材, 在表面包覆一层或多层金属氧化物薄膜, 通过光的干涉或反射产生出不同色系的珠光颜料。珠光云母颜料因其无毒性和具有良好的光泽性、分散性和稳定性, 广泛应用于汽车工业、涂料、塑料、皮革、油墨、印刷、陶瓷、化妆品、玩具、橡胶、装饰品等领域<sup>[1]</sup>。目前, 我国的珠光云母颜料已形成规模化生产。据不完全统计, 全国已建立和投产的珠光颜料生产厂已达 30 多家, 总产量达到 9000t<sup>[2]</sup>, 而且品种和规格不断翻新, 质

量不断提高, 不仅满足了国内需要, 还大量出口欧美和东南亚地区。

## 2 致色金属离子在珠光云母颜料中的应用

### 2.1 红色系列珠光云母颜料

是以铁离子包覆云母表面为主的珠光云母颜料, 根据包覆率的不同会产生不同的红色。其次是以稀土金属包覆云母表面。

#### 2.1.1 铁离子制备红色系列珠光云母颜料

铁系珠光云母颜料主要是铁离子(包括 Fe<sup>2+</sup> 和

[29] 彭寿, 陈志强. 我国硅质原料产业现状及发展趋势 [A]. 全国第六届浮法玻璃及深加工玻璃技术研讨会论

文集[C]. 北京: 中国硅酸盐学会/中国建筑玻璃与工业玻璃协会, 2006, 180~184.

## Comprehensive Utilization and Development

### Prospects of Waste Citric Acid Gypsum

WANG Chuan-hu, GE Jin-long, Qin Ying-yue, FANG Rong-sheng  
(Bengbu College, Bengbu, Anhui, China)

**Abstract:** The waste citric acid gypsum is similar to natural gypsum in chemical composition, which is mainly composed of dihydrate gypsum. Provided that a rational technology is adopted, the resourceful disposal of the waste citric acid gypsum can be realized. This paper reviewed the present situation of comprehensive utilization of the waste citric acid gypsum in the field of gypsum brick, gypsum powder, gypsum board, sulphoaluminate, set retarder and whiske preparation. The applications of the waste citric acid gypsum in cement mineralizer, chalk production are also discussed. The development prospects of integrated utilization of the waste citric acid gypsum and quartz tailings and other industrial waste slags is forecasted.

**Key words:** Waste citric acid gypsum; Industrial waste slags; Comprehensive utilization; Development prospects

收稿日期: 2008-01-25; 改回日期: 2008-03-03

基金项目: 十一五国家科技支撑计划优势非金属矿资源高效利用(2006BAB12B01)

作者简介: 白翠萍(1983-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为非金属矿物材料。

Fe<sup>3+</sup>) 的氧化物或氢氧化物包覆云母薄片形成的金属彩光系列珠光颜料, 以及由氧化铁与二氧化钛混合包覆的金色彩光系列珠光颜料。近年来有许多学者对红色系列珠光云母颜料进行了研究, 根据包覆工艺和方法可归纳为以下几类:

(1) 液相包覆法, 即将水溶性的铁盐及其氧化物, 在一定的温度和 pH 值下发生水解反应, 与反应体系中的云母薄片发生包覆作用, 这种包覆法可以分为单层包覆法和多层包覆法。

单层包覆法即将铁离子氧化物直接包覆在云母基材表面形成珠光云母颜料, 如: 景晓明<sup>[3]</sup>等在云母薄片上包覆透明氧化铁薄膜, 通过控制反应条件, 制得高性能的古铜、红棕、酒红、紫红等金属彩光云母铁珠光颜料; 张高科<sup>[4]</sup>等在云母薄片上包覆 SiO<sub>2</sub> 和 Fe(OH)<sub>3</sub>, 研制成珠光效应和分散性较好的红色复合云母铁珠光颜料。

