

溶胶 - 凝胶法制备钴蓝包覆空心玻璃微球及其着色性能研究

刘 航¹, 李明伟², 李文洁¹, 何 飞¹, 张模峰²

¹哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨

²哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2025年11月11日; 录用日期: 2025年12月4日; 发布日期: 2025年12月15日

摘要

为满足伪装涂料对基材表面着色的需求, 本文采用溶胶 - 凝胶法在空心玻璃微球表面包覆钴蓝颜料, 实现其表面着色的可控制备。通过调控热处理温度与钴蓝颜料用量, 系统研究了不同工艺条件下包覆层的颜色及相组成变化。结果表明, 当热处理温度较低(700°C)时, 样品中出现了 Co_3O_4 杂质, 导致其呈绿色; 随着热处理温度的升高, 杂质逐渐消失, 样品呈现出典型的钴蓝色。此外, 增加钴蓝颜料的用量也会使样品发绿, 这主要是由于包覆层较厚、烧结不完全所致, 需要延长热处理时间以实现充分结晶与显色。本研究为钴蓝颜料在复合微球及伪装涂料中的应用提供了工艺参考。

关键词

溶胶 - 凝胶法, 空心玻璃微球, 钴蓝颜料, 表面包覆, 伪装涂料

Preparation of Cobalt Blue-Coated Hollow Glass Microspheres by Sol-Gel Method and Their Coloring Performance

Hang Liu¹, Mingwei Li², Wenjie Li¹, Fei He¹, Mofeng Zhang²

¹Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang

²School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang

Received: November 11, 2025; accepted: December 4, 2025; published: December 15, 2025

Abstract

To meet the requirements of camouflage coatings for substrate coloration, cobalt blue pigment was

文章引用: 刘航, 李明伟, 李文洁, 何飞, 张模峰. 溶胶-凝胶法制备钴蓝包覆空心玻璃微球及其着色性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(12): 2189-2197. DOI: 10.12677/ms.2025.1512233

coated on the surface of hollow glass microspheres via a sol-gel method to achieve controllable surface coloring. By regulating heat-treatment temperature and pigment dosage, the changes in the coating color and phase composition under different process conditions were systematically investigated. The results show that at a relatively low heat-treatment temperature (700°C), Co_3O_4 impurities were formed, causing the samples to appear green. With increasing temperature, the impurities gradually disappeared, and the samples exhibited the typical cobalt blue color. In addition, increasing the amount of cobalt blue pigment also led to a greenish appearance, which was attributed to incomplete sintering of the thicker coating layer, suggesting that a longer heat-treatment time is required for full crystallization and color development. This study provides process guidance for the application of cobalt blue pigments in composite microspheres and camouflage coatings.

Keywords

Sol-Gel Method, Hollow Glass Microspheres, Cobalt Blue Pigment, Surface Coating, Camouflage Coating

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

迷彩伪装作为战争中保障作战单位生存能力的关键技术，在装备开发中占据重要的地位[1]。而在现代信息化战争的大背景下，对伪装涂料的电磁兼容性、隔热能力都提出了更高的要求。空心玻璃微球具有高透波率、低热导率和低密度的特点[2]，有望成为新一代伪装涂料中体质颜料的理想选择。钴蓝(CoAl_2O_4)颜料是一种常用的蓝色颜料，其色调纯净，饱和度高，且呈色稳定。同时，钴蓝颜料还具有优异的热稳定性、化学稳定性和红外反射功能[3]，能够满足应用场景中对抵抗恶劣环境的需求，可以在伪装涂料中承担显色剂的作用。然而，钴蓝颜料在实际应用中面临的一项挑战是合成条件严苛，其表现出的颜色极易受到合成工艺的影响。为了获取伪装能力强、着色性能稳定的伪装涂料，需要对钴蓝颜料包覆空心玻璃微球的合成工艺展开针对性的研究，以提升其着色性能。

