

УДК 546.87:546.881

МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ОРТОВАНАДАТА ВИСМУТА ПРИ СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

© 2014 г. О. В. Опимах, И. И. Курило, И. М. Жарский

Белорусский государственный технологический университет, Минск

e-mail: oliaoskirko@mail.ru

Поступила в редакцию 29.07.2013 г.

Сольвотермическим методом синтезированы образцы ортованадата висмута, пригодные для использования в качестве пигментов для лакокрасочной промышленности. Определены их элементный и фазовый составы. Рассчитаны значения параметров элементарной ячейки синтезированных соединений. Изучен механизм структурообразования ортованадата висмута в процессе его сольво-термического синтеза. Исследованы физико-химические характеристики полученных образцов (дисперсность, истинная плотность, маслосмекость, pH водной суспензии).

DOI: 10.7868/S0002337X14040149

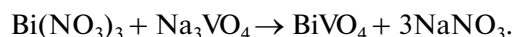
ВВЕДЕНИЕ

В ряде стран в качестве желтых антикоррозионных пигментов для лакокрасочной промышленности применяют соединения свинца и хрома. Однако из-за ужесточения экологических требований использование подобных пигментов ограничено и ведется активный поиск альтернативных менее токсичных пигментов. В работе [1] рассмотрена возможность замены токсичных желтых пигментов, содержащих соединения свинца и хрома, на экологически безопасный ортованадат висмута, который имеет более высокую красящую силу и более чистый оттенок. В настоящее время для синтеза ванадатов используют высокотемпературный и гидрохимический методы [2, 3]. Как правило, спекание оксидов, карбонатов или нитратов металлов с V_2O_5 или NH_4VO_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 ортованадата висмута является применение сольвотермического метода с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов [4]. Данный метод позволяет управлять свойствами получаемой дисперсной фазы за счет варьирования условий синтеза (природы, концентрации реагирующих веществ и растворителя, pH раствора, температуры, стадийности проведения процесса и т.д.), прост и доступен в реализации, позволяет проводить процесс при атмосферном давлении и достаточно низких температурах (не более $100^\circ C$), не требует специального оборудования. Образование осадка в растворе проходит через стадии возникновения зародышей кристаллов, их роста, агрегации и рекристаллизации через раствор или за счет срачивания кристаллов. На каждой из этих стадий возможно

создание условий, регулирующих размеры частиц и степень их чистоты [5].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез ортованадата висмута осуществляли сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров щелочного раствора ортованадата натрия ($pH \approx 13$) и кислого раствора нитрата висмута ($pH \approx 0$) по реакции:



Для синтеза использовали реактивы $NaVO_3$ и $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ квалификации "х.ч.". Нитрат висмута и метаванадат натрия растворяли в 1 N растворах азотной кислоты и гидроксида натрия соответственно.

При растворении $NaVO_3$ в щелочи образуется ортованадат натрия [6]. Растворенное состояние исходных веществ обеспечивало их равномерное распределение по всему объему раствора, высокую степень диспергирования и высокую скорость диффузии реагентов, а следовательно, и возможность протекания реакции с большой скоростью уже при комнатной температуре.

Синтез ортованадата висмута включал следующие стадии:

1) смешивание щелочного раствора ванадата натрия с кислым раствором соли висмута в мольном соотношении $Bi : V = 1 : 1$;

2) корректировка величины pH полученной смеси до 3.5 введением 30%-ного раствора гидроксида натрия;

3) перемешивание в течение 1 ч при комнатной температуре;

4) постепенное введение 1 N раствора гидроксида натрия и установление в течение 1 ч pH смеси 6;

Таблица 1. Распределение частиц порошкообразных масс в образцах 1–6 по размерам

Размер частиц, мкм	Количество, %					
	1	2	3	4	5	6
0.1–1	0	4.37	3.34	0	0	0
1–2	0	3.14	1.13	0	0.02	0
2–3	0	9.72	0.04	0	1.43	3.55
3–4	0	1.74	0	0	2.43	14.72
4–5	0.11	0.03	0	0	3.76	12.56
5–10	40.33	2.29	3.64	0.13	42.99	23.94
10–20	40.61	16.99	17.46	24.70	25.09	45.23
20–50	0.37	61.72	54.92	74.76	24.28	0
50–100	0	0	19.47	0.41	0	0
100–200	0	0	0	0	0	0
200–600	18.58	0	0	0	0	0
Общий размер частиц, мкм	4–600	0.2–40	0.1–90	9–60	2–50	2–11

5) нагрев смеси и выдерживание ее при температуре кипения и $pH \approx 6$ в течение 3 ч (корректировку pH осуществляли 1 N раствором гидроксида натрия);

6) охлаждение смеси до комнатной температуры, фильтрование, промывка осадка дистиллированной водой;

7) сушка осадка при $90^\circ C$.

