

水热制备中国紫 $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ 的条件探索及各条件产物分析研究

孙 凤^{1,2}, 严青青¹, 王 璐¹, 孙振飞¹

1. 西北大学文化遗产学院, 陕西 西安 710069

2. 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710069

摘 要 中国紫 $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ 是中国古代人工颜料硅酸铜钡的一种, 是中国古代科技史中独树一帜的文明成果, 代表了当时中国的科技水平和科技成就。水热合成法通过高温高压的水蒸气使那些在大气条件下不溶或难溶的物质溶解, 并且重结晶来进行无机合成与材料处理, 是近年来比较新兴的方法。参考前人研究, 采用水热合成法, 选择 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuO , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 按照目标产物化学计量比称取, 调控溶液 pH、合成温度和保温时间等影响因素, 制备出高纯度的中国紫。产物的物相与纯度使用 XRD 表征。实验结果表明, 当 $10 \leq \text{pH} \leq 12$ 时可生成纯度较高的中国紫, 160°C 时生成的中国紫纯度较 180°C 更高, 且随着水热时间的延长, 中国紫的纯度提高。考虑到绿色安全、能耗低、操作简便等因素, 最终得出水热制备中国紫的最佳制备条件是 pH 12, 温度为 160°C , 保温时间 48 h。中间产物 BaSi_2O_5 和 $\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}$ 的发现, 表明在硅酸铜钡晶体的生长过程中 Ba 与 Si 先与 O 以不同形式结合, Cu 最后参与构筑硅酸铜钡晶体。该工作提供了一种新方法用于合成纯净中国紫, 可用来做文物保护修复材料; 同时在中国紫的合成机理研究方面提供依据和线索, 对中国古代科技史研究具有促进作用。

关键词 中国紫; 水热制备; 条件探索; XRD; 中间产物

中图分类号: TQ622.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2284-04

引 言

中国紫 $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ 是中国古代人工颜料硅酸铜钡中的一种, 是中国古代科技史中独树一帜的文明成果, 代表了当时中国的科技水平和科技成就。1983年, 美国弗利尔艺术馆 FitzHugh 等在中国战国至汉代的陶器与青铜器彩绘颜料中分析出紫色硅酸铜钡^[1], 1992年将它命名为汉紫^[2], 即中国紫。而后又相继在甘肃、陕西^[3-4]、山东^[5-6]、河南^[7]等省份出土文物样品中发现了紫色硅酸铜钡, 引起学者的广泛关注。自此, 学术界对这种中国古代人工颜料的模拟制备掀起一阵热潮^[8-11]。更多倾向使用固态熔融法, 将钡源、铜源和硅源按照化学计量比进行目标产物的烧制, 但反应产物基本都是混合物。

水热合成法通过高温高压的水蒸气使那些在大气条件下不溶或难溶的物质溶解, 采用重结晶进行无机合成与材料处理。在水热反应的整个体系中, 各种离子充分混合均匀, 比较容易按照化学计量进行反应, 而且反应速率快, 晶粒能够按照自身的生长习性充分结晶, 另外还可以自行排出有害杂

质, 溶解在溶剂中, 生长出的结晶粉末纯度很高。

近年来随着水热合成技术的发展, 越来越多的科学家着眼于水热制备中国紫, 如陈岩等使用 $\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 CuO 与蒸馏水混合, 用 HCl 调节 pH 值为 11, 放入反应釜中, 加温至 250°C 反应 48 h, 冷却至室温后再加入 NH_4Cl , 在 60°C 下反应 24 h, 以去除反应产物中的杂质, 最后获得高纯度的中国紫^[12]。张超武等则是将水热合成法与固相烧结法结合起来, 称为共沉淀水热法, 首先向 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液中依次加入 NaNO_3 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 磁力搅拌使其充分反应后抽滤、干燥, 将所得粉末于 180°C 下反应 20 h 得到硅酸铜钡预聚体, 最后在 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 下烧结 5 h 制得中国紫颜料^[13]。两种方法都能制备出颜色鲜艳且纯度较高的中国紫, 但制备温度都相对较高, 且实验周期长, 操作复杂, 对实验设备要求较高。

本工作采用水热合成法, 选择原料 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuO , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 按照目标产物化学计量比, 调控溶液 pH 环境、合成温度和保温时间等影响因素, 制备高纯度的中国紫。实验中考虑绿色安全、能耗低、操作简便等因素, 旨在得出水热制备中国紫的最佳制备条件。产物的结果与纯度使