钴蓝颜料的合成工艺及其影响机制已经被广泛地报道，其合成工艺主要包括络合法、固相烧结法、水热法和溶胶-凝胶法等。孙是昊[3]使用络合法制备了钴蓝颜料墨水，发现提高热处理温度和铝元素的含量能够有效地增强钴蓝颜料的显色能力；赵金朋、Yoneda 等[4] [5]则采用固相烧结法制备钴蓝颜料，研究同样发现，热处理温度和时间的增加有利于蓝色调的形成，而原料的种类和粒度也在一定程度上影响钴蓝颜料的颜色。邹发华、贺帆[6] [7]分别通过水热法合成了钴蓝颜料，给出了前驱体、溶剂、分散剂、pH 值、水热温度、水热时间等因素对其合成的影响，并研究了钴蓝颜料颜色变化的机理，为合成工艺的选取提供了指导意义。除此之外，溶胶-凝胶法是合成钴蓝颜料的另一种方法，与固相烧结法相比，其合成的颜料粒径更小、更均匀，所需烧结温度也更低；而与水热法相比，其合成条件更加简单、温和，具有独特的技术和成本优势[8]-[10]。

本文研究了使用溶胶-凝胶法在空心玻璃微球(HGMs)表面包覆钴蓝颜料的方法，并对不同颜料用量和热处理温度下的色料粉体进行了颜色和包覆形貌的表征。基于不同色料显色能力的差异，研究了颜料用量与热处理温度对钴蓝颜料烧结产生的共同影响，为后续工艺的选择提供了依据。

2. 实验

2.1. 原料

空心玻璃微球来自美国 3M 公司, 平均粒径 $16\text{ }\mu\text{m}$, 松装密度约 0.23 g/cm^3 , 硝酸钴和十二烷基苯磺酸钠购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 纳米铝溶胶购自宁波极微纳新材料科技有限公司, 无水乙醇和氨水来自天津市富宇精细化工有限公司, 所有试剂均为分析纯, 没有经过进一步处理。

2.2. 钴蓝颜料包覆的空心玻璃微球

图 1 展示了钴蓝颜料包覆空心玻璃微球的制备流程图, 首先在 10 g 去离子水中, 加入 1 g 空心玻璃微球和 0.05 g 十二烷基苯磺酸钠, 并充分搅拌, 使其形成 10 wt\% 的空心玻璃微球分散液。将硝酸钴和纳米铝溶胶按照摩尔比 $1:4$ 混合, 溶解在去离子水中, 形成钴蓝溶胶。其中, 高于化学计量比的铝源有利于颜色的形成[3]。随后, 将一定量的钴蓝溶胶加入空心玻璃微球分散液中, 在持续搅拌下滴加氨水至 $\text{pH}=8$ 使颜料沉积, 并在 60°C 水浴环境下陈化 2 h , 溶胶添加量以热处理后得到的钴蓝颜料与空心玻璃微球之间的质量比计算。将陈化后的分散液过滤, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤三次, 于 60°C 烘干过夜, 得到钴蓝溶胶包覆的空心玻璃微球。最后, 将钴蓝溶胶包覆的空心玻璃微球在空气中进行热处理, 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 分别于 700°C 、 800°C 和 900°C 下保温 2 h , 得到钴蓝颜料包覆的空心玻璃微球样品。

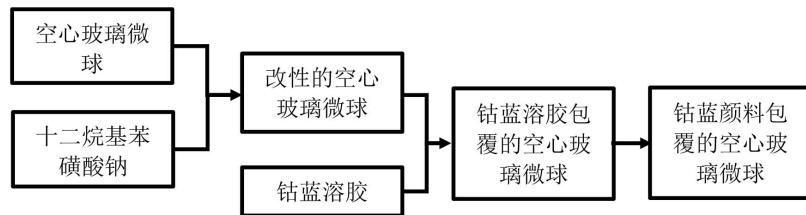


Figure 1. Schematic diagram of the synthesis process for colored hollow glass microspheres
图 1. 染色空心玻璃微球合成流程图

2.3. 钴蓝颜料

在上述的钴蓝溶胶中滴加氨水, 使其发生沉淀, 将该沉淀过滤后, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤三次, 于 60°C 烘干过夜, 得到钴蓝溶胶沉淀。将钴蓝溶胶沉淀在空气中进行热处理, 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 分别于 700°C 、 800°C 和 900°C 下保温 2 h , 得到钴蓝颜料样品, 该样品用于颜料的物相结构表征。