多层包覆法是在云母表面先包覆一层钛离子氧化物, 再在云母钛上包覆铁离子及其氧化物。张德文<sup>[5]</sup>用 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆云母钛珠光颜料, 当 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆率大于 4% 时珠光颜料呈红色; 侯文祥<sup>[6]</sup>把 Fe(OH)<sub>2</sub> 氧化成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 包覆在云母钛上, 结果表明: 不同的包覆率可得到不同的珠光颜料, 当包覆率为 12.0% ~ 15.0% 时, 珠光颜料呈现橙红色, 当包覆率为 25.0% ~ 30.0% 时珠光颜料呈现棕红色, 当包覆率为 36.5% ~ 40.0% 时珠光颜料呈现棕色, 当包覆率为 48.0% ~ 56.4% 时珠光颜料呈现紫红 - 红紫色。

(2) 气相包覆法, 即将铁离子化合物蒸发后, 在气相中进行化学反应制得珠光云母颜料。王显祥、章娟君研究了在常压喷动流化反应器中, 以金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 法制备双包覆层珠光颜料的工艺。王显祥<sup>[7]</sup>以 Fe(CO)<sub>5</sub> 为物源, 再包覆以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的铁氧化物可获得红棕、金红、橙红、深红等不同色泽的珠光云母颜料; 章娟君<sup>[8]</sup>以 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 为物源, 在有氧情况下用高纯氮气作为载气, 再包覆以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的铁氧化物, 可获得橘红、金红等光泽柔和的双包覆层珠光云母颜料。

### 2.1.2 稀土致色离子制备红色系列珠光云母颜料

红色系列稀土金属致色离子主要是 Ce、Sm、Nd、镨、铈、钕。Bertaux, S<sup>[9]</sup>用二氧化铈和硫化氢混合制得 Ce<sub>10</sub>S<sub>14</sub>O, 然后将其包覆在云母薄片上制得红色珠光颜料; Ishihara, Tsuguo<sup>[10]</sup>在研究中发现用

液相沉积法用 Sm<sup>2+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 包覆可以制得红色珠光颜料; Zhang SW<sup>[11]</sup>论述了用液相单层包覆方法将稀土金属氧化物 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 包覆在云母表面制备彩色红色系珠光云母颜料; 郭萌萌<sup>[12]</sup>研究了不同的稀土金属氧化物可以制造不同色彩的珠光云母颜料, 镨铈复合珠光云母颜料为橙红色, 铈珠光云母颜料为淡紫罗兰色, 钕珠光颜料为淡粉红色, 加入立索尔宝红得到红色珠光云母颜料。

### 2.2 绿色系列珠光云母颜料

是以铬离子包覆云母为主制得的珠光云母颜料, 国外专家对用稀土金属包覆云母制得绿色系列珠光云母颜料也有一定的研究。

绿色系列珠光云母颜料包覆工艺主要是多层包覆, 即在云母片上先包覆一层 TiO<sub>2</sub>, 然后在云母钛上包覆一层铬离子及其氧化物制得绿色珠光云母颜料。张德文<sup>[5]</sup>等将银白色云母钛浸泡在含有一定量的三氯化铬和尿素的水溶液中, 经过反应制备绿色珠光云母颜料。结果表明: 当三氧化二铬包覆率为 7% 时, 可得到绿色珠光颜料。谭俊茹<sup>[13]</sup>等在云母钛珠光颜料溶液中加入 CrCl<sub>3</sub> 溶液, 溶液中的 Cr<sup>3+</sup> 以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O 形式缓慢沉积于云母钛表面, 通过反应制得绿色珠光颜料。当包覆率为 8.7% 时珠光颜料呈现黄绿色, 当包覆率为 10.45% 时珠光颜料呈现浅绿色, 当包覆率为 13.90% 时珠光颜料呈现绿色, 当包覆率为 14.16% 时珠光颜料呈现深绿色。辛敏谦<sup>[14]</sup>将三氧化二铬包覆在云母钛珠光颜料上, 当三氧化二铬包覆率为 5% ~ 10% 时, 珠光颜料呈现绿色。

