

УДК 546.05

Д. С. ХАРИТОНОВ,  
И. И. КУРИЛО, И. М. ЖАРСКИЙ

## ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Беларусь*

Предложен сольвотермический способ получения пигментов на основе ванадатов двухвалентных металлов (цинк, никель, медь, кальций) с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов. Изучены морфология, колористические характеристики, элементный и фазовый составы синтезированных ванадатов никеля, цинка, кальция и меди. Установлено, что размерно-морфологические характеристики, колористические и физико-химическими свойства полученных пигментов отвечают требованиям, предъявляемым к пигментам, применяемым в лакокрасочной и полиграфической промышленности. Проведенные исследования позволили сделать вывод о возможности замены традиционных хром- и свинецсодержащих пигментов на менее токсичные ванадиевые пигменты.

A solvothermal method using water solution of electrolytes as precursors for producing pigments based on vanadates of divalent metals (zinc, nickel, copper, calcium) has been provided. The morphology, coloristic characteristics, elemental and phase composition of the synthesized nickel, zinc, calcium and copper vanadates have been studied. It has been found that the size and morphological characteristics, coloristic and physical-chemical properties of the pigments meet the requirements of the pigments used in paint and printing industries. The conducted research led to the conclusion about the possibility of substituting traditional chrome and lead-containing pigments to less toxic vanadium pigments.

*Ключевые слова:* сольвотермический синтез; ванадаты; цинк; никель; кальций; медь; пигменты; морфология; физико-химические свойства.

*Keywords:* solvothermal synthesis; vanadates; zinc; nickel; copper; calcium; pigments; morphological characteristics; physical-chemical properties.

В настоящее время во всем мире ведется активная работа по снижению вредного воздействия химической промышленности на окружающую среду. В странах ЕС в связи с ужесточением экологического законодательства одним из направлений такой работы является замена в рецептурах лакокрасочных материалов токсичных компонентов, содержащих свинец, кобальт и хром. Альтернативой таким пигментам являются более экологически безопас-

ные соединения ванадия. На данный момент в ряде стран применяются желтые пигменты на основе ортованадата висмута  $\text{BiVO}_4$  [1], который имеет более высокую красящую силу и более чистый оттенок по сравнению с хроматом свинца(II). Производство ортованадата висмута налажено фирмами BASF (серия Sicoral [2]) и Heubach (серия Vanadur). Для расширения цветовой гаммы и снижения себестоимости пигментов представляется целесообразным в составе ортованадата висмута проводить полную либо частичную замену висмута на более доступные компоненты.

Для синтеза ванадатов используют высокотемпературные и гидрохимические методы [3, 4]. Как правило, спекание оксидов, карбонатов или нитратов металлов с  $\text{V}_2\text{O}_5$  или  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  требует высоких энергетических затрат, приводит к образованию примесей соединений ванадия в более низких степенях окисления, а также побочных токсичных газообразных продуктов. Более перспективным для синтеза ортованадатов является применение сольвотермического метода с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов [5]. Данный метод позволяет управлять свойствами получаемой дисперсной фазы за счет варьирования условий синтеза (природа, концентрация реагирующих веществ и растворителя, pH раствора, температура, очередность стадий), прост и доступен в реализации, не требует специального оборудования и значительных энергетических затрат [6]. При проведении сольвотермического синтеза процессы не сопровождаются образованием побочных токсичных продуктов, протекают при атмосферном давлении и достаточно низких температурах (не более  $100^\circ\text{C}$ ). С целью снижения себестоимости пигментов в качестве ванадиевого компонента возможно использование продуктов комплексной переработки отработанных ванадиевых катализаторов и ванадийсодержащих шламов теплоэлектростанций, что позволит снизить объемы промышленных отходов и получить значительный экономический эффект за счет вовлечения их во вторичное использование [7, 8].

