

УДК 666.293.522.53

Фролова Л.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Півоваров О.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ СИНТЕЗУ СИНЬОГО АЛЮМОКОБАЛЬТОВОГО ПІГМЕНТУ

Досліджено процес гідроксидного осадження в системі $Co^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-} - H_2O$ за стехіометричного співвідношення катіонів $Al^{3+}/Co^{2+} = 2$. Установлено можливість співосадження гідроксидів кобальту та алюмінію, оптимальний інтервал значень рН для одержання осадів, що є прекурсорами синтезу синього пігменту. Визначено температурні режими проведення термолізу.

Ключові слова: шпінель, співосадження, синій пігмент, колірні характеристики.

Постановка проблеми. Кобальтові пігменти – це велика група яскраво забарвлених нерозчинних у воді сполук кобальту. Із кобальтових пігментів найбільше значення мають сполуки кобальту з алюмінієм, цинком, оловом і хромом [1].

Алюмінат кобальту ($CoAl_2O_4$) – оксид шпінелевого типу AB_2O_4 , де А та В (дво- та тривалентні катіони відповідно) [1]. Структура та технологічні властивості зумовлюють широку сферу застосувань $CoAl_2O_4$ (пігменти, каталізатори, сенсори) [1–3]. Використання алюмінату кобальту пігментом зумовлене поєднанням насиченого кольору та хімічної стабільності. $CoAl_2O_4$ успішно використовується у фарбах, декоративних і захисних покриттях, а також для забарвлення керамічних матеріалів [4].

Натепер розроблено багато методів синтезу $CoAl_2O_4$. Усі технології можна поділити на три групи: твердо-, рідко- та газофазні. Звичайним способом виготовлення $CoAl_2O_4$ є твердофазна реакція, проте технологія має низку недоліків. Одержання $CoAl_2O_4$ шляхом прямого прожарювання оксидів кобальту й алюмінію складне через необхідність використання високих температур (~1300°C) і низкоефективне через лімітовану розчинність, наприклад, оксиду кобальту в Al_2O_3 . Крім того, використання керамічних методів сприяє агрегації алюмінату кобальту під час високотемпературного прокалювання, що призводить до ускладнень на стадії диспергування фарб та чорнил. Наприклад, автори [5] синтезували кобальт синій, використовуючи прекурсорами $\alpha-Al_2O_3$ та $\gamma-Al_2O_3$. Газофазні реакції не отримали необхідного застосування внаслідок складності апаратурного оформлення. Рідкофазні реакції активно досліджуються багатьма вченими. Наприклад, у

роботі [6] досліджували синтез нанодисперсного алюмінату кобальту золь-гель методом, але метод вимагає великої кількості додаткових реагентів та додаткового часу для гелеутворення. Автори синтезували $CoAl_2O_4$ за допомогою модифікованого золь-гель методу із застосуванням розчину етиленгліколю, лимонної кислоти та іонів металу [7], але цей процес був малопотужним.

Привабливим є використання некоштовних реагентів з одержанням якісного продукту. Тому вивченню механізму утворення гідроксидів, оксигідроксидів та оксидів кобальту і алюмінію приділяється багато уваги [8; 9]. Це зумовлено тим, що саме сполуки кобальту є достатньо стабільними та здебільшого цільовими продуктами.

Процес утворення складного гідроксиду кобальту-алюмінію мало вивчений. Однак немає сумніву, що саме на стадії утворення полігідроксокомплексів кобальту й алюмінію формуються первинні частинки, які зумовлюють морфологію та макро- і мікроструктуру частинок кінцевої сполуки [9; 10].

Крім того, розмір частинок є важливим технологічним параметром, тому для отримання вискодисперсного порошку алюмінату кобальту з прогнозуємим розміром частинок необхідним є знання кінетики і механізму утворення полігідроксокомплексів кобальту і алюмінію, вплив умов гідролізу на процес утворення дисперсної фази.

Постановка завдання. У роботі головною метою є вивчення процесу осадження полігідроксокомплексів кобальту й алюмінію з розчинів кобальт сульфату і алюміній сульфату ідким натром і вивчення процесу перетворення гідроксиду кобальту і гідроксиду алюмінію до алюмінату кобальту та перевірка його властивостей.

Методика експеримент

Процес осадження в системі $\text{Co}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ вивчали методами рН-метричного титрування, хімічного аналізу, вимірювання електропровідності та оптичної густини.

Потенціометричне титрування проводилося на рН-метрі-мільвольтметрі рН-150. Вимірювальним використовували скляний електрод марки ЕСЛ-15-11. Порівняльним електродом – хлорсрібний марки ЕВЛ-1Г4. Похибка вимірювань величини рН складала $\pm 0,02$ одиниці. Для отримання порівнюваних результатів і спрощення інтерпретації кривих об'єм NaOH , який додавали, приводили в молярне співвідношення $[\text{OH}^-/(\text{Co}^{2+}, \text{Al}^{3+})]$. Електропровідність вимірювали за допомогою мостика Кольрауша. Також використовували метод вимірювання об'ємів осаду, заснований на тому, що за достатньо малої розчинності осаду його максимальний об'єм зазвичай відповідає співвідношенню реагуючих компонентів, які визначають склад осаду. Гідроксид кобальту і гідроксид алюмінію отримували шляхом сумісного осадження із суміші розчинів сульфату кобальту і сульфату алюмінію гідроксидом натрію з відповідним співвідношенням розчинів сульфатів 1:2. Концентрацію кобальту, алюмінію й іонів OH^- визначали за стандартними методиками [11].

