

## ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

И. В. Пищ, Е. В. Радион

Белорусский государственный технологический университет

Цель настоящей работы — исследование возможности получения керамических пигментов перовскитоподобной структуры на основе системы  $\text{NiO} - \text{TiO}_2$  методом осаждения из водных растворов солей. Синтез и исследование пигментов проведены так же, как в работах [1, 2].

Для никеля характерна степень окисления  $2+$  и координационные числа 4 и 6, поэтому его комплексы имеют тетра- и октаэдрическую пространственные конфигурации. В зависимости от природы комплекса изменяется окраска, вызываемая никелем. Под влиянием лигандов происходят деформация комплексов, искажение их структуры, что обуславливает изменение положения полос поглощения.

Окраска соединений никеля (II) в водных растворах может изменяться от фиолетово-голубой, зеленой, желто-зеленой к коричневой [3]. В отличие от водных растворов цвет керамических пигментов, содержащих  $\text{Ni}^{2+}$ , зависит еще и от структуры кристаллической решетки, на основе которой проводится синтез пигментов. Так, если при синтезе пигментов гранатового типа, например гроссуляра  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ , ввести  $\text{Ni}^{2+}$  взамен  $\text{Ca}^{2+}$ , то пигменты имеют зеленый цвет [4], который характерен для  $\text{Ni}^{2+}$  с координационным числом 6. Если координационное число  $\text{Ni}^{2+}$  равно 4, то окраска пигментов голубая.

Для получения стабильной окраски необходимо, чтобы заряды и ионные радиусы никеля и замещаемого элемента были близки. Подобно тому, как ионы  $\text{Ni}^{2+}$  могут замещать ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в гроссуляре, они могут замещать их и в перовските. При этом будет наблюдаться искажение кристаллической решетки перовскита, поскольку ионные радиусы (по Гольдшмидту)  $\text{Ni}^{2+}$  (0,78 Å),  $\text{Ca}^{2+}$  (1,06 Å) и  $\text{Ti}^{4+}$  (0,64 Å) различны. Следовательно, получатся пигменты перовскитоподобной структуры. Цвет таких пигментов будет обуславливать не только  $\text{Ni}^{2+}$ , но и  $\text{Ti}^{4+}$ , который находится в центре куба и окружен шестью атомами кислорода [5]. Для  $\text{TiO}_2$  характерны три формы: рутил, анатаз и брукит. Все они построены из октаэдрических групп атомов, но характер сочленения октаэдров различный.

С целью расширения палитры керамических пигментов перовскитоподобной структуры проведен их синтез путем совместного осаждения из растворов малорастворимых веществ, после термообработки которых были получены пигменты. В качестве исходных веществ использованы следующие реактивы:  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Осаждение проводили 1 М раствором

$\text{NaOH}$  и раствором  $\text{NH}_3$  (1 : 1) из водных растворов солей с концентрацией 0,5 моль/л. Для синтеза некоторых образцов в раствор  $\text{NiSO}_4$  вводили кристаллический  $\text{TiO}_2$ , а затем осуществляли гетерогенное осаждение. Осадитель вводили в систему до достижения значения pH, соответствующего полному осаждению ионов, что определяли по положению точки эквивалентности на кривых pH-метрического титрования (универсальный иономер ЭВ-74).

Осаждение гидроксида  $\text{Ni}(\text{II})$  завершается при  $\text{pH} = 10,6$  (рис. 1, кривая 1). Гидроксид  $\text{Ti}(\text{IV})$  начинает осаждаться в сильноокислой среде при  $\text{pH} \sim 1$ . В этом случае точка эквивалентности при  $\text{pH} = 6,9$  (кривая 2) указывает на окончание процесса нейтрализации серной кислоты, которую вводили в исходный раствор соли для подавления гидролиза. Кривая титрования 3 раствора  $\text{Ni}(\text{II}) - \text{Ti}(\text{IV})$  отличается от кривых титрования индивидуальных солей. На ней наблюдается один скачок с точкой эквивалентности при  $\text{pH} = 5,6$ . При отсутствии химического взаимодействия между  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Ti}(\text{IV})$  на кривой титрования вследствие значительной разницы в растворимости  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ( $\text{IP} = 2,0 \cdot 10^{-15}$ ) и  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  ( $\text{IP} = 6,3 \cdot 10^{-52}$ ) [6] должны были проявиться два четко выраженных скачка, соответствующих последовательному осаждению гидроксидов. Следовательно,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Ti}(\text{IV})$  при щелочном осаждении реагируют друг с другом, однако ход кривой не является типичным для образования смешанного гидроксида. Вероятно, возникает соединение типа титаната никеля  $\text{NiTiO}_3$ . В случае гетерогенного осаж-