На стадиях 1–4 были выделены образцы, номера которых соответствуют номеру стадии синтеза ортованадата висмута (1–4). На стадии 5 после выдерживания смеси при температуре кипения в течение 1.5 и 3 ч были отобраны образцы 5 и 6 соответственно.

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 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 составляет 0.1–602.5 мкм.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первой стадии синтеза при добавлении незначительных количеств раствора ортованадата натрия к соли висмута образуется коллоидный раствор ярко-желтого цвета. Первоначально образовавшиеся зародышевые кристаллы малы, так как частицы дисперсной фазы достаточно долго находятся во взвешенном состоянии. При добавлении новых порций осадителя до мольного соотношения в растворе $Bi : V = 1 : 1$ продолжается выделение большого числа мельчайших зародышевых частиц. Выделение вещества из пересыщенного раствора идет преимущественно на поверхности этих зародышевых кристаллов. В результате образуется сравнительно крупнокристаллический осадок. В полученном образце 1 присутствует фаза (18.58%) с размером частиц 200–600 мкм (табл. 1). Размер основной фракции (>80%) составляет 5–20 мкм. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), сформированные частицы имеют форму, близкую к цилиндрической, с разветвленным основанием.

Методом EDX установлено, что мольное соотношение $V : Bi$ в составе полученного продукта (образец 1) составляет 1.15 : 1.0 (табл. 2), что, возможно, свидетельствует о наличии в нем незначи-

Таблица 2. Элементный состав образцов ортованадата висмута

Образец	C, мас. %		Мольное соотношение V : Bi
	V	Bi	
1	21.84	78.16	1.15 : 1
2	15.41	71.53	0.88 : 1
3	16.38	64.34	1.04 : 1
4	17.17	77.68	0.91 : 1
5	17.3	76.56	0.93 : 1
6	17.03	65.67	1.06 : 1

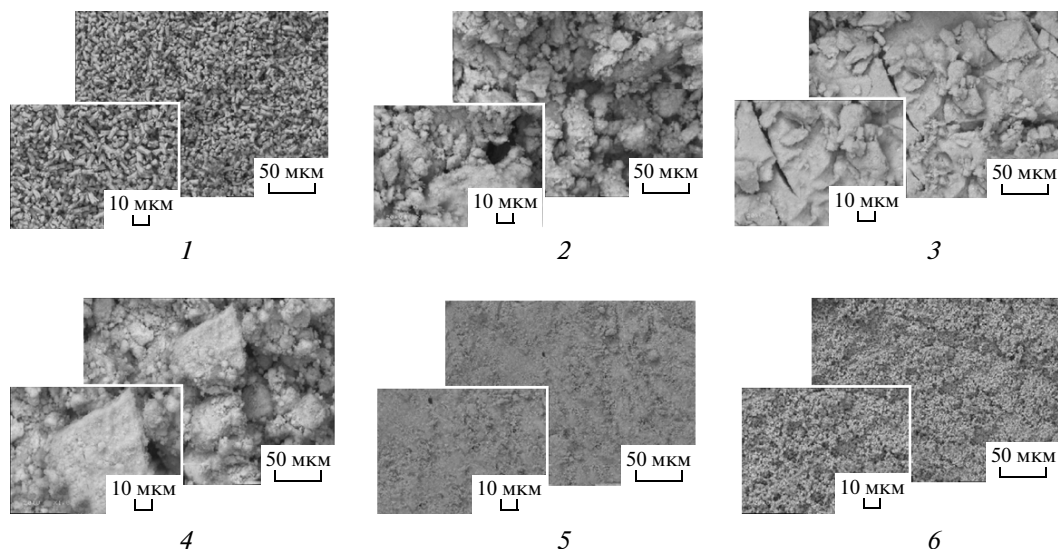
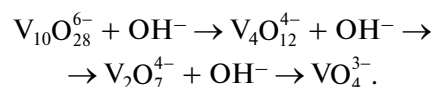


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение образцов 1–6 ортованадата висмута.

