

ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

И. В. Пищ, Е. В. Радион

Белорусский государственный технологический университет

Наиболее устойчивым красителем для керамических масс и глазурей является кобальт. Оксид кобальта способен придавать цвет, выступая как в качестве пигмента (находится в связанном кристаллическом состоянии), так и действуя по принципу ионной окраски. В этом случае окраска CoO , как и других оксидов, зависит от координационного числа (КЧ). Если CoO имеет КЧ, равное 6, то он в структурной сетке стекла будет модификатором и его цветовой тон будет фиолетовым. В случае, когда он является сеткообразователем, его КЧ равно 4 и он придает синий цвет.

Для пигментов, содержащих кобальт, КЧ определяется кристаллической решеткой, на основе которой синтезируется пигмент и в которую встраиваются ионы Co^{2+} . В расплавах глазурей происходит частичное растворение пигмента, что приводит к изменению его цвета и КЧ.

Цель данной работы — исследовать возможность получения пигментов перовскитоподобной структуры на основе системы $\text{CoO} - \text{ZrO}_2$ методом щелочного осаждения. Для синтеза пигментов были использованы 0,5 М растворы солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, осадителем служил 1 М раствор NaOH . Для синтеза некоторых образцов применен твердый ZrO_2 . Синтез и исследование пигментов проведены так же, как в предыдущих работах [1].

Кривые титрования (универсальный иономер ЭВ-74) растворов щелочью приведены на рис. 1. Их анализ позволяет заключить, что осаждаемые ионы

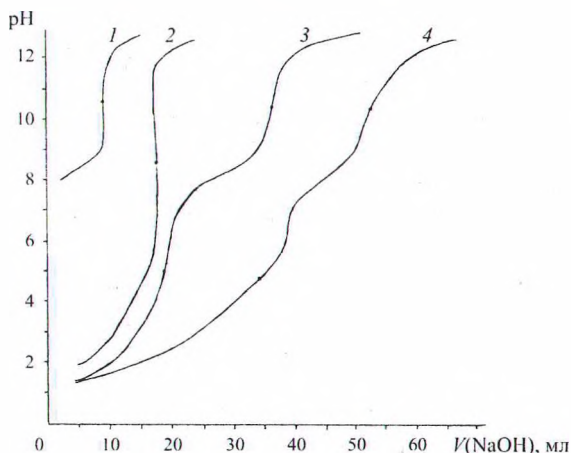


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования растворов 1 — кобальта(II); 2 — циркония(IV); 3 — кобальта(II) — циркония(IV) в соотношении 1 : 1; 4 — кобальта(II) — циркония(IV) в соотношении 1 : 2

$\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Zr}(\text{IV})$ до момента образования твердой фазы оказывают взаимное влияние на гидролитические свойства друг друга. Значение pH образования совместного осадка меньше, чем pH осаждения гидроксидов кобальта и циркония. На кривых титрования 3 и 4 должны наблюдаться два скачка, отвечающих последовательному осаждению гидроксидов $\text{Zr}(\text{IV})$ и $\text{Co}(\text{II})$, что и имеет место. Однако ход кривых дает основание полагать, что осадок не является механической смесью гидроксидов.

На ИК-спектрах (UR-20) полученных осадков (рис. 2) обнаружены полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям молекулярной воды и ОН-групп в области $2800 - 3700 \text{ см}^{-1}$, деформационным колебаниям молекул H_2O ($1617 - 1632 \text{ см}^{-1}$) и валентным колебаниям связи $\text{Me} - \text{O}$ ($400 - 700 \text{ см}^{-1}$)