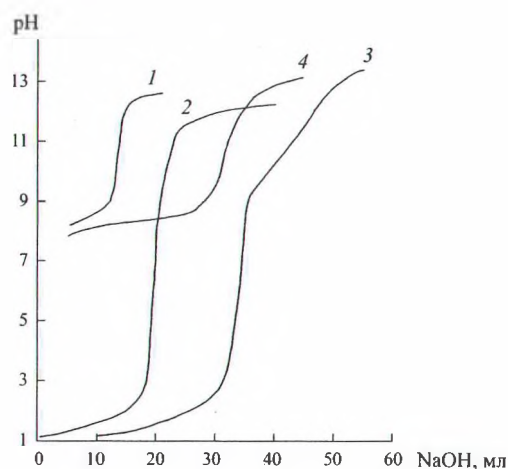


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования растворов щелочью 1 —  $\text{NiSO}_4$ ; 2 —  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ; 3 —  $\text{NiSO}_4 + \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ; 4 —  $\text{NiSO}_4 + \text{TiO}_2$

| Образец | Состав   | Температура, °С | Максимумы поглощения, см <sup>-1</sup> |
|---------|--|-----------------|--|
| 1       | NiO  | 1000            | 840, 850, 980, 1620                    |
| 2       | NiO · TiO <sub>2</sub> (гетерогенное осаждение)      | 1000            | 480, 1085                              |
| 3       | NiO · TiO <sub>2</sub> (гетерогенное осаждение)      | 1200            | 464, 536, 896, 1085                    |
| 4       | NiO · TiO <sub>2</sub> (осаждение из раствора солей) | 1200            | 480, 1090, 1140, 1170                  |
| 5       | TiO <sub>2</sub> (рутил) [8]                         | —               | 420, 520, 610, 660, 1600               |

дения кривая титрования 4 аналогична кривой 1, что не позволяет говорить о возможном взаимодействии компонентов в процессе осаждения.

Полученные осадки были исследованы методом ИК-спектроскопии ("Specord-75IR") до и после термообработки (см. таблицу и рис. 2). На всех спектрах воздушно-сухих образцов присутствуют полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям молекулярной воды и гидроксогрупп (2800 – 3700 см<sup>-1</sup>), деформационным колебаниям молекул H<sub>2</sub>O (1617 – 1632 см<sup>-1</sup>) и валентным колебаниям связи Me – O (400 – 700 см<sup>-1</sup>) [7]. Большая интенсивность этих полос указывает на значительное содержание неструктурной воды в осадках, высушенных при комнатной температуре.

В спектре NiO · nH<sub>2</sub>O деформационные колебания OH<sup>-</sup>-группы проявляются в виде сдвоенной полосы средней интенсивности (1035 – 1085 см<sup>-1</sup>), в спектре TiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O — в виде полосы при 1032 см<sup>-1</sup> [7]. В спектре осадка эта полоса не обнаружена, что свидетельствует о возможном образовании соли NiTiO<sub>3</sub>, а не гидроксида, и хорошо согласуется с данными рН-метрического титрования. Кроме того, этот осадок имеет более простой спектр, чем NiO · nH<sub>2</sub>O, — в нем отсутствует узкая интенсивная полоса валентных колебаний воды при 3637 см<sup>-1</sup> и значительно уменьшается число полос поглощения, свойственных NiO · nH<sub>2</sub>O в области 400 – 1700 см<sup>-1</sup>. Спектр не аддитивен спектрам индивидуальных гидроксидов. Следовательно, в процессе щелочного осаждения образовалось новое химическое соединение, не содержащее OH<sup>-</sup>-групп, — титанат никеля NiTiO<sub>3</sub>.

После прокаливания осадка с соотношением Ni : Ti = 1 : 1 при температуре 1200 °С (см. таблицу) все полосы поглощения в его спектре находятся в области 427 – 1186 см<sup>-1</sup>, причем наибольшей интенсивностью обладают те, которые занимают область колебаний связи Me – O (400 – 700 см<sup>-1</sup>). С одной стороны, этот спектр имеет более простой вид, чем спектр того же осадка до прокаливании, вследствие отсутствия полос поглощения молекул воды и OH<sup>-</sup>-групп. С другой стороны, в области колебаний связи Me – O спектр имеет больше полос поглощения, чем спектр непрокаленного образца, что указывает на переход образца из аморфного состояния в кристаллическое.