2.4. 表征

扫描电子显微镜(德国, 蔡司 Gemini 500)用于观察样品的微观形貌和元素组成。傅立叶红外光谱仪(美国, Thermo Fisher Nicolet iS50)用于表征官能团组成, 使用 KBr 压片法制样。X 射线衍射仪(荷兰, PANalytical X’Pert PRO)用于表征晶体结构, 使用 Cu 靶辐射, 入射波长 $\lambda = 0.154056\text{ nm}$, 扫描范围为 $5\text{--}90^\circ$, 步长为 0.02° , 扫描速度为 $3^\circ/\text{min}$ 。分光测色仪(CS-5960GX)用于测试样品的颜色, 使用 D65 标准光源, 观测角度 10° 。

3. 结果与讨论

在不同热处理温度下合成的钴蓝颜料的 XRD 图谱如图 2 所示, 所测三种样品的主要物相均为 CoAl_2O_4 (PDF#70-0753)。在 700°C 热处理的样品中, $2\theta = 19^\circ$ 附近出现了额外的衍射峰, 其可以对应到 Co_3O_4 (PDF#74-2120) 的(111)晶面, 这两种物相具有相似的晶体结构, 其衍射峰位置基本一致, 仅在部分

峰位置处呈现出衍射强度的差异。 Co_3O_4 的形成说明在700°C的热处理温度下，Co和Al难以烧结形成单一相，反而倾向于独立存在，同时二价钴存在部分氧化的现象，而在更高温度热处理的样品中，则不存在这一衍射峰。通常认为， Co_3O_4 的形成是由于溶液中硝酸根离子起到的氧化作用，使得部分 Co^{2+} 转化为 Co^{3+} ，而在较高的热处理温度下，三价钴可以自发地还原为二价，进而形成 CoAl_2O_4 相[6]。

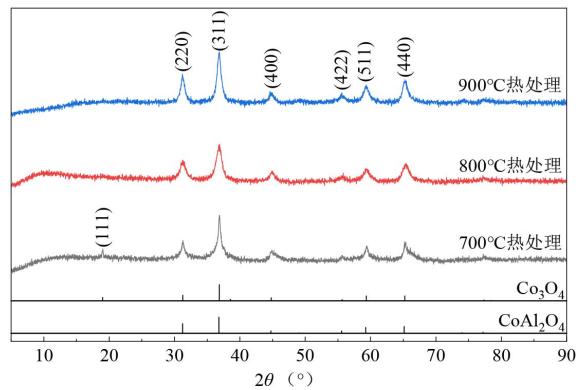
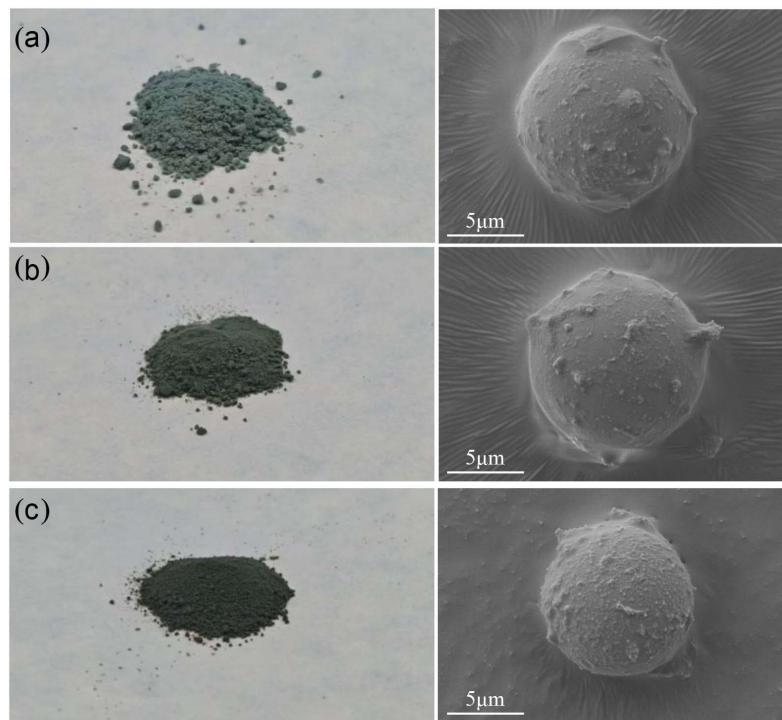


