

УДК 621.357.7

И. М. Жарский, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ);**И. И. Курило**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **О. В. Оскирко**, аспирант (БГТУ)**СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРТОВАНАДАТА ВИСМУТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ КАК ПИГМЕНТА ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Предложена методика сольвотермического синтеза ортованадата висмута. Определены физико-химические свойства полученного образца: маслосмекость I и II рода, pH водной вытяжки, размер частиц, плотность. Проведены электрохимические исследования его ингибирующих свойств по отношению к стальной подложке. Установлено, что полученный ортованадат висмута может быть использован в лакокрасочной промышленности в качестве замены свинецсодержащих и хроматных пигментов желтого цвета.

The orthovanadate bismuth was synthesized by solvothermal method. Physicochemical properties (oil-absorption power of I and II type, pH of the aqueous extract, the particle size and density) of the obtained pigment were determined. Corrosion stability of the synthesized pigment was studied by electrochemical method. The chemical compound is characterized by low solubility and can be used as a replacement for yellow lead-bearing and chromate pigments.

Введение. В связи с современными экологическими требованиями приоритетным направлением разработки пигментов для лакокрасочной промышленности является производство нетоксичных антикоррозионных пигментов, способных заменить свинецсодержащие и хроматные пигменты.

В нашей стране в качестве желтых пигментов используют пигменты на основе оксидов, хроматов, сульфатов и молибдатов свинца. Альтернативой этим пигментам может служить ортованадат висмута. Несмотря на то, что это соединение является более дорогим продуктом, чем соединения свинца, ортованадат висмута имеет значительно более высокую красящую силу и намного более чистый оттенок [1].

Основными характеристиками пигментов являются цвет, укрывистость, интенсивность окраски, форма и размер частиц, смачиваемость, маслосмекость, устойчивость к атмосферным воздействиям, свету, теплу, химическая стойкость [1]. Свойства пигментов в основном определяются условиями их синтеза. Безводные ванадаты многих металлов, как правило, получают спеканием их оксидов, карбонатов или нитратов с V_2O_5 или NH_4VO_3 , что ограничивает возможности управления процессом синтеза, требует высоких энергетических затрат, приводит к образованию побочных токсичных газообразных продуктов.

Для синтеза ортованадата висмута перспективным является применение сольвотермического метода с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов [2]. Данный метод позволяет управлять свойствами получаемой дисперсной фазы за счет варьирования условий синтеза (природы, концентрации реагирующих веществ и растворителя, pH рас-

твора, температуры, стадийности проведения процесса и т. д.), прост и доступен в реализации, дает возможность проводить процесс при атмосферном давлении и достаточно низких (не более $100^\circ C$) температурах, не требует специального оборудования.

Целью представленной работы было изучение возможности использования сольвотермического метода для синтеза ортованадата висмута, пригодного для применения в качестве антикоррозионного пигмента в лакокрасочной промышленности, а также изучение его физико-химических свойств.

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

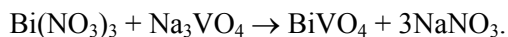
Рентгенографическое исследование фазового состава (РФА) продуктов синтеза выполняли на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) с использованием CuK_α -излучения. Полученные рентгенограммы обрабатывались с помощью программы EVA, входящей в комплект программного обеспечения дифрактометра DiffractPlus. Фазовый состав определяли с использованием международной базы рентгенографических данных Powder Diffraction file.

Исследование дисперсности полученных пигментов проводили на лазерном микроанализаторе размеров частиц Analysette 22. Диапазон измерения прибора 0,1–602,5 мкм.

Истинную плотность устанавливали пикнометрическим методом, согласно ГОСТ 21119.5. Маслосмекость 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 с использованием программатора IPC-ProM. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. 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 $1,0 \text{ см}^2$. Потенциодинамические анодные кривые снимали в интервале потенциалов от бестокового потенциала до области выделения кислорода.

Синтез ортованадата висмута осуществляли сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов ванадата натрия ($\text{pH} \approx 13$) и нитрата висмута ($\text{pH} \approx 0$) по реакции



В водных растворах в зависимости от величины pH и концентрации соединений ванадия устойчивы различные формы ванадат-ионов [3]. При смешивании растворов ванадата натрия и соли висмута в мольном соотношении Bi и V , равном $1 : 1$, при $\text{pH} \approx 0,6$ вначале образуется коллоидный раствор ярко-желтого цвета, а затем наблюдается выпадение рыхлой аморфной массы. Установлено, что при вызревании продукта в сильноокислых средах выделенный ортованадат висмута содержит примеси твердых поливанадатов, придающих пигменту коричнево-красное окрашивание.