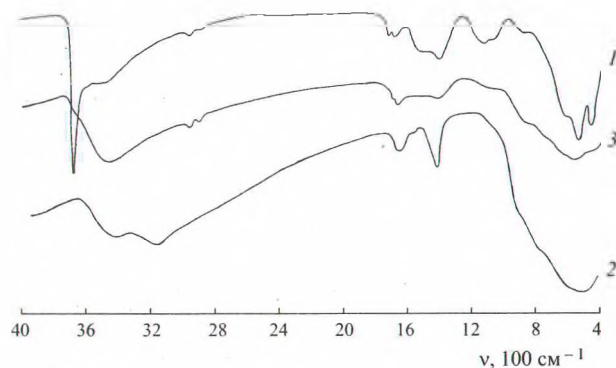


Рис. 2. ИК-спектры воздушно-сухих образцов 1 — NiO · nH<sub>2</sub>O; 2 — TiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O; 3 — осадок, полученный из раствора Ni(II) – Ti(IV) при молярном соотношении Ni : Ti = 1 : 1

Кроме того, интенсивность этих полос выше, чем в случае непрокаленного осадка.

В спектре прокаленного осадка можно выделить полосы большой интенсивности при 464 и 536 см<sup>-1</sup>, средней — при 896 и 1086 см<sup>-1</sup>. В спектре того же осадка до прокаливании (см. рис. 2, кривая 3) фиксируются три полосы малой интенсивности при 552, 640 и 847 см<sup>-1</sup>. Полное различие наблюдаемых в этих спектрах полос свидетельствует о существенном изменении характера связей в осадке при прокаливании.

В спектре NiO · nH<sub>2</sub>O отмечены полосы большой интенсивности при 443, 460, 532 см<sup>-1</sup>, средней — при 600, 1110, 1147 см<sup>-1</sup> и малой — при 1035, 1085 см<sup>-1</sup>. Сопоставляя частоты спектров NiO · nH<sub>2</sub>O и прокаленного осадка, можно отнести три полосы поглощения в спектре последнего к колебаниям связи Ni – O (464, 536 и 1086 см<sup>-1</sup>). Чему соответствует полоса при 896 см<sup>-1</sup>, которая не наблюдалась в спектре NiO · nH<sub>2</sub>O, не выяснено.

Указанием на то, что Ni(II) и Ti(IV) химически связаны, может служить изменение интенсивности полос колебания связи Ni – O при 460 – 464 и 532 – 536 см<sup>-1</sup> относительно друг друга: в спектре NiO · nH<sub>2</sub>O интенсивность второй выше, чем первой, а в спектре прокаленного осадка — наоборот. Кроме того, в спектре этого осадка отсутствует интенсивная полоса колебания связи Ni – O при 443 см<sup>-1</sup>, которая есть в спектре NiO · nH<sub>2</sub>O. Поскольку в случае осадка положение полос поглощения, отвечающих связи Ni – O, меняется значительно, это означает, что новая связь Ni – O – Ti стала доминирующей.

Положение полос поглощения в ИК-спектрах прокаленных образцов представлено в таблице. В спектрах всех образцов NiO · TiO<sub>2</sub> отсутствуют максимумы поглощения рутила [8]. Спектр NiO, полученного из NiO · nH<sub>2</sub>O прокаливанием при температуре 1000 °С (образец 1), имеет набор интенсивных полос поглощения в области 800 – 1700 см<sup>-1</sup>, т. е. после термообработки происходит смещение длинноволновых полос поглощения в высокочастотную область по сравнению с исходным образцом. Образец 2, полученный после

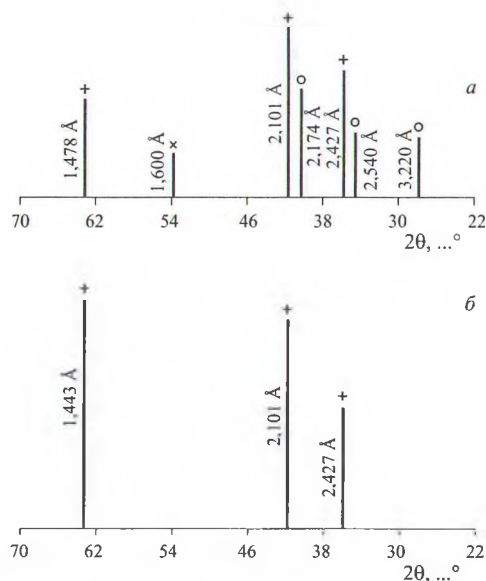


Рис. 3. Штрихрентгенограммы образцов  $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ , полученных по порошковой технологии (а) и при термообработке совместно осажденных гидроксидов (б)

+ —  $\text{NiTiO}_3$ ; × —  $\text{NiO}$ ; ○ —  $\text{TiO}_2$

прокаливания при температуре  $1000^\circ\text{C}$  гидроксида никеля, осажденного в присутствии твердого  $\text{TiO}_2$ , имеет очень простой ИК-спектр, состоящий из двух полос при  $480$  и  $1085\text{ см}^{-1}$ . Поскольку в спектре  $\text{NiO}$  (образец 1) таких полос нет и число полос в его спектре меньше, чем в случае каждого из индивидуальных оксидов, можно предположить образование нового соединения — титаната никеля.