Figure 2. XRD patterns of cobalt blue pigments treated at different temperatures
图 2. 不同热处理温度的钴蓝颜料的 XRD 图谱

钴蓝颜料包覆空心玻璃微球样品的宏观和微观形貌如图3~5所示。在热处理温度较低的样品中，主要呈现绿色调，这也与 Co_3O_4 的形成有密切的关系，随着颜料用量的增加，绿色调逐渐加深，说明其中 Co_3O_4 的含量逐步增加，意味着颜料用量更多时，需要更加激进的热处理条件。从微观角度看，700°C热处理后的样品呈现出孤立的颗粒包覆微球的效果，这可能与其溶胶颗粒的团聚与烧结不充分有关，且随着颜料用量的增加，微球表面附着的颗粒也有所增加，也印证了其烧结难度提升的现象。



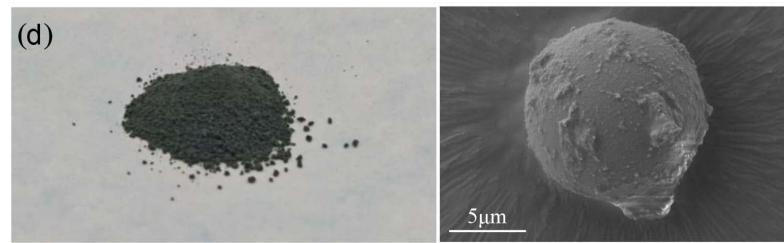


Figure 3. Cobalt blue-coated hollow glass microspheres after heat treatment at 700°C: (a) 4% cobalt blue; (b) 8% cobalt blue; (c) 12% cobalt blue; (d) 16% cobalt blue

图 3. 经 700°C 热处理的钴蓝颜料包覆空心玻璃微球: (a) 4% 钴蓝; (b) 8% 钴蓝; (c) 12% 钴蓝; (d) 16% 钴蓝

在图 4 所示的 800°C 热处理的样品中, 可以发现, 4% 钴蓝用量的样品已经呈现了蓝色调, 但在颜料用量更多的样品中仍然呈现绿色色调, 这同样是烧结不充分的迹象。在微观图像中, 4% 和 8% 钴蓝用量的样品表面呈现出光滑的形貌, 说明其已经充分烧结形成致密的壳层, 而在钴蓝用量更高的样品中, 仍然存在部分颗粒状物质, 说明其在 800°C 的条件下需要更长的热处理时间以完成烧结。