тельных количеств примесей V_2O_5 , мета- и поливана-
 надатов висмута. По данным рентгенофазового
 анализа (рис. 2), полученный образец является од-
 нофазным и имеет структуру ортованадата висмута
 [7], что является косвенным доказательством то-
 го, что примеси в составе синтезированного про-
 дукта рентгеноаморфны.

В зависимости от pH среды и общей concentra-
 ции ванадия в растворе меняется степень конденса-
 ции ионов. Известно, что максимальная степень
 конденсации наблюдается в слабокислой среде [8].
 Согласно данным РФА, установлено, что при вы-
 зревании продукта в растворах с $pH < 1$ выделен-
 ный ортованадат висмута содержит примеси твер-
 дых декаванадатов, придающих пигменту корич-
 нево-красное окрашивание. При подщелачивании

растворов ванадатов декаванадат-ионы постепен-
 но переходят в менее конденсированную форму.
 Распад декаванадат-иона, по-видимому, происхо-
 дит через образование промежуточных ванадат-
 ионов с меньшей степенью конденсации:



С целью получения однофазного продукта pH
 полученной суспензии повышали от 0.6 до 3.5
 30%-ным раствором гидроксида натрия. В резуль-
 тате наблюдается преобразование кристалличе-
 ского осадка в рыхлую аморфную массу (рис. 1, 2,
 образец 2). Мольное соотношение V : Bi в составе
 полученного продукта составляет 0.88 : 1 (табл. 2),
 что, по-видимому, объясняется интенсификаци-
 ей процесса гидролиза солей висмута и включе-
 нием в осадок $BiVO_4$ малорастворимых продуктов
 гидролиза. В синтезированном на этой стадии
 продукте размер частиц основной фазы (61.72%)
 составляет 20–50 мкм (табл. 1).

На стадии 3 при перемешивании полученной
 суспензии в течение 1 ч при комнатной темпера-
 туре происходит агрегация зародышевых частиц с
 образованием более плотного аморфного осадка
 (рис. 1, 2, образец 3). Максимальный размер ча-
 стиц увеличивается до 100 мкм (табл. 1). Как вид-
 но из табл. 2, при созревании частиц содержание
 ванадия в осадке увеличивается и мольное соот-
 ношение V : Bi в составе полученного продукта
 составляет 1.04 : 1, что, по-видимому, связано с
 перекристаллизацией основных солей висмута с
 образованием ортованадата висмута.

Введение в полученную суспензию 1 N раство-
 ра гидроксида натрия и повышение величины pH

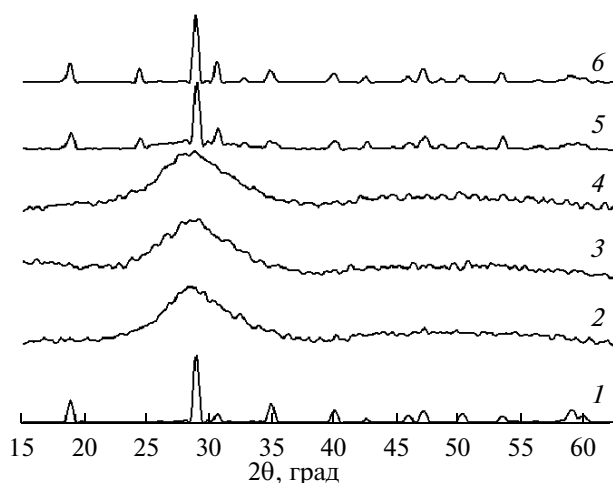


Рис. 2. Дифрактограммы образцов 1–6 ортованадата висмута.