Цель настоящей работы заключается в исследовании структуры, физико-химических и колористических свойств синтезированных сольвотермическим методом ванадатов некоторых двухвалентных металлов (цинк, никель, медь, кальций) и установлении возможности их использования в качестве неорганических пигментов для лакокрасочной, полиграфической и керамической промышленности.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза ванадатов цинка, никеля, меди и кальция сольвотермическим методом в качестве прекурсоров использовали растворы солей  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  в 1 М азотной кислоте (pH ~ 0). Для получения раствора ортованадата натрия  $\text{V}_2\text{O}_5$  предварительно растворяли в 30 % растворе NaOH (pH ~ 13). Полученные растворы сливали в мольном соотношении  $\text{Me(II)} : \text{V(V)} = 3 : 2$ . Проведение реакций в растворах обеспечивало

равномерное распределение и высокую скорость диффузии реагентов и, как следствие, возможность образования ванадатов с большой скоростью уже при комнатной температуре.

Синтез ванадатов двухвалентных металлов включал следующие стадии:

- 1) смешивание щелочного раствора ванадата натрия с подкисленным раствором соли металла;
- 2) постепенное введение при постоянном перемешивании в течение 1 ч 1 М раствора гидроксида натрия до pH 6;
- 3) нагрев смеси и выдерживание ее при температуре кипения и pH 6 в течение 1 ч (корректировку pH осуществляли 1 М раствором гидроксида натрия);
- 4) постепенное введение в течение 1 ч 30 % раствора гидроксида натрия до pH 10;
- 5) нагрев смеси и выдерживание ее при температуре кипения и pH 10 в течение 1 ч (корректировку pH осуществляли 1 М раствором гидроксида натрия);
- 6) охлаждение смеси до комнатной температуры, фильтрование, промывка осадка дистиллированной водой;
- 7) сушка осадка при 90 °С;
- 8) перетирание синтезированного продукта в ступке до получения однородной смеси.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза выполняли на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Расшифровку полученных при анализе дифрактограмм проводили с применением специализированного программного обеспечения Crystal Impact Match 2, предназначенного для качественного и количественного определения фазового состава и параметров кристаллической решетки, по справочной базе Crystallography Open Database (COD).

Морфологию и элементный состав синтезированных продуктов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенный системой EDX JED-2201, с точностью до 0,5 масс. %.

Маслоемкость пигментов и pH 10 % водной суспензии определяли по стандартным методикам (ГОСТ 21119.8 и ГОСТ 21119.3 соответственно).

Колористические характеристики полученных пигментов определяли с помощью спектрофотометра ColorDialog II в отраженном свете. Измерения включали установление оптической плотности пигмента и измерение цветовых координат в системе Lab (CIELAB). Методика измерения включает: 1) перетирание пигмента в агатовой ступке до получения однородной смеси с минимально возможным размером зерна исследуемого порошка; 2) нанесение на подложку порошка пигмента и уплотнение слоя до получения ровной гладкой поверхности толщиной не менее 5 мм; 3) определение цветовых характеристик пигмента в трех точках.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе синтеза при добавлении к раствору соли металла раствора ортованадата натрия образования осадка не наблюдается. Раствор постепенно приобретает насыщенный оранжевый цвет, что, вероятно, связано с образованием на этом этапе хорошо растворимых декаванадат-ионов  $V_{10}O_{28}^{6-}$ , устойчивых при низких значениях рН [9]. При подщелачивании происходит ослабление окраски получаемого раствора, что может быть обусловлено протеканием процесса деполимеризации декаванадат-ионов по схеме [9]:



При значении рН  $\sim 6$  происходит образование рыхлого осадка темно-коричневого цвета переменного состава. При кипячении полученного осадка увеличивается степень его кристаллизации и, как показали данные СЭМ, уменьшается размер частиц. При отборе и прокаливании при 500 °С полученных на данной стадии продуктов происходит их разложение с образованием, судя по результатам РФА, фаз различного состава, что делает невозможным применение полученных соединений в качестве пигментов.

При доведении рН раствора до 10 образуется плотный кристаллический осадок постоянного состава. После фильтрования и сушки часть полученного пигмента прокаливали при температуре 500 °С в течение 1 ч.

По данным РФА, полученный сольвотермическим методом ванадат никеля является рентгеноаморфным (рис. 1, образец № 1). После прокаливании пигмент приобретает кристаллическую структуру, на дифрактограмме появляются ярко выраженные рефлексы основной фазы (рис. 1, образец № 2). Анализ рентгенограммы показал, что полученное соединение представляет собой ортованадат никеля  $Ni_3(VO_4)_2$ . При этом в ходе прокаливании цвет пигмента изменяется от зеленого до ярко-желтого.