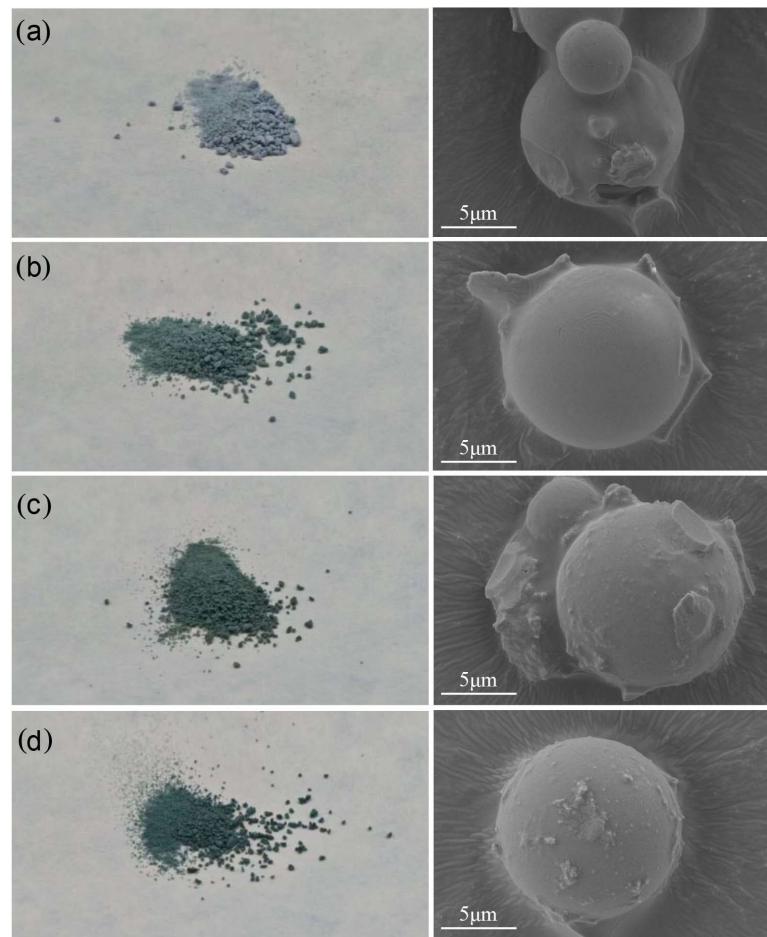


Figure 4. Cobalt blue-coated hollow glass microspheres after heat treatment at 800°C: (a) 4% cobalt blue; (b) 8% cobalt blue; (c) 12% cobalt blue; (d) 16% cobalt blue

图 4. 经 800°C 热处理的钴蓝颜料包覆空心玻璃微球: (a) 4% 钴蓝; (b) 8% 钴蓝; (c) 12% 钴蓝; (d) 16% 钴蓝

经 900℃热处理的样品也呈现出类似的效果,由于热处理条件更加激进,所有样品均呈现出偏向蓝色调的颜色,但仍然能观察到一定的颜色变化趋势,随着颜料用量的提高,其中绿色成分仍然有所增加,说明这一条件下的热处理仍然不够充分。在微观图像中,样品的表面形貌均已烧结形成光滑的表面,仅在添加 16%颜料的样品中存在少量的颗粒状物质,这也与宏观颜色的变化趋势展示出了明显的相关性。另一方面,空心玻璃微球在 900℃的热处理条件下,出现了明显的变形和破裂,说明微球已经发生部分失效。

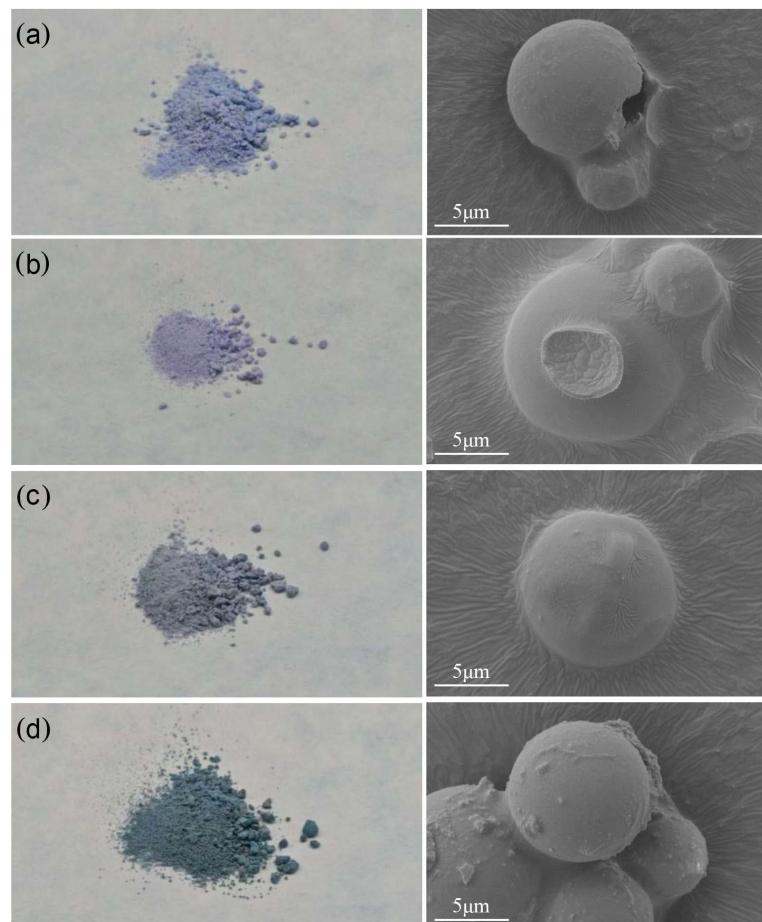


Figure 5. Cobalt blue-coated hollow glass microspheres after heat treatment at 900°C: (a) 4% cobalt blue; (b) 8% cobalt blue; (c) 12% cobalt blue; (d) 16% cobalt blue