收稿日期: 2020-06-07, 修订日期: 2020-10-16

基金项目: 教育部人文社会科学研究青年基金项目(18YJCZH154), 陕西省社会科学基金项目(2020G013)资助

作者简介: 孙 凤, 女, 1986年生, 西北大学文化遗产学院讲师 e-mail: sunfeng@nwu.edu.cn

用 X-射线衍射(XRD)进行表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

分析天平(FA1004, 上海力辰仪器科技有限公司)、恒温磁力搅拌器(JB-2A, 上海仪电科学股份有限公司)、高温高压反应釜(YZHR, 上海岩征实验仪器有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9013A, 上海一恒科技仪器有限公司)。

氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR, 上海思域化工科技有限公司); 氧化铜(CuO , AR, 上海思域化工科技有限公司); 九水硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR, 上海思域化工科技有限公司); 盐酸(HCl , $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 去离子水。

1.2 中国紫 $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ 的水热制备

以最佳的水热合成条件为例, 具体步骤如下: 使用分析天平准确称取 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末 0.244 2 g(1 mmol)、 CuO 粉末 0.079 5 g(1 mmol)、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 粉末 0.568 0 g(2 mmol), 将所有粉末加入高温高压反应釜的聚四氟乙烯内胆中, 并加入 20 mL 的去离子水, 室温下磁力搅拌 30 min, 使反应物充分混合均匀, 此时混合物的 pH 12。取出磁子, 将内胆装入高温高压反应釜内, 放入烘箱, 在 160°C 的温度下反应 48 h, 关闭烘箱, 在烘箱内降温至 50°C 左右, 取出, 使用去离子水清洗产物, 在空气中自然干燥后收集产物, 得到颜色鲜艳、纯度高、结晶度高的中国紫粉末, 目标产物产率为 87%。

1.3 物相表征

采用日本理学 Smartlab 转靶型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, 仪器最大功率为 9 kW, 金属铜转靶, 标准 Z 样品台, 扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$, 步长 0.01, 管电压 40 kV, 管电流 150 mA。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 的影响

FitzHugh 曾对硅酸铜钡的酸碱稳定性进行过研究, 结果表明中国紫耐碱性强, 而另一种硅酸铜钡——中国蓝($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$)的耐酸性相对更强^[2], 这说明中国紫的制备对 pH 环境有一定的要求, 而且在化学反应中, 溶液的 pH 环境影响反应物的溶解度, 对晶体的生长速度具有很大的影响, 因此中国紫的制备首先需要确定适宜的溶液 pH 环境。为了减少实验变量对实验结果的影响, 依据前人研究成果, 初次反应温度设定为 180°C , 水热时间为 48 h, 滴加适量盐酸将溶液 pH 调节为 7, 8, 9, 10, 11 和 12。

图 1(a)中的 *a*, *b*, *c* 三条曲线是在 pH 7, 8 和 9 条件下生成产物的 XRD 图谱, 分析结果表明在这三种 pH 环境下没有中国紫晶体生成, 产物颜色呈灰黑色, 主要为 CuO 和 BaSi_2O_5 的混合物。图 1(b)中的 *d*, *e*, *f* 分别为溶液 pH 10, 11 和 12 条件下制备的中国紫样品的 XRD 图谱, 结果显示, 三个样品的衍射结果相似且与中国紫标准图谱对应得较好。三条曲线上存在少量杂峰, 经分析, 认为是未反应完全的原

料 CuO 以及以 BaCO_3 形式析出的钡源。然而, 无论是宏观表现的紫色产物, 还是 XRD 图谱与中国紫的对应程度, 基本可以确定 pH 10, 11 和 12 均可制出纯度较高的中国紫粉末。