С целью получения однофазного продукта были выбраны оптимальные условия вызревания ортованадата висмута, включающие следующие стадии: повышение величины pH коллоидного раствора до 3,5 30%-ным раствором гидроксида натрия, перемешивание в течение 1 ч при комнатной температуре, введение 1 н. раствора гидроксида натрия и установление величины pH смеси до 6. Определено, что резкое повышение pH коллоидного раствора приводит к образованию примесей нитрата висмута и формированию осадка бледно-желтого цвета. Чтобы улучшить качество и цвет пигмента, корректировку pH осуществляли постепенно на протяжении 1 ч. Последующее кипячение полученной суспензии в течение 3 ч приводит к образованию мелкодисперсного порошка ортованадата висмута.

Методом EDX установлено, что элементный состав полученного продукта представлен следующим образом, мас. %: $\text{O} - 20,54$; $\text{V} - 17,03$; $\text{Bi} - 62,44$. Мольное соотношение $\text{Bi} : \text{V}$ в составе синтезированного продукта составляет 0,9,

что, возможно, свидетельствует о наличии в нем незначительных количеств примесей V_2O_5 , мета- и поливанадатов висмута. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), в пределах погрешности РФА полученный образец является однофазным и имеет структуру ортованадата висмута [4], что является косвенным доказательством того, что примеси в составе синтезированного продукта являются рентгеноаморфными. Полученное соединение BiVO_4 характеризуется тетрагональной сингонией со следующими параметрами объемно-центрированной решетки: $a = (0,5138 \pm 0,0002) \text{ нм}$, $c = (1,1709 \pm 0,0005) \text{ нм}$, степень тетрагональности $c/a = 2,2788$, объем (V) элементарной ячейки составляет $309,1 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$.

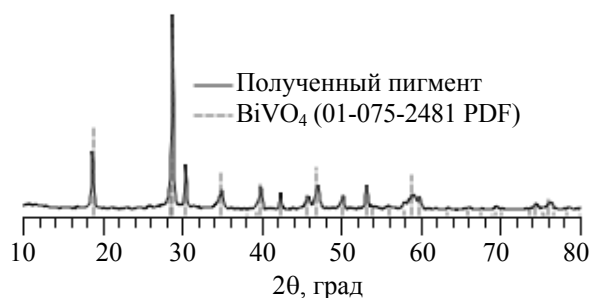


Рис. 1. Рентгенограмма полученного образца

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, сформированные предложенным сольвотермическим методом частицы характеризуются низкой степенью полидисперсности и имеют форму, близкую к сферической (рис. 2).

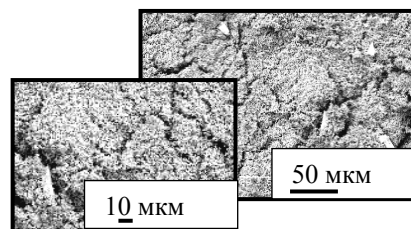


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение исследуемого образца

Распределение частиц ортованадата висмута по размерам представлено в виде интегральных и дифференциальных кривых (рис. 3). Как видно из полученных данных, частицы синтезированного продукта имеют размеры от 0,1 до 7,0 мкм, а основной фракции (56,91%) — от 0,1 до 2,0 мкм. Как правило, использование в лакокрасочной промышленности пигментов с такими малыми размерами частиц позволяет существенно улучшить показатели готовой продукции (интенсивность, блеск, укрывистость) [1].

Экспрессную оценку ингибирующих свойств синтезированного пигмента проводили путем снятия анодных потенциодинамических кривых

на стали марки 08кп в 0,1 н. растворе Na_2SO_4 при температуре 20°C и скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Проведенные исследования показали, что при добавлении в электролит ортованадата висмута бестоковый потенциал смещается в анодную область на 130 мВ (рис. 4).