Дифрактограмма полученного ванадата цинка (рис. 1, образец № 3) показывает, что при сольвотермическом синтезе образуется механическая смесь примерного состава  $Zn_3(VO_4)_2$  (55 %) и  $ZnH_2VO_7$  (45 %). После обжига полученного пигмента при 500 °С образуется стехиометрическое соединение вандия с цинком – ортованадат цинка  $Zn_3(VO_4)_2$  (рис. 1, образец № 4).

Данные РФА показывают, что в ходе синтеза ванадата кальция образуется соединение  $CaV_2O_6$  модификации метароссит (рис. 1, образец № 5). При увеличении температуры сушки до 140 °С осадок становится бледно-желтым (практически белым) (рис. 1, образец № 6). После прокаливании (рис. 1, образец № 7) изменения цвета и структуры полученного пигмента не происходит.

В ходе синтеза ванадата меди на стадии корректировки рН суспензии до значения 10 на поверхности плотного желтого осадка формируются агрегаты шаровидной формы темно-зеленого цвета, которые разлагаются при

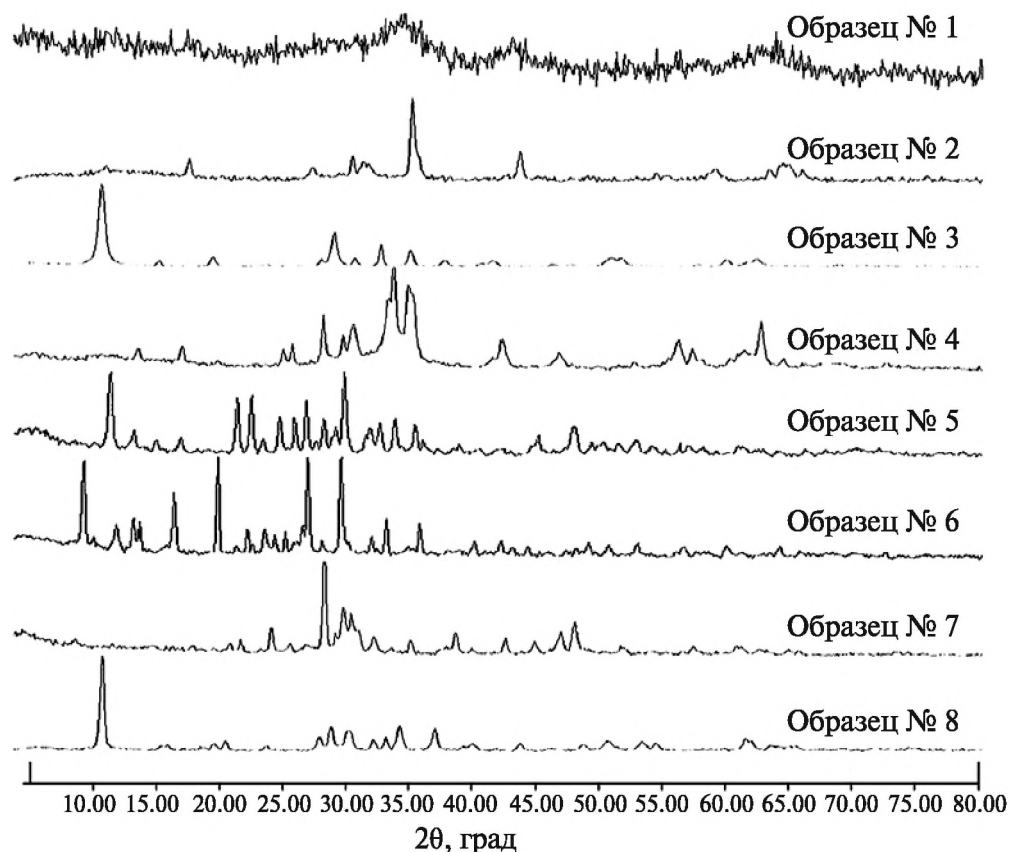
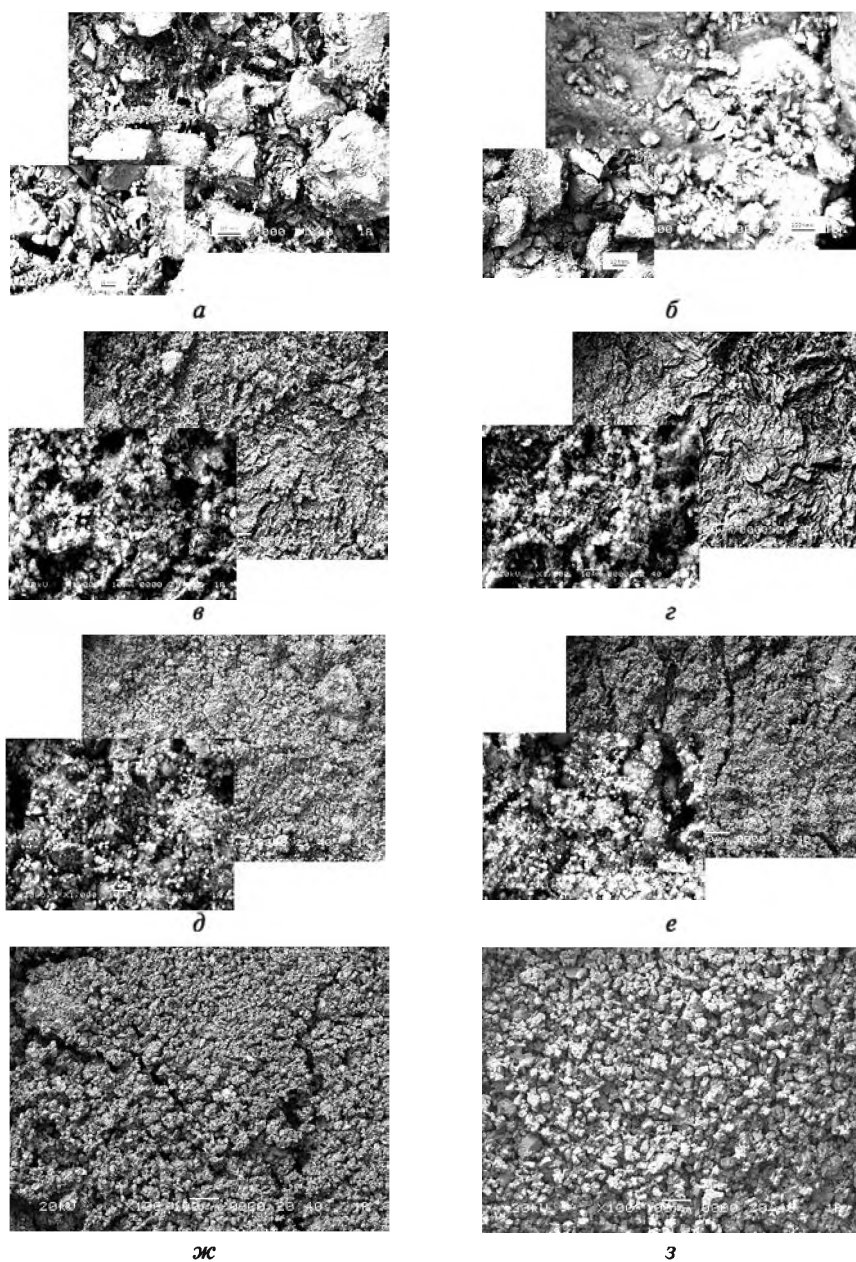


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов

кипячении. По данным РФА, полученное после прокаливания соединение представляет собой  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (рис. 1, образец № 8). Судя по литературным данным [10], это соединение имеет структуру боссита ( $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ). Изменение окраски в ходе прокаливания объясняется удалением из состава полученного соединения кристаллизационной воды.

Анализ результатов СЭМ-исследований показал (табл. 1), что размеры частиц полученных порошков ванадатов двухвалентных металлов составляют от 10 до 90 мкм, что позволяет получать на их основе пигменты и покрытия достаточно высокого качества. После прокаливания размеры частиц синтезированных образцов практически не изменяются. Микрофотографии полученных пигментов представлены на рис. 2.