Ishihara, Tsuguo<sup>[10]</sup>在研究中还发现, 用液相包覆法将稀土金属离子 Eu<sup>2+</sup> 包覆在云母薄片上, 可以制得绿色珠光颜料。

### 2.3 蓝色系列珠光云母颜料

是以钴离子包覆云母为主制得的珠光云母颜料, 稀土金属离子包覆云母也可以制得蓝色珠光云母颜料。

#### 2.3.1 钴离子制备珠光云母颜料

蓝色珠光云母颜料的包覆主要是液相沉积法, 可分为单层包覆和多层包覆。

(1) 单层包覆工艺: Chenjing<sup>[15]</sup>将 Co<sup>2+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 分别溶于油酸、正丁醇、碳酸钠水溶液和油酸、正丁醇、氢氧化钠水溶液制成微乳液, 反应生成纳米钴蓝前驱体, 将其包覆在云母薄片上得到钴蓝云母珠光

颜料;钟盛文<sup>[16]</sup>等分别对氧化钴、氧化钴-氧化铝、氧化钴-氧化锡的复合包覆进行了研究,发现二价钴一次包覆试验结果为暗浅蓝,氧化铝-氧化钴复合包覆为浅蓝绿色。

(2)多层包覆工艺:张德文<sup>[17]</sup>将云母钛浸泡在含有一定量的硝酸钴(II)、氯化铝和尿素的水溶液中,加热煮沸1h后,在云母钛上均匀地沉积了一薄层透明的氢氧化钴(I),氢氧化钴(I)约占总量的4%,经过反应得蓝色云母钛珠光颜料;Junru, Tan<sup>[18]</sup>在云母钛上包覆一层钴离子制得钴蓝色云母珠光颜料,包覆铁离子,可形成铁蓝色珠光颜料。

### 2.3.2 稀土致色离子制备蓝色珠光云母颜料

Ishihara, Tsuguo<sup>[10]</sup>在研究中发现,用 $\text{Eu}^{2+}$ 包覆也可以制得蓝色珠光颜料。另外,张高科<sup>[19]</sup>用普鲁士蓝包覆云母基片制备出蓝色珠光颜料;Bertaux, Stephane<sup>[20]</sup>用单层包覆法在云母表面包覆一层二氧化铈得到天蓝色云母珠光颜料。

### 2.4 黄色系列珠光云母颜料

黄色系列珠光云母颜料主要是由二氧化铈和铁离子及其氧化物制得。

#### 2.4.1 铁离子制备黄色珠光云母颜料

据侯文祥<sup>[6]</sup>报道,不同的包覆率可制得不同的珠光颜料,当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的包覆率 $<10\%$ 时珠光颜料呈现米黄-棕色,当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 包覆率为 $15\% \sim 18\%$ 时珠光颜料呈现橙色或浅棕色;德国专利<sup>[21]</sup>(CN98800302.3)中介绍了代替镉颜料的高度安全的高色度橙色珠光颜料,该新的高色度橙色珠光颜料是在片状基体的表面上涂以含氧化铁的球形金属氧化物颗粒,或涂以在其中加有特种比例的一种或多种选自铝、钙和镁的氧化物得到的球形金属氧化物颗粒,然后制得橙色珠光颜料。

#### 2.4.2 铈离子及其氧化物制备黄色珠光云母颜料

黄色云母珠光颜料包覆工艺一般为单层包覆,即在云母薄片上直接包覆致色稀土铈离子。张骞<sup>[22]</sup>等采用水解法在云母片上包覆 $\text{CeCl}_4$ ,溶液通过反应制得黄色珠光云母颜料;Sun, Ying<sup>[23]</sup>在研究中发现,在云母薄片包覆一层 $2\% \sim 5\% \text{CeO}_2$ 、 $0.1\% \sim 0.5\% \text{V}_2\text{O}_5$ 和 $0.5\% \sim 1.0\% \text{Tb}_2\text{O}_3$ ,在一定的反应条件下可以制得黄色珠光云母颜料;Schmidt, Ulrich<sup>[24]</sup>以二氧化铈包覆云母薄片,用液相单层包覆法制得耐候性较好的黄色珠光颜料。