图 5. 经 900℃热处理的钴蓝颜料包覆空心玻璃微球: (a) 4% 钴蓝; (b) 8% 钴蓝; (c) 12% 钴蓝; (d) 16% 钴蓝

图 6 展示了不同热处理条件下钴蓝包覆空心玻璃微球的断面形貌,对于未经热处理的样品,颜料以溶胶形式附着在微球表面,形成薄且致密的包覆层,在 SEM 图像中没有明显的显示。经过 700℃热处理后,溶胶脱水形成小颗粒或形成一定尺寸的团聚体,但颗粒之间并未烧结形成单一相,反而保留了一定的成分不均匀性,促使了 Co_3O_4 的形成。在 800℃热处理的样品中,已经无法观察到图 6(b)中呈现的小颗粒物质,而是出现了致密的涂层状形貌,表明这一温度已经能够使钴蓝颜料完成烧结。当热处理温度达到 900℃时,在球壳的内部观察到了明显的变形现象,说明微球在这一温度下已经发生了部分熔融,造成了一定程度的破坏。

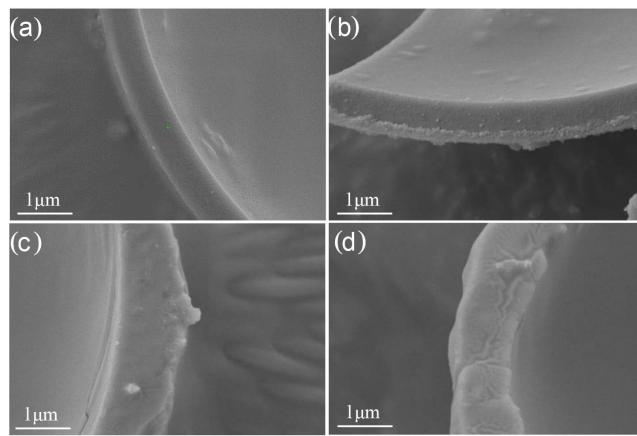


Figure 6. Cross-sectional morphology of cobalt blue-coated hollow glass microspheres: (a) Without heat treatment; (b) Heat treated at 700°C; (c) Heat treated at 800°C; (d) Heat treated at 900°C

图 6. 钴蓝包覆空心玻璃微球的断面形貌：(a) 未经热处理；(b) 700°C热处理；(c) 800°C热处理；(d) 900°C热处理

图 7 给出了上述样品的测色结果，结果表明，随着热处理温度的升高，样品的明度(L^*)和蓝度($-b^*$)都出现了显著的提升，这主要是由于低热处理温度下生成的 Co_3O_4 杂质提高了全可见光谱的吸收率，并在蓝光区(约 440 nm 处)产生了特征吸收峰[11]，这两个现象的叠加使得样品的明度和蓝度同时降低，甚至使样品呈现绿色调，这一现象也反映在了红度(a^*)的变化趋势中， Co_3O_4 含量较高的样品普遍呈现较低的 a^* 值，具有偏绿的色调，而在较为纯净的钴蓝样品(即经 900°C 热处理、颜料用量为 4% 和 8% 的样品)中，显示出了轻微的偏红。从机理上讲， CoAl_2O_4 中蓝色的呈现主要来源于 Co^{2+} 离子晶体场分裂引发的 ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ 跃迁，这一现象在黄绿光(约 600 nm 处)产生了一条可见光吸收带[12]。而对于 Co_3O_4 而言，由于晶体中同时存在 Co^{2+} 和 Co^{3+} 两种离子，离子间电荷跃迁变得更为普遍，这种高强度跃迁使得其可见光吸收率明显提高，两种主要的跃迁模式 $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow t_2(\text{Co}^{2+})$ 和 $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow e_g(\text{Co}^{3+})$ 分别引发了黄光区(约 520 nm)和蓝光区(约 440 nm)的吸收峰[13]，这使得样品颜色加深、色调偏绿。