Увеличение температуры термообработки образца 3 до  $1200^\circ\text{C}$  приводит к изменению вида спектра: появляются полосы большой интенсивности при  $464$  и  $536\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к колебаниям связи  $\text{Ni}-\text{O}$ , и полоса средней интенсивности при  $896\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения при  $1085\text{ см}^{-1}$  не претерпевает изменений. Следовательно, по мере увеличения температуры от  $1000$  до  $1200^\circ\text{C}$  характер связей  $\text{Me}-\text{O}$  в образце существенно меняется, поскольку все изменения в спектрах наблюдаются в области колебаний данных связей. Это подтверждает устойчивость  $\text{NiTiO}_3$  до указанной температуры.

Образец 4, синтезированный при той же температуре из совместно осажденных гидроксидов, не имеет полос поглощения  $536$  и  $896\text{ см}^{-1}$ , но в его спектре присутствуют размытые широкие полосы  $1140$  и  $1170\text{ см}^{-1}$ , не разделенные с полосой  $1090\text{ см}^{-1}$ , очевидно, из-за остаточной аморфности образца.

Результаты проведенных ИК-спектроскопических исследований свидетельствуют о том, что при совместном осаждении гидроксидов двух металлов или при осаждении гидроксида никеля в присутствии  $\text{TiO}_2$  образуется новое химическое соединение, которое при последующей термообработке переходит из аморфного состояния в кристаллическое и представляет собой титанат никеля.

Образцы, полученные после термообработки синтезированных осадков в течение 1 ч при температуре  $1200^\circ\text{C}$ , исследовали методом РФА (ДРОН-2 с УРС-504, ионизационная регистрация рассеянных лучей). Расшифровку проводили с помощью рентгенометрической картотеки ASTM. С целью сопоставления аналогичные образцы были синтезированы также по традиционной порошковой технологии. Полученные данные (рис. 3) указывают на то, что при температуре  $1200^\circ\text{C}$  реакция образования  $\text{NiTiO}_3$  из химически осажденных смесей протекает интенсивнее: на штрихрентгенограмме отмечены рефлексы, принадлежащие только  $\text{NiTiO}_3$  со структурой перовскита. В случае синтеза титаната никеля из оксидов на штрихрентгенограмме фиксируются, кроме того, рефлексы обеих фаз, на основе которых проводили высокотемпературный синтез.

Таким образом, подтверждено появление  $\text{NiTiO}_3$  со структурой перовскита и установлено, что из химически осажденных смесей при более низких температурах по сравнению с порошками образуется стабилизированный титанат никеля с устойчивой кристаллической решеткой. Цвет пигментов, полученных на основе этого соединения, — желтый. Пигменты можно использовать в количестве  $3-5\%$  для окрашивания глазурных покрытий керамических плиток.

Предлагаемая технология совместного гидроксидного осаждения солей никеля (II) и титана (IV) или гетерогенного осаждения гидроксида никеля (II) в присутствии твердого  $\text{TiO}_2$  с последующей промывкой, сушкой, обжигом и помолом имеет ряд преимуществ по сравнению с принятой порошковой технологией производства пигментов, поскольку исключаются очень энергоемкие процессы помола исходных компонентов, сушки суспензии. Чистота синтезированных пигментов более высокая вследствие исключения намола, при этом снижается температура термообработки. Предлагаемый способ можно рекомендовать для получения пигментов с высокими хромофорными характеристиками.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиц И. В., Радион Е. В. Синтез пигментов на основе перовскита // Стекло и керамика. — 1998. — № 9. — С. 23–24.
2. Пиц И. В., Радион Е. В. Особенности осаждения и образования пигментов в системе титан – никель – цинк // Стекло и керамика. — 1998. — № 10. — С. 17–19.
3. Бальхоузен К. Введение в химию переходных металлов. — М.: Мир, 1964. — 327 с.
4. Туманов С. Г., Петров Ю. Ф. Новые пигменты гранатового типа для подглазурных красок, легкоплавких глазурей // Неорганические стекловидные покрытия и материалы. — Рига: Зинатне, 1964.
5. Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. — М.: Мир, 1967. — 109 с.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966. — 220 с.
8. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967.