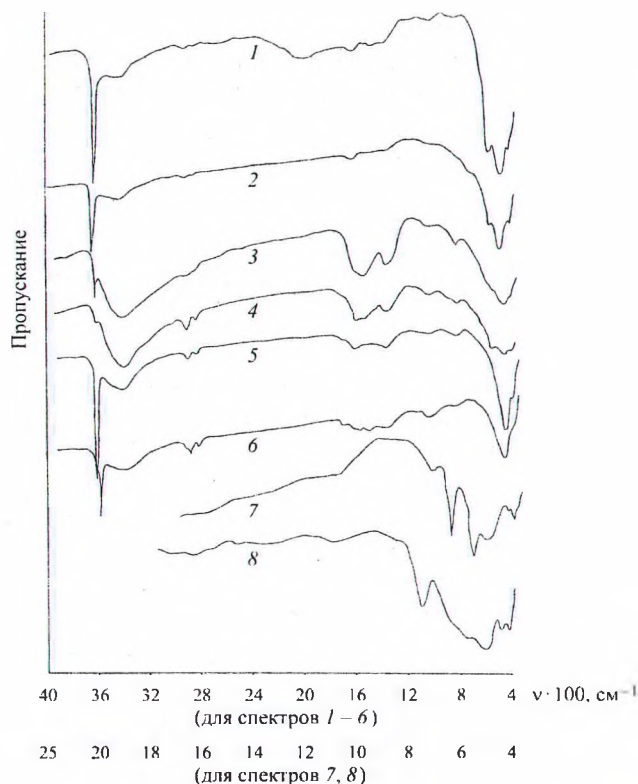


Рис. 2. ИК-спектры поглощения 1 — гидроксид кобальта; 2 — осадок $\text{Co} : \text{Zr} = 1 : 1$; 3 — осадок $\text{Co} : \text{Zr} = 1 : 2$, прямой порядок сливания; 4 — то же, обратный порядок сливания; 5 — осадок $\text{Co} : \text{Zr} = 4 : 1$, прямой порядок сливания; 6 — то же, обратный порядок сливания; 7 — прокаленный осадок $\text{Co} : \text{Zr} = 1 : 1$; 8 — прокаленный гидроксид циркония

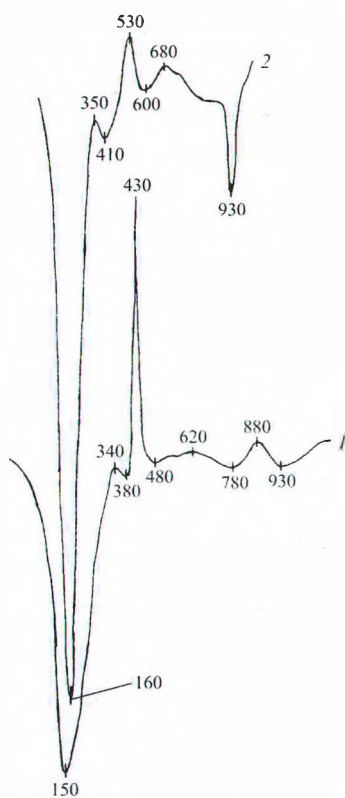


Рис. 3. Кривые ДТА
1 — гидроксид циркония; 2 — осадок Co : Zr = 1 : 1

[2]. Большая интенсивность этих полос указывает на значительное содержание неструктурной воды в осадках.

Полоса деформационных колебаний OH-групп в области $1047 - 1073 \text{ см}^{-1}$ [2] в спектрах осадков Co : Zr = 1 : 1 и Co : Zr = 1 : 2 (обратный порядок сливания) не обнаружена. Это дает основание полагать, что при щелочном осаждении образовались не гидроксидные осадки, а соли — цирконаты. В спектре осадка Co : Zr = 1 : 2 (прямое сливание) эта полоса проявляется при $1050 - 1073 \text{ см}^{-1}$, но интенсивность ее ничтожно мала, что свидетельствует о присутствии примесей гидроксидов. В спектрах осадков Co : Zr = 4 : 1, полученных прямым и обратным сливанием, эта полоса проявляется со средней интенсивностью при 1060 и $1023 - 1065 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, в таких системах, помимо цирконата кобальта, под действием щелочи происходит осаждение гидроксида кобальта, поскольку Co(II) взят в избытке.