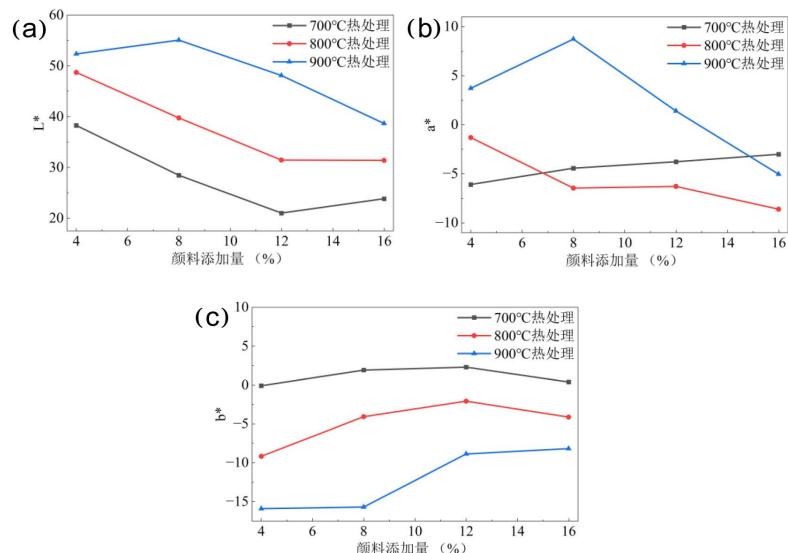


Figure 7. Color parameters of cobalt blue-coated hollow glass microspheres: (a) Lightness L^* ; (b) Redness a^* ; (c) yellowness b^*

图 7. 钴蓝颜料包覆空心玻璃微球的颜色：(a) 明度 L^* ；(b) 红度 a^* ；(c) 黄度 b^*

经不同温度热处理的钴蓝包覆空心玻璃微球的 FT-IR 光谱如图 8 所示, 使用颜料含量 16% 的样品进行测试。其中, 3500 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 附近的吸收峰来自于样品表面吸附水的 H-O 伸缩振动和 H-O-H 弯曲振动。 $1000\text{~}1300\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽带吸收和 470 cm^{-1} 处的吸收峰主要来源于微球基体的 Si-O-Si 基团, 分别对应不对称伸缩振动和弯曲振动[14], 790 cm^{-1} 处的峰对应 Si-O-Si 键的对称伸缩振动[15]。 660 cm^{-1} 、 540 cm^{-1} 和 500 cm^{-1} 附近的三个吸收峰为 CoAl_2O_4 颜料的特征峰, 分别对应其尖晶石结构中二、三价金属离子与氧离子之间的振动[12]。在经过 800°C 以上热处理的样品中, 950 cm^{-1} 附近出现了新的吸收峰, 其可以归因于 Co^{2+} 离子引入后诱导产生的 Si-O⁻基团的伸缩振动[16], 这一证据表明钴蓝颜料在空心玻璃微球表面沉积, 并产生了较强的相互作用。

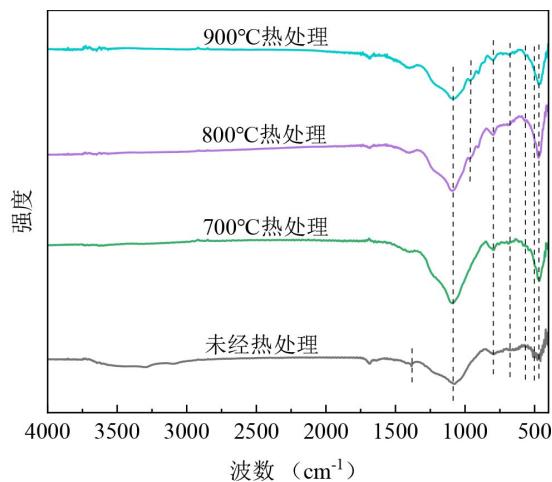


Figure 8. FT-IR spectra of cobalt blue-coated hollow glass microspheres
图 8. 钴蓝包覆空心玻璃微球的 FT-IR 光谱

