

УДК 621.357.7

**И. М. Жарский**, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ);  
**О. В. Опимах**, аспирант (БГТУ); **И. И. Курило**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);  
**Т. В. Галковский**, студент (БГТУ)

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ВАНАДАТОВ ЖЕЛЕЗА И ВИСМУТА

Предложена методика сольвотермического синтеза смешанных ванадатов железа и висмута. Определены физико-химические свойства полученных образцов: маслоемкость, pH водной вытяжки, размер частиц, плотность. Проведены электрохимические исследования ингибирующих свойств ванадатов по отношению к стальной подложке. Установлено, что полученные смешанные ванадаты железа и висмута могут быть использованы в лакокрасочной промышленности в качестве замены свинецсодержащих и хроматных пигментов.

The solvothermal method for the synthesis of mixed iron and bismuth vanadates was proposed. Physicochemical properties of the obtained samples: oil absorption, pH of the aqueous extract, particle size, density, – were determined. Electrochemical studies of the inhibitory properties of vanadates relative to the steel substrate were conducted. It is established that the received mixed iron and bismuth vanadates may be used in the paint industry as a replacement for lead-bearing and chromate pigments.

**Введение.** В настоящее время ортованадаты находят самое широкое применение в различных областях промышленности. Их используют как протраву при крашении тканей, для фиксации анилина на шелке, в качестве катализаторов (например, ванадат железа – компонент катализатора окисления спиртов в альдегиды), они входят в состав стекол и глазурей [1]. За счет своей низкой растворимости в воде и в щелочных растворах ортованадат висмута относится к нетоксичным желтым пигментам [2]. Данный пигмент является более дорогим продуктом, чем соединения свинца, однако ортованадат висмута имеет значительно более высокую красящую силу и намного более чистый оттенок [2].

Для снижения себестоимости и получения более широкой цветовой гаммы пигментов целесообразно в составе ортованадата висмута проводить полную или частичную замену висмута или ванадия на более дешевые компоненты.

Целью представленной работы было изучение возможности использования сольвотермического метода [3] для синтеза смешанных ортованадатов висмута и железа, пригодных для использования в качестве красящих пигментов, а также изучение ингибирующих свойств полученных образцов.

**Основная часть.** Морфологию и элементный состав синтезированных продуктов изучали методом EDX на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенный системой химического микрорентгеноспектрального анализа EDX JED-2201 с точностью до 0,5%.

Рентгенографическое исследование фазового состава (РФА) продуктов синтеза выполняли на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Полученные рентгенограммы обрабатывались с

помощью программы EVA, входящей в комплект программного обеспечения дифрактометра DiffractPlus. Фазовый состав определяли с использованием международной базы рентгенографических данных Powder Diffraction file.

Истинную плотность устанавливали пикнометрическим методом согласно ГОСТ 21119.5. Маслоемкость пигментов и pH 10%-ной водной суспензии определяли по стандартным методикам (ГОСТ 21119.8 и ГОСТ 21119.3 соответственно).

Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ на потенциостате ПАТ-Т 50-1. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. В качестве рабочего электрода использовали сталь марки 08кп (ГОСТ 8832). Видимая поверхность электрода составляла  $1,0 \text{ см}^2$ . При снятии потенциостатических поляризационных катодных кривых электрод выдерживался в ячейке 5 мин до установления стационарного потенциала, а затем при смещении потенциала в сторону отрицательных значений с шагом в 25 мВ через 1–2 мин фиксировалось значение тока. После этого ячейка отключалась и электрод выдерживался до установления стационарного потенциала. Таким же образом снималась анодная кривая. Измерения проводили при постоянном перемешивании суспензии пигмента.

Синтез смешанных ванадатов железа и висмута осуществляли сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов метаванадата натрия, сульфата железа (III) и нитрата висмута.

Таблица 1

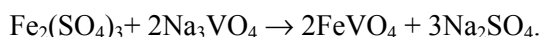
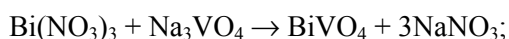
## Элементный состав образцов, полученных сольвотермическим способом и после термообработки

Образец	Элемент, мас. %			Мольное соотношение Bi : V : Fe
	Bi	V	Fe	
1 (до обжига)	67,39	18,56	–	0,87 : 1 : 0
1 (после обжига)	74,59	21,23	–	0,86 : 1 : 0
2 (до обжига)	43,28	19,78	15,23	0,53 : 1 : 0,70
2 (после обжига)	42,13	23,75	20,81	0,43 : 1 : 0,80
3 (до обжига)	62,02	19,15	7,82	0,79 : 1 : 0,37
3 (после обжига)	66,22	22,05	9,04	0,73 : 1 : 0,37
4 (до обжига)	23,45	26,97	31,38	0,21 : 1 : 1,06
4 (после обжига)	23,64	28,75	33,98	0,20 : 1 : 1,08
5 (до обжига)	–	28,77	48,41	0 : 1 : 1,53
5 (после обжига)	–	29,93	55,01	0 : 1 : 1,67