В спектре Co(OH)_2 деформационные колебания OH-групп проявляются в виде слабой полосы средней интенсивности при 1035 см^{-1} . Наибольшие различия между спектром Co(OH)_2 и спектрами осадков Co(II)–Zr(IV) наблюдаются в области 2015 , $1495 - 1630$ и $745 - 1035 \text{ см}^{-1}$.

Спектры осадков с молярными соотношениями Co : Zr = 1 : 2 и 4 : 1, полученные при разном порядке сливания, сильно отличаются друг от друга и от спектра Co : Zr = 1 : 1. Причем наибольшие различия отмечаются в области валентных колебаний связи Me – O при $400 - 700 \text{ см}^{-1}$.

В случае избытка циркония значительно уменьшается (если осадок получен прямым сливанием) или почти исчезает (если обратным) характерная для спектра Co(OH)_2 узкая полоса при $3622 - 3627 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, эта полоса, сохраняющаяся и в спектре осадка Co : Zr = 1 : 1, в данном случае перекрывается очень широкой и интенсивной полосой валентных колебаний H_2O в гидроксиде циркония, который образовался за счет избытка Zr(IV) в системе.

Благодаря наличию второй фазы в этих спектрах появилась также широкая, интенсивная, двоякая полоса при $1382 - 1620 \text{ см}^{-1}$. В области $400 - 700 \text{ см}^{-1}$ характерная для Co(OH)_2 и CoZrO_3 полоса с тремя максимумами искажилась из-за наложения полос валентных колебаний связей Zr – O в гидроксиде циркония.

Если кобальт взят в четырехкратном избытке по отношению к цирконию, то в спектрах этих осадков, как и в спектре CoZrO_3 , отсутствуют характерные для Co(OH)_2 полосы при 2015 и 1495 см^{-1} . Однако в отличие от CoZrO_3 в указанных спектрах сохраняются полосы Co(OH)_2 при $912 - 920$ и $845 - 855 \text{ см}^{-1}$. Несколько искажены, но присутствуют интенсивные полосы в области колебаний связи Me – O при $442 - 500 \text{ см}^{-1}$, которые наблюдались в спектрах Co(OH)_2 и CoZrO_3 .

Таким образом, можно предполагать, что при нестехиометрическом молярном соотношении Co : Zr образуются CoZrO_3 и гидроксид того металла, который взят в избытке. Судя по тому, что спектры осадков Co : Zr = 4 : 1 не аддитивны спектрам Co(OH)_2 и CoZrO_3 , не исключено образование в этих системах и других фаз, например основных цирконатов кобальта. Кроме того, можно отметить, что порядок сливания растворов существенно влияет на состав осадков.

Были получены также ИК-спектры осадков гидроксида циркония и Co(II)–Zr(IV), прокаленных соответственно до температур 1000 и 1200°C (см. рис. 2, кривые 7 и 8). Все полосы в них находятся в области $420 - 1186 \text{ см}^{-1}$, причем наибольшей интенсивностью отличаются полосы колебания связи Me – O. С одной стороны, спектр Co(II)–Zr(IV) имеет более простой вид, чем спектр того же непрокаленного осадка, в связи с отсутствием полос поглощения молекул H_2O и OH-групп. С другой стороны, данные ИК-спектроскопического исследования подтверждают переход образца при прокаливании из аморфного состояния в кристаллическое, в результате чего спектр (см. рис. 2, кривая 8) в области колебаний связи Me – O имеет больше полос поглощения. При этом интенсивность таких полос выше, чем в случае непрокаленного осадка.

Сопоставляя частоты полос поглощения, можно отметить следующее. В ИК-спектре прокаленного осадка отсутствуют полосы поглощения ZrO_2 . Следовательно, образец не содержит индивидуального ZrO_2 . В этом спектре только одна полоса при 582 см^{-1} практически совпадает с одной из полос спектра Co(OH)_2 при 585 см^{-1} , что позволяет отнести ее к колебаниям связи Co – O. Следовательно, индивидуального CoO в образце тоже нет. На основании данных работы [3] по-

лосы при 427, 532, 582 см⁻¹ можно отнести к $\nu(\text{ZrO})$ -колебаниям. Полосы при 668 и 740 см⁻¹ не относятся к CoO и ZrO_2 и принадлежат, очевидно, колебаниям связей $\text{Co}-\text{O}-\text{Zr}$ в образовавшемся новом соединении. Поскольку у образца $\text{Co(II)}-\text{Zr(IV)}$ положение полос поглощения, отвечающих связям $\text{Co}-\text{O}$ и $\text{Zr}-\text{O}$, меняется значительно, это означает, что новая связь $\text{Co}-\text{O}-\text{Zr}$ стала доминирующей.