Методом EDX установлено, что мольное соотношение  $\text{Ni} : \text{V}$  и  $\text{Zn} : \text{V}$  в синтезированных ортованадатах  $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$  и  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$  составляет 3 : 2 (см. табл. 1), что свидетельствует о высокой чистоте полученных продуктов.



*Рис. 2.* СЭМ-изображения полученных пигментов:  
*а* – ванадат никеля после сушки при 70 °С; *б* – ванадат никеля после прокаливания при 500 °С; *в* – ванадат цинка после сушки при 70 °С; *г* – ванадат цинка после прокаливания при 500 °С; *д* – ванадат кальция после сушки при 70 °С; *е* – ванадат кальция после прокаливания при 500 °С; *ж* – ванадат кальция после сушки при 140 °С; *з* – ванадат меди после прокаливания при 500 °С

Таблица 1

**Элементный состав образцов ванадатов двухвалентных металлов, полученных  
сольвотермическим способом до и после термообработки**

Образец	Масс. %		Мольное соотношение Me : V	Размер основной массы частиц, мкм
	Me	V		
Ni <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (до обжига)	54,0	30,9	3 : 2,0	30–70
Ni <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (после обжига)	58,5	33,8	3 : 2,0	10–40
Zn <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (до обжига)	62,8	23,5	2,2 : 1,0	50–90
Zn <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (после обжига)	64,9	32,5	3 : 2,0	50–80
CaV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (до обжига)	24, 8	43,7	1 : 1,4	20–60
CaV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (после обжига)	28, 5	46,6	1 : 1,4	10–40
CuV <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (до обжига)	28,7	51,9	1 : 2,2	40–70
CuV <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (после обжига)	29,8	53,0	1 : 2,2	25–60

Мольные соотношения Ca : V и Cu : V в полученных ванадатах CaV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и CuV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> составляют 1 : 1,4 и 1 : 2,2 соответственно (см. табл. 1), что может свидетельствовать о наличии примесей в составе продуктов. После обжига массовое содержание основных компонентов в полученных образцах практически не изменяется.

Определение колористических характеристик полученных пигментов проводили с целью установления соответствия координат цвета полученных соединений цветам, востребованным в настоящее время в лакокрасочной и полиграфической промышленности. Выбор наиболее подходящего цвета осуществляли путем сравнения координат цвета, полученных в ходе измерений, с координатами в каталогах Pantone и RAL. Результаты измерений для насыпных пигментов представлены в табл. 2.

В ходе исследований установлено, что с увеличением температуры термообработки цвет пигментов изменяется в сторону снижения яркости (снижение координаты *V* в системе цвета *HSV*) и повышения насыщенности (увеличение координаты *S* в системе цвета *HSV*).

Таблица 2

**Колористические характеристики полученных пигментов**

Пигмент	№ измерения	Координаты цвета						Номер цвета по каталогу	
		<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>L</i>	<i>ā</i>	<i>b</i>	RAL	Pantone
Ni <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> после прокаливания	1	70,56	15,58	72,65	70,83	14,13	73,23	1032	7555C
	2	69,58	13,25	74,47					
	3	72,36	13,56	72,56					

Окончание табл. 2

Пигмент	№ измерения	Координаты цвета						Номер цвета по каталогу	
		<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>L</i>	$\bar{a}$	<i>b</i>	RAL	Pantone
CaV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> после прокаливания	1	93,58	0,56	3,36	93,88	-0,23	2,88	9016	Grey 1C
	2	95,75	-0,51	2,02					
	3	92,31	-0,75	3,25					
Zn <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> после прокаливания	1	87,78	-9,23	75,45	88,04	-10,38	77,01	1016	603C
	2	88,78	-1,45	77,25					
	3	87,56	-0,45	78,32					
Ni <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> до прокаливания	1	50,89	-0,85	41,47	50,04	-51,53	6037	7740C	1637
	2	49,78	-1,86	41,45					
	3	49,45	-1,87	42,23					
CaV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> до прокаливания	1	93,54	0,26	3,35	93,82	-0,23	3,36	9016	Grey 1C
	2	95,48	-0,49	2,87					
	3	92,45	-0,47	3,86					
Zn <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> до прокаливания	1	87,75	-9,89	75,75	87,94	-10,41	77,21	-	-
	2	88,56	-11,12	77,65					
	3	87,52	-10,23	78,23					

Изучение физико-химических свойств полученных пигментов показало, они плохо растворяются в воде и слабощелочных средах (растворимость в воде составляет порядка 0,175 г/дм<sup>3</sup>), при этом хорошо растворяются в кислых растворах при рН меньше 4.