до 6 (стадия 4) приводит к образованию дополнительной аморфной фазы, которая адсорбируется в виде рыхлого слоя на образовавшемся ранее плотном аморфном осадке (рис. 1, 2, образец 4). Определено, что резкое повышение pH смеси приводит к образованию примесей нитрата висмута и формированию осадка бледно-желтого цвета. В результате содержание висмута в полученном образце 4 увеличивается (табл. 2). Чтобы улучшить качество и цвет пигмента корректировку pH целесообразно проводить постепенно в течение 1 ч. Общий размер частиц полученного на этой стадии синтеза осадка составляет 9–60 мкм, размер основной фракции (74.76%) – 20–50 мкм (табл. 1).

Последующее кипячение полученной суспензии (стадия 5) может использоваться для перевода аморфного ортованадата висмута с общей формулой $\text{BiVO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кристаллический BiVO_4 . Выдерживание полученной смеси (pH \approx 6) при температуре кипения способствует образованию более плотного мелкодисперсного порошка ортованадата висмута (рис. 1, 2, образцы 5, 6). При увеличении времени термообработки суспензии от 1.5 до 3 часов доля фракции с размером до 5 мкм увеличивается от 7.62 до 30.83%, максимальный размер частиц выделенных порошков уменьшается до 11 мкм (табл. 1), а молярное содержание ванадия в образующемся продукте увеличивается на 14% (табл. 2).

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученное кристаллическое соединение BiVO_4 (образцы 1, 5, 6) характеризуется тетрагональной сингонией (рис. 2). Рассчитанные параметры объемноцентрированной решетки, представленные в табл. 3, совпадают с литературными данными [7]. Было установлено, что на первой стадии синтеза (образец 1) образуется ортованадат висмута модификации Clinobisvanite. На стадии 5 при кипячении смеси в течение 1.5 ч происходит полиморфное превращение и образуется дополнительная модификация ортованадата висмута – Dreyerite (образец 5). При увеличении времени термообработки интенсивность пиков на рентгенограмме полученного осадка (образец 6) растет, а также увеличивается объем элементарной ячейки (рис. 2, табл. 3).

Как видно из полученных данных (табл. 1), частицы синтезированного продукта (образец 6) имеют достаточно однородный гранулометрический состав: доля основной фракции (56.91%) составляет 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, такие как интенсивность, блеск, укрывистость [9].

Таблица 3. Значения параметров, межосевого расстояния (c/a) и объема элементарной ячейки образцов ортованадата висмута

Образец	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$V, \text{Å}^3$
1	5.150(1)	11.703(5)	2.272	310.5
5	5.140(3)	11.686(5)	2.273	308.9
6	5.155(2)	11.715(5)	2.272	311.4

Изучение физико-химических свойств синтезированного пигмента показало, что истинная плотность порошка, установленная пикнометрическим методом, составляет 6.72 г/см³. 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, необходимого 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. Изучены морфология, элементный и фазовый составы синтезированных продуктов на каждой стадии синтеза. Получен ярко-желтый порошок с размерно-морфологическими характеристиками и физико-химическими свойствами, отвечающими требованиям, предъявляемым к пигментам, применяемым в лакокрасочной промышленности. Проведенные исследования позволили сделать вывод о возможности замены традиционных хромсодержащих пигментов на менее токсичный ортованадат висмута в рецептурах лакокрасочных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дикерхофф А.* Ванадаты висмута. Высокоэффективные желтые пигменты и их применение // Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. № 7. С. 16–17.
2. *Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И.* Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: СО РАН, 2001. С. 316–318.
3. *Vermoortele F., Buysse E.J.* Auf Bismut basierende Pigmente und Verfahren zu deren Herstellung: Pat. DE69915490T2. 2005.
4. *Антонова А.А. и др.* Сольвотермический синтез смешанооксидных молибден-ванадиевых катализаторов // Свиридовские чтения. 2012. № 8. С. 7–14.
5. *Свиридов В.В., Попкович Г.А., Василевская Е.И.* Неорганический синтез. Мн.: Універсітэцкае, 2000. С. 48.
6. *Кнунянц И.Л. и др.* Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 671.
7. *Фотиев А.А.* Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. С. 182.
8. *Мохосоев М.В., Находнова А.П., Слободин Б.В.* Химия редких элементов. Донецк: Донецкий гос. ун-т, 1972. Часть II. С. 33.
9. *Индейкин Е.А.* Влияние дисперсности на оптическую эффективность хроматических пигментов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2000. № 10/11. С. 48–54.