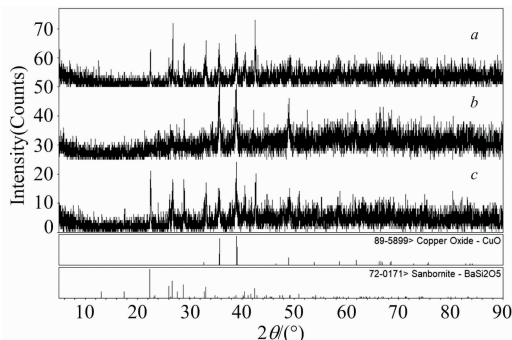


图 1(a) pH 7, 8, 9 条件下的样品 XRD 图谱

a: pH 7; *b*: pH 8; *c*: pH 9

Fig. 1(a) XRD patterns of samples at pH 7, 8, 9

a: pH 7; *b*: pH 8; *c*: pH 9

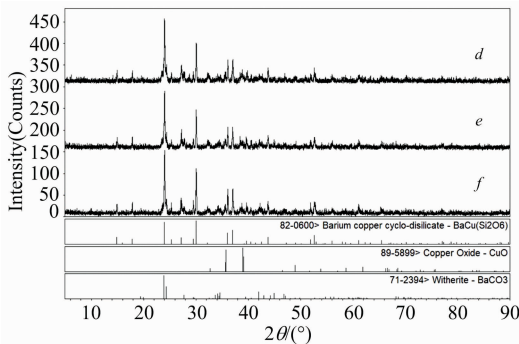


图 1(b) pH 10, 11, 12 条件下的样品 XRD 图谱

d: pH 10; *e*: pH 11; *f*: pH 12

Fig. 1(b) XRD patterns of samples at pH 10, 11, 12

d: pH 10; *e*: pH 11; *f*: pH 12

2.2 水热温度的影响

在溶液 pH 影响的结果讨论中可知 pH 10, 11 和 12 时均可生成纯度较高的中国紫, 但是从操作简易性及减小实验误差方面, 选择 pH 12, 即无需特别加酸调节 pH 更利于实验的操作, 因此在以水热温度为变量的实验中, 将溶液 pH 值设定为 12, 水热时间为 48 h, 水热温度为 120, 140, 160 和 180°C 。

图 2(a)中的 *a*, *b* 和图 2(b)中的 *c*, *d* 分别为水热温度为 120, 140, 160 和 180°C 条件下所得产物样品的 XRD 图谱。由 *a*, *b* 两条曲线可知, 水热温度为 120 和 140°C 的情况下, 产物主要为 CuO 和 $\text{Ba}_4\text{Si}_5\text{O}_{16}$, 没有中国紫晶体生成。由 *c*, *d* 两条曲线可知, 水热温度为 160 和 180°C 的情况下, 均可制备出较高纯度的中国紫, 仅有少量或极少量 CuO 杂峰。值得注意的是, 160°C 的结果较 180°C 显得更为纯净, 这一点从宏观照片中 also 得到印证, 见图 2[c(a,b)]。