## 3 结 语

目前,我国对致色金属离子彩色珠光颜料的制备已经有了一定程度的发展,但是与国外相比还存在一定的差距,国外制造珠光云母颜料一般采用稀土金属为沉积剂,而国内则基本采用铁离子、铬离子、钴离子等金属离子。稀土金属与一般金属离子相比有更多优势,由于稀土金属外层电子和次外层电子的屏蔽作用,使稀土化合物受环境影响小,呈色更稳定,颜料更柔和、更纯正、色调更新颖、光洁度更好。所以,应该开发更多的稀土金属作为沉积剂,来制备质量更好的珠光云母颜料。

### 参考文献:

- [1]王显祥,章娟君. 国内外云母珠光颜料研究进展[J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2002,27(3):368-371.
- [2]徐扬群. 珠光颜料的制造加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [3]景晓明,廖戎,岑贵利,等. 金属彩光云母铁珠光颜料的制备[J]. 西南民族学院学报(自然科学版),2002,28(3):310-313.
- [4]张高科,雷绍民. 红色复合云母铁珠光颜料的研制[J]. 涂料工业,1997(3):17-18.
- [5]张德文,韩明友. 金色云母钛珠光颜料的制备[J]. 化学世界,1998(8):402-405.
- [6]侯文祥,谭俊茹,陈秀增,等. 彩色云母系珠光颜料的制备机理研究及性能表征[J]. 现代涂料与涂装,2000(2):3-5.
- [7]王显祥,章娟君,郑慧雯. 用MOCVD法制备铁系云母珠光颜料[J]. 精细化工,2002,19(11):648-650.
- [8]章娟君,王显祥,郑慧雯. 用MOCVD法制备 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 双包覆层珠光颜料[J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2004,29(2):247-250.
- [9]Bertaux, S. The reaction of ceria coatings on mica with  $\text{H}_2\text{S}$  An in-situ X-ray diffraction study[J]. Materials Research Bulletin,2004,39(6):793-801.
- [10]Ishihara Tsuguo, Tanaka Katsuhisa, Hirao Kazuyuki, et al. Fracto-luminescence of rare earth element-doped hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ ) [J]. Japanese Journal of Applied Physics,1997,36:781-783.
- [11]Zhong S W, Zhang Q, Han DQ, et al. Preparation of color pearlescent pigment using rare-earth oxide and titanium oxide to coat mica [J]. Key Engineering Materials,2005,280(1):903-906.
- [12]郭萌萌,杜海燕,孙家跃. 表面包覆制备云母系珠光颜料研究现状[J]. 国外建材科技,2004,25(4):86-90.

[13] 谭俊茹, 侯文祥, 陈秀增, 等. 双包覆层 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Mica 彩色珠光颜料的制备机理及表征[J]. 现代涂料与涂装, 1999(1): 11 ~ 14.

[14] 辛敏谦, 胡玉海. 绿色云母钛珠光颜料的合成研究[J]. 沈阳师范学院学报(自然科学版), 1997, 15(2): 43 ~ 46.

[15] Chen Jing, Wang Xiangde, Ye Shudong, et al. Preparation of cobalt blue mica pearlescent pigment by microemulsion system[J]. Kuei Suan Jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(3): 346 ~ 349.

[16] 钟盛文, 匡敬忠, 叶雪均, 等. 珠光颜料的研究方法与新进展[J]. 中国钨业, 2001, 16(4): 33 ~ 36.

[17] 张德文, 孙淑清. 蓝色云母钛珠光颜料的制备[J]. 辽宁化工, 1996(3) 35 ~ 36.

[18] Junru T, Xiansong F, Wenxiang H, et al. The preparation and characteristics of a multi-cover-layer type, blue mica titania, pearlescent pigment [J]. Dyes and Pigments, 2003, 56(2): 93 ~ 98.

[19] 张高科, 万惠文. 蓝色云母珠光颜料的制备[J]. 矿产保护与利用, 1998(2): 20 ~ 22.