Для синтеза использовали реактивы  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марки «х. ч.». Нитрат висмута и сульфат железа предварительно растворяли в 1 н. растворе азотной кислоты, а затем раствор нитрата висмута приливали к раствору сульфата железа при мольном соотношении компонентов  $n(\text{Bi}) : n(\text{Fe})$  равном 1 : 0 (образец 1), 3 : 1 (образец 2), 1 : 1 (образец 3), 1 : 3 (образец 4), 0 : 1 (образец 5).

Метаванадат натрия предварительно растворяли в щелочи при мольном соотношении 1 : 3, при этом образуется ортованадат натрия [4].

Для синтеза ортованадатов висмута и железа при постоянном перемешивании к раствору ортованадата натрия добавляли растворы солей висмута и железа. При этом протекают процессы образования ортованадатов по реакциям:



Растворенное состояние исходных веществ обеспечивало равномерное распределение вещества по всему объему раствора, высокую степень его диспергирования и высокую скорость диффузии реагентов, а следовательно, и возможность протекания реакции с большой скоростью уже при комнатной температуре.

При добавлении незначительных количеств раствора висмута и железа к раствору ортованадата натрия образуется коллоидный раствор от светло-коричневого до темно-коричневого цвета в зависимости от мольного соотношения Bi к Fe. Первоначально образовавшиеся зародышевые кристаллы малы, так как частицы дисперсной фазы достаточно долго находятся во взвешенном состоянии. При добавлении новых порций осадителя продолжается выделение большого числа мельчайших зародышевых частиц. Выделение вещества из пересыщенного раствора идет преимущественно на поверхно-

сти этих зародышевых кристаллов. В результате образуется сравнительно крупнокристаллический осадок.

Для перевода декаванадат-ионов в менее конденсированную форму  $\text{VO}_4^{3-}$  повышали величину pH полученных растворов до 3,5 30%-ным раствором гидроксида натрия. В результате наблюдалось преобразование кристаллического осадка в рыхлую аморфную массу. Введение в полученную суспензию 1 н. раствора гидроксида натрия и повышение величины pH до 6 приводит к образованию дополнительной аморфной фазы, которая адсорбируется в виде рыхлого слоя на образовавшемся ранее плотном аморфном осадке. Для понижения степени полидисперсности осадка полученную суспензию кипятили в течение 3 ч. Установлено, что при увеличении содержания железа окраска образцов изменялась от желтого  $\text{BiVO}_4$  до темно-коричневого  $\text{FeVO}_4$ .

Методом EDX установлено, что мольное соотношение Bi : V (табл. 1) в составе синтезированного продукта (образец 1) составляет 0,9, что, возможно, свидетельствует о наличии в нем незначительных количеств примесей  $\text{V}_2\text{O}_5$ , мета- и поливанадатов висмута. При увеличении концентрации сульфата железа в растворе происходит накопление в основном продукте (образцы 2–5) примесных соединений железа.

Для того чтобы перевести рентгеноаморфную фазу в кристаллическую, образцы, полученные сольвотермическим способом, в дальнейшем были дополнительно прокалены в течение 10 мин при температуре 550°C.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), в пределах погрешности РФА, образец 1 является кристаллическим, о чем свидетельствует появление на рентгенограммах рефлексов основной фазы синтезированного ортованадата висмута [01-075-2481] модификации Clinobisvanite с тетрагональной сингонией [5]. Образец 1 имеет примесную фазу ортованадата висмута

модификации Dreyerite, количество которого незначительно. Образцы 2–5 являются рентгеноаморфными.

Последующая термообработка сопровождалась протеканием кристаллизационных процессов в порошках (рис. 2), о чем свидетельствует появление рефлексов (для образцов 2–4) основной фазы синтезированного ортованадата висмута [01-075-2481] модификации Clinobisvanite тетрагональной сингонией. После обжига данная примесь ортованадата висмута модификации Dreyerite в образце 1 исчезает и увеличивается содержание основной фазы. Образец 5 после обжига остается рентгеноаморфным, размытые рефлексы соответствуют либо ортованадату железа, либо  $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$  моноклинной сингонии.