2.3 水热时间的影响

结合溶液 pH 环境和水热温度的探讨结果, 将水热温度

设定为 160 °C，溶液 pH 为 12，水热时间分别为 12，24，48 和 72 h。

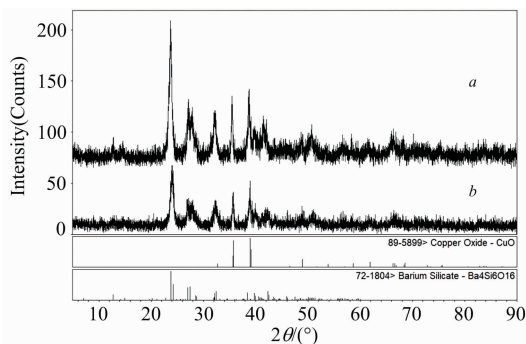


图 2(a) 水热温度为 120 和 140 °C 条件下的样品 XRD 图谱

a: 120 °C; b: 140 °C

Fig. 2(a) XRD patterns of samples at hydrothermal temperature of 120 and 140 °C

a: 120 °C; b: 140 °C

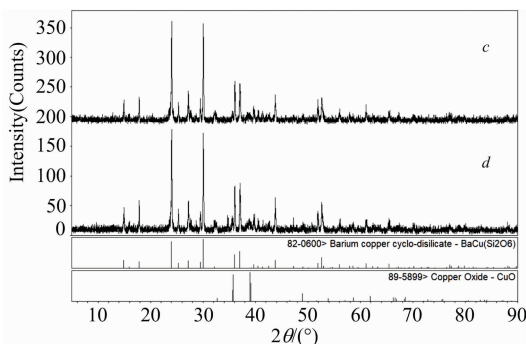


图 2(b) 水热温度为 160 和 180 °C 条件下的样品 XRD 图谱

c: 160 °C; d: 180 °C

Fig. 2(b) XRD patterns of samples at hydrothermal temperature of 160 and 180 °C

c: 160 °C; d: 180 °C

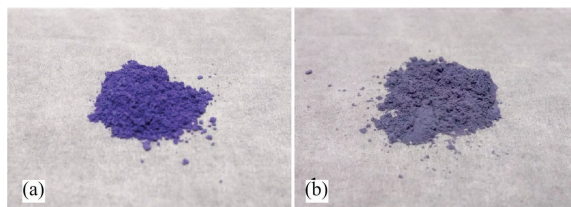


图 2(c) 中国紫样品

(a): 160 °C; (b): 180 °C

Fig. 2(c) Samples of Chinese purple

(a): 160 °C; (b): 180 °C

图 3 中 a, b, c 和 d 四条曲线分别为水热时间 12, 24, 48 和 72 h 生成产物的 XRD 图谱, 与标准图谱对比的结果表明四个水热时间条件下均可生成中国紫晶体, 且伴随极少量的 CuO 杂峰。24 h 及以上时间的 CuO 的半峰宽相近, 相较于 12 h 的半峰宽变窄。并且随着水热时间的延长, CuO 的衍射峰强度逐渐减弱, 说明水热制备中国紫时, 随着水热时间的

延长, 反应更加完全, 能够得到结晶度和纯度更高的中国紫。

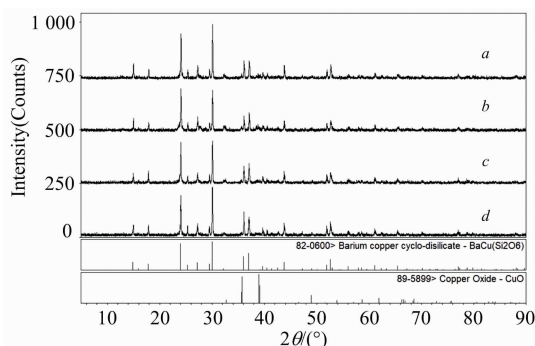


图 3 水热时间为 12, 24, 48 和 72 h 条件下的样品 XRD 图谱

a: 12 h; b: 24 h; c: 48 h; d: 72 h

Fig. 3 XRD patterns of samples with hydrothermal time of 12 and 24 hours

a: 12 h; b: 24 h; c: 48 h; d: 72 h

2.4 中间产物的启示

在上述实验结果中, 除了目标产物中国紫的顺利检出, 也有一些其他化合物的出现。例如, 出现最多的 CuO, 可能是未完全反应的原材料, 而按照中国紫 $BaCuSi_2O_6$ 化学计量比的投料, 必然还有没有反应的 Ba 源和 Si 源, 而 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 都是水溶性的, 应该是在清洗产物的过程中有效去除的。这也与反应时间越长, CuO 杂峰的信号越小相一致。说明反应时间越长, 各个原料更加按照目标分子中国紫的方向反应, 直至将原材料都反应完全, 得到纯净的中国紫产物。

中间产物 $BaSi_2O_5$ 和 $Ba_4Si_6O_{16}$ 的发现, 表明在硅酸铜钡晶体的生长过程中 Ba 与 Si 先通过 O 以不同形式结合, Cu 最后参与构筑硅酸铜钡晶体。这也可实验中看到, 在未生成紫色之前, 大多以灰黑色状态呈现, 随着反应的进行, 紫色逐渐加深, 分析认为中国紫 $BaCuSi_2O_6$ 的致色元素与 Cu 相关。

3 结论

利用水热合成技术制备中国紫颜料, 分析比较了不同溶液 pH 环境、水热温度及保温时间下的产物生成现象。结果表明以分析纯 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, CuO, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 粉末为原料, pH 12, 水热温度为 160 °C, 水热时间为 48 h 是制备高纯度中国紫颜料的最优条件, 可直接获得结晶良好、颜色鲜艳、粒径均匀、纯度高的中国紫颜料, 与前人的方法相比, 制备过程更加简单、安全、低能耗。另外, 中间产物 $BaSi_2O_5$ 和 $Ba_4Si_6O_{16}$ 的发现, 表明在中国紫的生长过程中 Ba 与 Si 先通过 O 以不同形式结合, Cu 最后参与构筑中国紫晶体。本研究一方面提供了一种新方法用于合成纯净中国紫, 可用来做文物保护修复材料; 另一方面在中国紫的合成机理研究方面提供依据和线索, 对中国古代科技史研究具有一定的促进作用。