4. 结论

本文研究了颜料用量和热处理温度对钴蓝颜料包覆空心玻璃微球的影响, 研究表明, 热处理条件对样品的颜色起到至关重要的作用。热处理温度不足 800°C 时, 溶胶颗粒之间无法烧结为一体, 使得 Co 元素富集处形成了 Co_3O_4 杂质, 样品呈现绿色调。而当热处理温度达到 900°C 时, 微球的熔融使得基体出现了一定程度的破坏。另一方面, 随着颜料用量的增加, 烧结更难以完全进行, 使得在同样热处理工艺下的样品更加偏绿, 这一问题有望通过延长热处理时间进行改善。因此, 为了合成色调纯净、着色性能强的钴蓝包覆空心玻璃微球, 应当在控制钴蓝颜料负载量低于 8% 的情况下, 于 800°C 热处理 2 h 以上。

参考文献

- [1] 王文娟, 崔佩璋, 李召瑞. 基于 K-mean 的车辆伪装涂料漆膜颜色选取算法[J]. 现代电子技术, 2023, 46(1): 54-58.
- [2] 王召阳. 阻燃型隔热 P-HGMs@ Al_2O_3 /M-S/WA 复合涂层的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2024.
- [3] 孙是昊. 钴蓝无颗粒陶瓷墨水的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2018.
- [4] 赵金朋. 钴蓝与钇铟锰蓝无机颜料的制备及呈色性能研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2017.
- [5] Yoneda, M., Gotoh, K., Nakanishi, M., Fujii, T. and Nomura, T. (2018) Influence of Aluminum Source on the Color Tone of Cobalt Blue Pigment. *Powder Technology*, 323, 574-580. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.021>
- [6] 邹发华. 纳米 $\text{CoAlO}_4@\text{SiO}_2$ 蓝色料的制备研究[D]: [硕士学位论文]. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, 2016.
- [7] 贺帆. 钴蓝颜料的合成、表面改性以及蓝色陶瓷墨水的初步配制[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2014.

-
- [8] Zayat, M. and Levy, D. (2000) Blue CoAl₂O₄ Particles Prepared by the Sol-Gel and Citrate-Gel Methods. *Chemistry of Materials*, **12**, 2763-2769. <https://doi.org/10.1021/cm001061z>
 - [9] Rahnamaeian, S., Nasiri, M., Talebi, R. and Khademolhoseini, S. (2015) Novel Sol-Gel Method for Synthesis of Cobalt Aluminate and Its Photocatalyst Application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26**, 8720-8725. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3548-4>
 - [10] Yu, F., Yang, J., Ma, J., Du, J. and Zhou, Y. (2009) Preparation of Nanosized CoAl₂O₄ Powders by Sol-Gel and Sol-Gel-Hydrothermal Methods. *Journal of Alloys and Compounds*, **468**, 443-446. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.018>
 - [11] Jiang, C., Baker, L.R., Lucas, J.M., Vura-Weis, J., Alivisatos, A.P. and Leone, S.R. (2014) Characterization of Photo-Induced Charge Transfer and Hot Carrier Relaxation Pathways in Spinel Cobalt Oxide (Co₃O₄). *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 22774-22784. <https://doi.org/10.1021/jp5071133>
 - [12] Duan, X., Pan, M., Yu, F. and Yuan, D. (2011) Synthesis, Structure and Optical Properties of CoAl₂O₄ Spinel Nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 1079-1083. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.199>
 - [13] Kim, K.J. and Park, Y.R. (2003) Optical Investigation of Charge-Transfer Transitions in Spinel Co₃O₄. *Solid State Communications*, **127**, 25-28. [https://doi.org/10.1016/s0038-1098\(03\)00373-9](https://doi.org/10.1016/s0038-1098(03)00373-9)
 - [14] Shao, G., Wu, X., Kong, Y., Cui, S., Shen, X., Jiao, C., et al. (2015) Thermal Shock Behavior and Infrared Radiation Property of Integrative Insulations Consisting of MoSi₂/Borosilicate Glass Coating and Fibrous ZrO₂ Ceramic Substrate. *Surface and Coatings Technology*, **270**, 154-163. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.008>
 - [15] Innocenzi, P. (2003) Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Silica-Based Films: A Spectra-Microstructure Overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **316**, 309-319. [https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(02\)01637-x](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(02)01637-x)
 - [16] Esposito, S., Turco, M., Ramis, G., Bagnasco, G., Pernice, P., Pagliuca, C., et al. (2007) Cobalt-Silicon Mixed Oxide Nanocomposites by Modified Sol-Gel Method. *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 3341-3350. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.09.032>