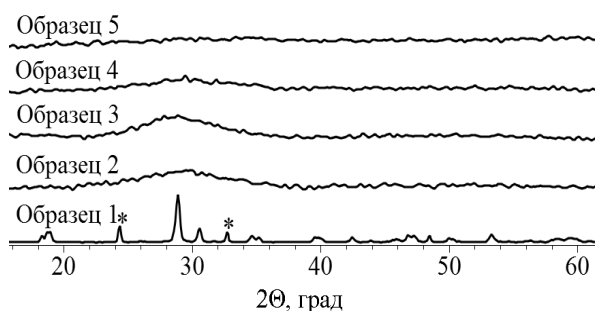


Рис. 1. Рентгенограммы исходных образцов

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии элементный состав образцов, полученных до и после термообработки, отличается незначительно (табл. 1).

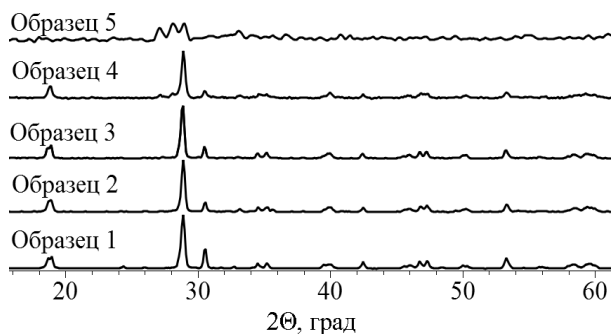


Рис. 2. Рентгенограммы образцов после термообработки

Анализ электронно-микроскопических исследований показал (рис. 3), что частицы синтезированного  $\text{BiVO}_4$  (образец 1) имеют размеры от 0,1 до 7,0 мкм, а преобладающий (56,91%) размер частиц – от 0,1 до 2,0 мкм. Образцы 2–5 до обжига представляли собой агрегаты неправильной формы с размерами: образец 2 – до 200 мкм; образец 3 – до 50 мкм; образец 4 – до 150 мкм; образец 5 – до 200 мкм.

После термообработки образец 2 представлял собой агрегаты до 20 мкм; 3 и 4 – мелкозернистые порошки с размером частиц до 2 мкм; 5 – мелкозернистый порошок с размером частиц до 5 мкм.

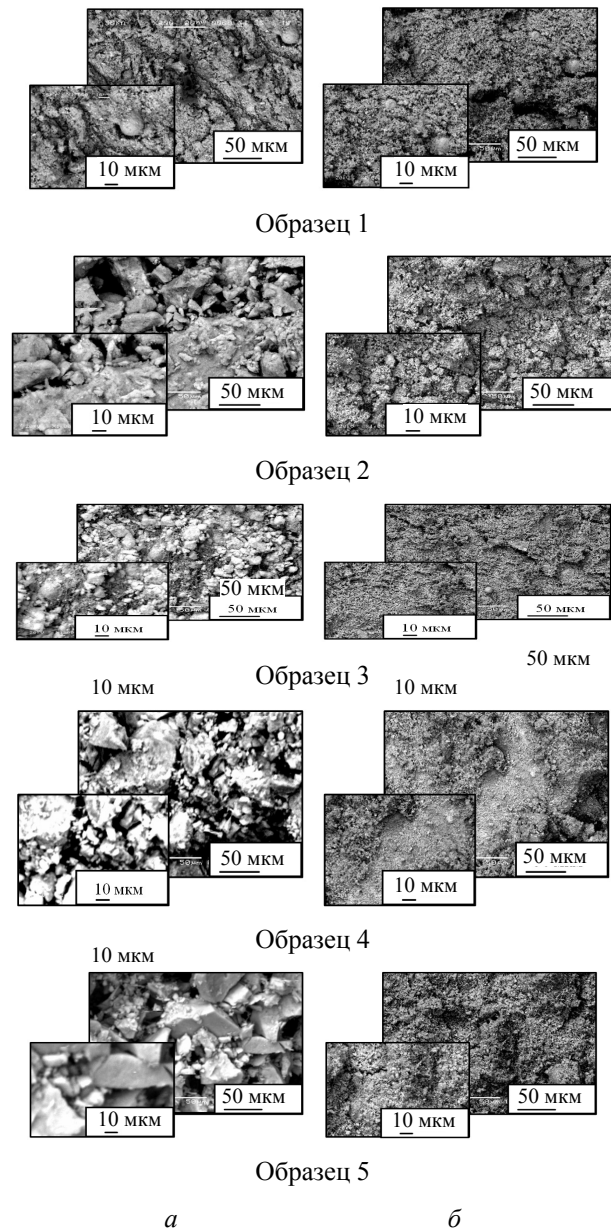


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение образцов, полученных сольвотермическим способом: исходных (а) и после термообработки (б)

В результате преобладающий размер частиц образцов 1–5 составляет до 10 мкм. Как правило, использование в лакокрасочной промышленности пигментов с такими малыми размерами частиц позволяет существенно улучшить показатели готовой продукции, такие как интенсивность, блеск, укрывистость [6].