References

- [1] Elisabeth W F, Lynda A Z. *Studies in Conservation*, 1983, 28(1): 15.
- [2] Elisabeth W F, Lynda A Z. *Studies in Conservation*, 1992, 37(3): 145.
- [3] FENG Jian, XIA Yin, Blaensdorf C, et al(冯 健, 夏 寅, 卡特琳娜·布莱恩斯多夫, 等). *Journal of Northwest University · Natural Science Edition(西北大学学报·自然科学版)*, 2012, 42(5): 771.
- [4] CHEN Bin, ZHAO Feng-yan, CHAI Yi, et al(陈 斌, 赵凤燕, 柴 怡, 等). *Relics and Museology(文博)*, 2014, (3): 74.
- [5] XIA Yin, WU Shuang-cheng, CUI Sheng-kuan, et al(夏 寅, 吴双成, 崔圣宽, 等). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2008, (2): 13.
- [6] ZHANG Zhi-guo, MA Qing-lin, Heize B(张治国, 马清林, 海内兹·贝克). *Cultural Relics(文物)*, 2010, (9): 87.
- [7] MA Qing-lin, ZHANG Zhi-guo, GAO Xi-sheng(马清林, 张治国, 高西省). *Cultural Relics(文物)*, 2008, (8): 83.
- [8] Brill R H, Tong S S C, Dohrenwend D. *The Corning Museum of Glass*. New York: The Corning Museum of Glass Press, 1991, 31.
- [9] Berke H, Wiedemann H G. *East Asian Science, Technology and Medicine*, 2000, 17: 94.
- [10] ZHANG Zhi-guo, MA Qing-lin, MEI Jian-jun, et al(张治国, 马清林, 梅建军, 等). *Journal of National Museum China(中国国家博物馆馆刊)*, 2012, (2): 128.
- [11] QIN Ying(秦 颖). Chinese Patent(中国专利): CN104098103A[P], 2014-10-15.
- [12] Chen Y, Yuan Z, Shouhua F. *Dyes and Pigments*, 2014, 105: 167.
- [13] ZHANG Chao-wu, ZHANG Nan, WANG Xia-yun, et al(张超武, 张 楠, 王夏云, 等). *Journal of Shaanxi University of Science & Technology(陕西科技大学学报)*, 2017, 35(4): 33.

Study on the Conditions of Hydrothermal Synthesis of Chinese Purple $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ and the Analysis of Its Products

SUN Feng^{1, 2}, YAN Qing-qing¹, WANG Lu¹, SUN Zhen-fei¹

1. School of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an 710069, China

2. Key Laboratory of Cultural Heritage Research and Conservation, Northwest University, Xi'an 710069, China

Abstract Chinese purple $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ is a kind of the ancient Chinese artificial pigment named barium copper silicate, representing a unique civilization achievement and a high level of science and technology in ancient China. Hydrothermal synthesis is a relatively new method in recent years to dissolve substances insoluble or sparingly insoluble under atmospheric conditions by means of high temperature and pressure water vapor, recrystallize them for inorganic synthesis and material treatment. Based on previous studies, this paper adopted the hydrothermal synthesis method, selected $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuO , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as raw materials, and weighed them according to the stoichiometric ratio of the target products, the influence factors such as the pH environment of the solution, the synthesis temperature and the holding time of the solution were adjusted to prepare high-purity Chinese purple. XRD characterized the phase and purity of the product. The experimental results showed that Chinese purple with higher purity could be produced at $10 \leq \text{pH} \leq 12$, and the purity of Chinese purple at 160°C was higher than that at 180°C , and the purity of Chinese purple increased with the extension of the hydrothermal time. It is concluded that the optimal preparation condition for the hydrothermal preparation of Chinese purple is that pH 12, the temperature reaches 160°C , and the holding time lasts for 48 h. In addition, the discovery of intermediates BaSi_2O_5 and $\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}$ demonstrates that Ba and Si first combined in different forms through O during the growth of barium copper silicate crystals, and Cu finally participated in the construction of barium copper silicate crystals. To sum up, this study provides a new method for the synthesis of pure Chinese purple, which can be used to protect and restore cultural relics. It can also provide a basis and clue for the synthesis mechanism of Chinese purple, which has a considerable role in promoting the research on the history of ancient Chinese science and technology.

Keywords Chinese purple; Hydrothermal synthesis; Exploration of conditions; X-ray diffractometer; Intermediate products

(Received Jun. 7, 2020; accepted Oct. 16, 2020)