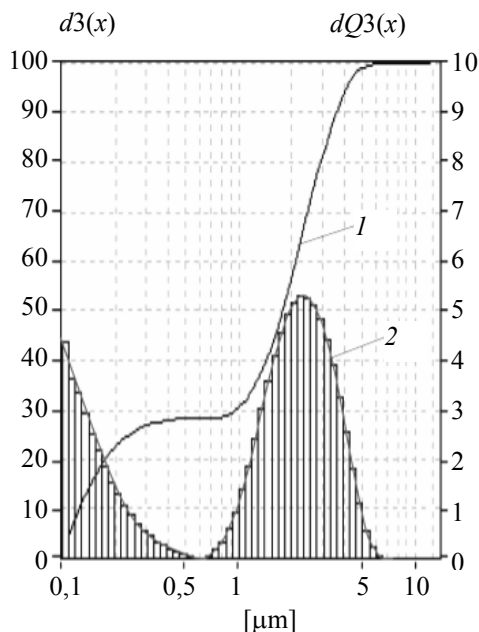


Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) дисперсионные кривые для синтезированного ортованадата висмута

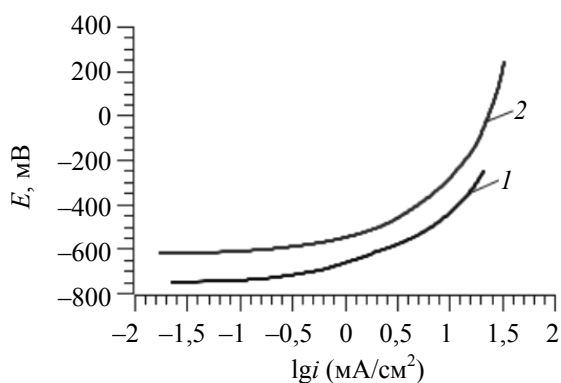


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые в 0,1 н. Na_2SO_4 без ингибитора (1) и в суспензии пигмента (2)

Анодная поляризация приводит к увеличению скорости процесса окисления электрода как в 0,1 н. Na_2SO_4 , так и в суспензии пигмента. Однако при одних и тех же потенциалах скорость анодного окисления стали в суспензии BiVO_4 на 40–50% ниже, чем в отсутствии пигмента. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о пассивирующем действии ортованадата висмута по отношению к стальной подложке.

Изучение физико-химических свойств синтезированного пигмента показало, что истинная

плотность порошка, установленная пикнометрическим методом, составляет 6720 кг/м^3 . Значение pH водной суспензии BiVO_4 равно 6, что обеспечивает устойчивость стальной подложки, находящейся в контакте с пигментом.

Маслоемкость полученного образца ортованадата висмута сравнима с маслоемкостью высокоосновных хроматов цинка (30 г/100 г пигмента), которые по сравнению с ортованадатом висмута имеют блеклый желтый цвет, низкие интенсивность и светостойкость [1]. Маслоемкость II рода, которая показывает количество льняного масла, необходимое для получения краски, готовой к употреблению (т. е. краски малярной консистенции), равна 56 г/100 г пигмента. Низкие значения маслоемкости I и II рода ортованадата висмута определяют относительно невысокую стоимость лакокрасочного материала на его основе.

Изучение химических свойств полученного ортованадата висмута показало, что он практически нерастворим в воде и в органических растворителях, но растворяется в сильно щелочной (pH > 13) и в кислой (pH < 2) средах. Полученные данные свидетельствуют о хороших изолирующих свойствах покрытий на основе синтезированного пигмента.

Заключение. Предложена методика сольвотермического синтеза ортованадата висмута с использованием в качестве прекурсоров водных растворов ванадата натрия и нитрата висмута. Получен ярко-желтый порошок с размерно-морфологическими характеристиками, физико-химическими и ингибирующими свойствами, которые отвечают требованиям, предъявляемым к пигментам, применяемым в лакокрасочной промышленности. Проведенные исследования позволили сделать вывод о возможности замены традиционных хромсодержащих антикоррозионных пигментов на менее токсичный ортованадат висмута в рецептурах лакокрасочных материалов.

Литература

1. Дикерхофф, А. Ванадаты висмута. Высокоэффективные желтые пигменты и их применение / А. Дикерхофф // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – № 7. – С. 16–17.
2. Сольвотермический синтез смешанооксидных молибден-ванадиевых катализаторов / А. А. Антонова [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – 2012. – Вып. 8. – С. 7–14.
3. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 1 / под ред. А. М. Прохорова [и др.]. – М.: Советская энцикл., 1988. – 671 с.
4. Фотиев, А. А. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства / А. А. Фотиев, Б. В. Слободин, М. Я. Ходос. – М.: Наука, 1988. – 182 с.

Поступила 22.02.2013