На термограмме гидроксида циркония (рис. 3) отмечаются эндоэффекты дегидратации и экзоэффект. До температуры 380°C практически вся вода удаляется, общие потери массы составляют 26%. На кривой ДТА зафиксирован экзоэффект, связанный с образованием кристаллического осадка моноклинной модификации, которая при температуре 880°C переходит в тетрагональную, что видно по экзоэффекту. Поскольку структура в осадке несколько ослаблена, полиморфные превращения происходят при более низкой температуре по сравнению с температурой исходного кристаллического ZrO_2 . Обратимый характер модификационных превращений приводит к сжатию, расширению и растрескиванию изделий из ZrO_2 . Введение CoO стабилизирует и упрочняет кристаллическую решетку благодаря образованию твердых растворов типа замещения, что должно предотвращать переход нестабильной высокотемпературной модификации ZrO_2 в моноклинную.

При соотношении в образце $\text{Co} : \text{Zr} = 1 : 1$ на кривой ДТА отмечаются потери 70% H_2O при температуре 160°C. Экзоэффект наблюдается при более высокой, чем в случае гидроксида циркония, температуре — 530°C. Величина его значительно меньше. Глубокий эндоэффект при температуре 930°C обусловлен образованием цирконата кобальта.

Для полученных пигментов в средней части спектра характерны широкие полосы поглощения. Формирование цветонесущей фазы завершается при температуре 1000°C, и она представлена $[\text{CoO}_4]$, более термодинамически устойчивым в стекловидной силикатной фазе, действующим по принципу ионной окраски. Доминирующая длина волны — 469 нм, цвет — ярко-синий. Цвет несколько изменяется в случае введения Na_2SiO_3 в состав, содержащий $\text{ZrO}_2 : \text{CoO}$ в соотношении 1 : 1. При этом незначительно возрастает количество $[\text{CoO}_6]$. В составах пигментов, содержащих SiO_2 , образуется Co_2SiO_4 орторомбической сингонии, в котором кобальт имеет преимущественно октаэдрическое окружение. Пигменты отличаются высокой яркостью и устойчивостью к растворяющему действию флюсов и глазурей.

Таким образом, температура синтеза пигментов, полученных методом осаждения, оказалась на 100–200°C ниже по сравнению с пигментами, синтезированными из порошков. При этом исключается предварительный тонкий помол, что позволит значительно снизить энергозатраты и исключить использование при помолу мелющих тел. Полученные пигменты более чистые и яркие и могут быть рекомендованы для окрашивания флюсов и глазурей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиц И. В., Радион Е. В. Получение пигментов методом осаждения // Стекло и керамика. — 1995. — № 4. — С. 20–21.
2. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966. — 220 с.
3. Синегрибова О. А. О характере связей в нерастворимых оксогидроксонитратах гафния и циркония // Координационная химия. — 1983. — Т. 9. — Вып. 10. — С. 1358–1361.

70-летие кафедры

технологии керамики, стекла и вяжущих веществ

Южно-Российского государственного технического университета (НПИ)

отмечается

с 29 сентября по 2 октября 1999 г.

Приглашаются ее выпускники

В эти дни на кафедре проводится юбилейная конференция

“Наука и технология силикатных материалов в условиях рыночной экономики”.

Адрес оргкомитета конференции:

346400, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, д. 132,

Южно-Российский государственный технический университет.

Кафедра технологии керамики, стекла и вяжущих веществ.

Контактный телефон:

(86352) 55-1-35 Манышева Елена Александровна