Экспрессную оценку ингибирующих свойств синтезированных пигментов проводили путем снятия анодных потенциостатических кривых [7] на стали марки 08кп в 3%-ном растворе NaCl при температуре 20°C (рис. 4). Концентрация пигмента в суспензии составила 0,5 г/100 мл раствора.

Как видно из представленных данных (рис. 4, табл. 2), введение в раствор NaCl ортованадата висмута не приводит к существенному снижению токов коррозии стали. При увеличении степени замещения висмута на железо в составе синтезированных образцов наблюдается усиление их ингибирующих свойств, при этом токи коррозии монотонно уменьшаются и в суспензиях пигментов, полученных при полном замещении висмута на железо, достигают значений 0,020 мА/см<sup>2</sup>, что в 17 раз ниже, чем в растворе NaCl.

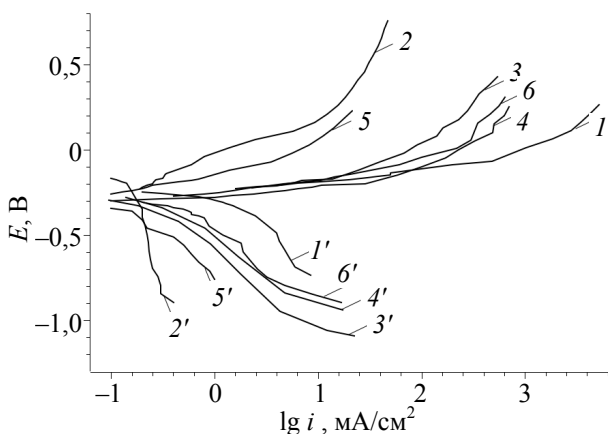


Рис. 4. Анодные (1, 2, 3, 4, 5, 6) и катодные (1', 2', 3', 4', 5', 6') поляризационные кривые в NaCl (3%) без ингибитора (кривые 6 и 6') и в суспензии образцов (1–5), полученных после обжига (кривые 1–5 и 1'–5')

Таблица 2

**Плотность тока коррозии  $i_{кор}$  для раствора NaCl (3%) без ингибитора и в суспензии образцов**

Номер образца	pH суспензии	$i_{кор}$ , мА/см <sup>2</sup>
3% NaCl	6,75	0,339
1	6,39	0,316
2	6,49	0,112
3	7,11	0,076
4	6,47	0,057
5	6,36	0,020

Изучение физико-химических свойств синтезированных пигментов показало, что значение pH

их водных суспензий составляет 6,4–7,1 (табл. 2), что обеспечивает устойчивость стальной подложки, находящейся в контакте с пигментом.

Маслоемкость полученных образцов сравнима с маслоемкостью высокоосновных хроматов цинка (30 г/100 г пигмента), что определяет относительно невысокую стоимость лакокрасочного материала на их основе.

Истинная плотность синтезированных образцов, установленная пикнометрическим методом, составляет 6,0–7,5 г/см<sup>3</sup>, что сравнимо с оранжевым хроматом свинца PbCrO<sub>4</sub> · PbO [8].

**Заключение.** Проведенные исследования позволили предложить методику сольвотермического синтеза смешанных ортованадатов висмута и железа с использованием в качестве прекурсоров водных растворов солей. В результате получены порошки от желтого до темно-коричневого цвета с размерно-морфологическими характеристиками, физико-химическими и ингибирующими свойствами, которые отвечают требованиям, предъявляемым к пигментам, применяемым в лакокрасочной промышленности.

### Литература

1. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 1 / под ред. А. М. Прохорова [и др.]. М.: Советская энцикл., 1988. 671 с.
2. Smith H. M. High Performance Pigments. Wiley-VCH Verlag-GmbH. 2002. 391 с.
3. Жарский И. М., Курило И. И., Осирко О. В. Сольвотермический синтез ортованаата висмута и исследование его свойств как пигмента для лакокрасочной промышленности // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 16–18.
4. Химическая энциклопедия. В 5 т. / И. Л. Кнулянец [и др.]. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 671.
5. Фотиев А. А., Слободин Б. В., Ходос М. Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 182 с.
6. Индейкин Е. А. Влияние дисперсности на оптическую эффективность хроматических пигментов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2000. № 10/11. С. 48–54.
7. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 171 с.
8. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. С. 266, 287.

Поступила 03.03.2014