[20] Bertaux Stephane, Sintering and color properties of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> films [J]. Thin Solid Films, 2005, 473(1): 80 ~ 88.

[21] T · 诺古切. 高色度橙色珠光颜料 [P]. 德国: CN98800302. 3, 1997.

[22] 张骞, 钟盛文, 韩德强, 等. 制备黄色云母钛珠光颜料的工艺研究[J]. 江西有色金属, 2005, 19(4): 32 ~ 35.

[23] Sun Ying, Wang Zhongyi, Tian Jiemo Cao, et al. Coloration of mica glass-ceramic for use in dental CAD/CAM system [J]. Materials Letters, 2002, 57(2): 425 ~ 428.

[24] Schmidt Ulrich, Jager Michael. A shell for pearls [J]. European Coatings Journal, 2007(5): 174 ~ 177.

### Application of the Colouring Metallic Ions in the Mica Pearly Pigment

BAI Cui-ping, ZHU Ying-bo, GUAN Jun-fang, ZHANG Xiao-ying  
(Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China)

**Abstract:** The application of the colouring metallic ions in the mica pearly pigment is systematically expounded at home and abroad. According to colouring effect produced by different metallic ions, it can be classified as four colouring series of red, blue, green and yellow colours. The preparation method, technological process and colouring effect of the four series of mica pearly pigment are also discussed respectively.

**Key words:** Colouring metallic ions; Coated; Mica pearly pigment

### 欢迎订阅 2009 年《中国非金属矿工业导刊》双月刊

《中国非金属矿工业导刊》(双月刊)属全国性非金属矿行业期刊,由中国材料工业科工集团公司、中国建筑材料工业地质勘查中心、中国非金属矿工业协会主办。主要报道我国非金属矿行业产业政策、行业与动态发展、非金属矿产应用与开发、矿产品加工与利用、矿产资源、选矿工艺与技术、加工设备、测试技术、环境保护与评价、市场信息及动态、企业管理与企业介绍。本刊融政策、技术、信息于一体,内容丰富、信息量大。

《中国非金属矿工业导刊》国际标准刊号 ISSN1007-9386,国内统一刊号 CN11-3924/TD,国内外公开发行,每期订价 10 元,全年 60 元。邮发代号:82-319。订户可通过当地邮局订阅或直接向本编辑部订阅。

地址:北京市朝阳区望京西路 50 号-1 卷石天地大厦 A 座五层 邮编:100102

电话:010-64795861 传真:010-64795620 广告联系:13901215508

Http://www.cnma.com.cn E-mail:zfdakon@163.com

### 欢迎订阅 2009 年《煤炭加工与综合利用》杂志

《煤炭加工与综合利用》杂志是中国煤炭加工利用协会主办的国内外公开发行的刊物。主要报道内容:煤炭洗(筛)选加工,洁净有效利用,煤炭成型,煤炭焦化、气化、液化等煤化工,煤质分析化验及管理,煤炭燃烧及炉具,煤矸石等低热值燃料发电及灰渣综合利用,煤系有用矿物资源的合理开发利用,水煤浆等新型煤基燃料,煤炭利用中的环境保护,煤矿节能技术,生产经营管理经验等。

《煤炭加工与综合利用》杂志统一刊号:CN11-2627/TD,ISSN 1005-8397;双月刊,每期定价(含邮费)15 元,全年 6 期 90 元(在校学生 45 元)。本刊自办发行,请订户直接向本刊编辑部办理订阅手续。订阅方法如下:

银行信汇:北京农业银行青年湖支行,帐号:190301040000194,户名:中国煤炭加工利用协会。

邮局汇款:请将订款直接寄至编辑部,地址:北京和平里北街 21 号中国煤炭加工利用协会《煤炭加工与综合利用》编辑部,邮编:100713。

务请在银行信汇单或邮局汇款单附言栏中注明《煤炭加工与综合利用》订款、份数、是否要发票、收刊人详细地址、单位、姓名和邮政编码。

编辑部电话/传真:010-64251130 E-mail:mtjgly@163.com