Значение рН суспензии образцов в дистиллированной воде (10 масс. %) составляет 6,7–7,5, что обеспечивает коррозионную устойчивость стальной подложки, находящейся в контакте с пигментом.

Маслоемкость I рода полученных образцов сравнима с маслоемкостью применяемых в настоящее время пигментов на основе ванадатов висмута (19–32 г / 100 г пигмента [2]). Маслоемкость II рода, которая показывает количество льняного масла, необходимого для получения краски, готовой к употреблению, составляет 47–62 г / 100 г пигмента. Низкие значения маслоемкости I и II рода полученных пигментов свидетельствуют о том, что стоимость лакокрасочного материала на их основе будет невысокой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов ванадата натрия (рН ~13) и солей металлов (рН ~0) получены ванадаты цинка, никеля, меди, кальция. Изучение механизма структурообразования ванадатов двухвалентных металлов в процессе синтеза показало, что по-



вышение рН приводит к образованию осадков постоянного состава, обусловленному, по-видимому, деполимеризацией декаванадат-ионов, прогрев суспензий при температурах кипения — к увеличению степени кристаллизации и уменьшению размера частиц. Частицы синтезированных ванадатов двухвалентных металлов имеют размеры от 10 до 90 мкм. Маслосъемность I и II рода полученных образцов составляет 19–32 г / 100 г пигмента и 47–62 г / 100 г пигмента соответственно, что сравнимо со значениями маслосъемности применяемого в настоящее время ванадата висмута. Изучение колористических характеристик синтезированных пигментов показало, что их координаты цвета соответствуют цветам пигментов, применяемым в настоящее время в лакокрасочной и полиграфической промышленности. С увеличением температуры термообработки цвет пигментов изменяется в сторону снижения яркости и повышения насыщенности. По своим структурно-морфологическим, физико-химическим и колористическим свойствам синтезированные пигменты могут служить альтернативой применяемым в настоящее время токсичным свинец- и хромсодержащим пигментам.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Дикерхофф А. Ванадаты висмута. Высокоэффективные желтые пигменты и их применение // Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. № 7. С. 16–17.
2. Sical Pigments for Coatings: Technical Information / EVP 007805 // BASF. December 2005.
3. Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск : СО РАН, 2001. С. 316–318.
4. Vermoortele F., Buysse E. J. Auf Bismut basierende Pigmente und Verfahren zu deren Herstellung // DE69915490T2. 2005.
5. Антонова А. А., Свиридова Т. В., Бойков Е. В. [и др.]. Сольвотермический синтез смешанооксидных молибден-ванадиевых катализаторов // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск : БГУ, 2012. № 8. С. 7–14.
6. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Василевская Е. И. Неорганический синтез : учеб. пособие для студентов хим. спец. вузов. Минск : Універсітэцкае, 2000. С. 48.
7. Жарский И. М., Курило И. И., Бычек И. В., Крышилович Е. В. Выделение ванадий-содержащих продуктов из шламов теплоэлектростанций // Труды БГТУ. Химия и технология неорганич. веществ. 2013, № 3 (159). С. 3–8.
8. Крышилович Е. В., Орехова С. Е., Курило И. И. Оптимизация процессов выделения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. Вып. 3, 2011. С. 32–36.
9. Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л., Безруко И. Я. Аналитическая химия ванадия. М. : Наука, 1981. С. 15–19.
10. Krivovichev S. V., Filatov S. K., Cherepansky P. N. [et al.]. Crystal structure of  $\gamma$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  and its comparison to blossomite ( $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ) and ziesite ( $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ) // The Canadian Mineralogist. 2005. Vol. 43. P. 671–677.