Результати та їх обговорення

Метою рН-метричних досліджень є встановлення закономірностей осадження гідроксидів Co^{2+} і Al^{3+} (рис.1). На кривій титрування індивідуального розчину сульфату алюмінію після додавання перших порцій лугу спостерігається буферна зона (рН=2,5-3), яка відповідає гідролізу катіона. Утворення алюміній гідроксиду відбувається при рН=5 і закінчується при рН=10. За умов подальшого додавання відбувається утворення розчинного натрій алюмінату, що відображається на кривих титрування.

Результати дослідження системи $\text{CoSO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ потенціометричним методом (рис. 1) показують, що за співвідношення $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}]=2$ відбувається повне осадження у вигляді кобальт гідроксиду $\text{Co}(\text{OH})_2$.

На кривій титрування розчину $\text{Co}^{2+} - \text{Al}^{3+}$ зі співвідношенням $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1:2$, яке відповідає шпінельному, одразу після додавання перших крапель лугу починається буферна зона, що відповідає процесу утворення полігідроксикомплексів, яка знаходиться при рН $\approx 4,0 - 4,5$ (рис. 2). Буферна зона завершується стрибком при $n \approx 3$, який відповідає повному перетворенню в склад-

ний гідроксид. Після закінчення стрибка спостерігається коротка буферна зона рН $\approx 6,0-6,5$, що завершується другим стрибком при $n \approx 4$.

Перебіг кривих титрування та перших похідних показує, що лужний гідроліз відбувається за механізмом утворення алюміній гідроксиду. Найявність двох піків чітко спостерігається на кривих 2 та 3(рис. 1).

Для дослідження процесу гідроксидного осадження в системі $\text{Co}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ було також проведено методом вимірювання висоти осаду (рис. 2).

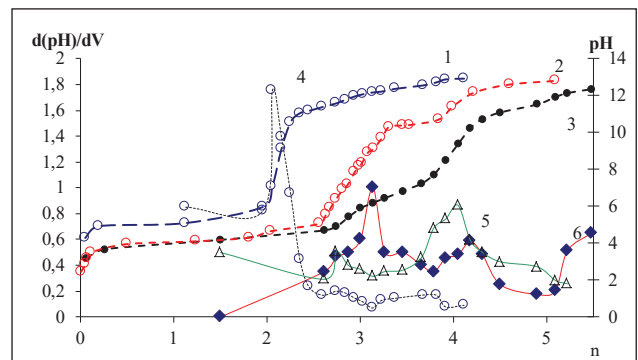


Рис. 1. Криві рН-метричного титрування розчинів (1,2,3) та залежність першої похідної від об'єму доданого лугу (4,5,6): 1,4 – кобальт сульфат, 2,5 – алюміній сульфат, 3,6 – кобальт сульфат і алюміній сульфат

Під час порівняння кривих рН-метричного титрування й аналізу висоти осаду виявили, що висота осаду змінюється за рахунок утворення розчинення осадів або утворення кристалічного осаду, а значення рН визначається декількома процесами. Порівнюючи отримані криві, можна графічно уточнити оптимальний інтервал значень рН, за якого осадження стає майже повним. Для цього потрібно визначити точку на кривій $V = f(\text{pH})$, яка відповідає максимальному значенню. Саме у вказаній точці значення рН осад має найбільший об'єм, швидко осідає і легко фільтрується, тобто є найбільш кристалічним і щільним. Таким чином, з урахуванням отриманих даних оптимальним являється інтервал значень $n = 3,8 - 4,0$.

Оптимальний інтервал значень рН, в якому відбувається практично повне осадження Co^{2+} і Al^{3+} , складає 7,8–8,5, що відповідає другому стрибку на кривій титрування (рис. 2).

Під час визначення остаточних концентрацій Co^{2+} , Al^{3+} і OH^- груп було з'ясовано, що при додаванні лугу проходить поступове утворення осадів, що супроводжується зменшенням концентрації вихідних розчинів.

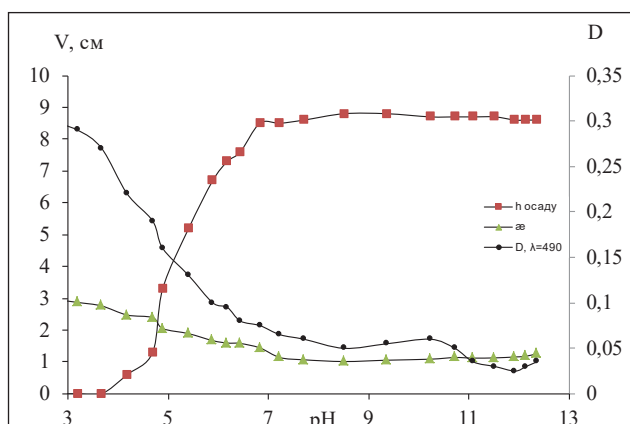


Рис. 2. Криві залежності висоти осаду, електропровідності, оптичної густини від рН в системі $\text{Co}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

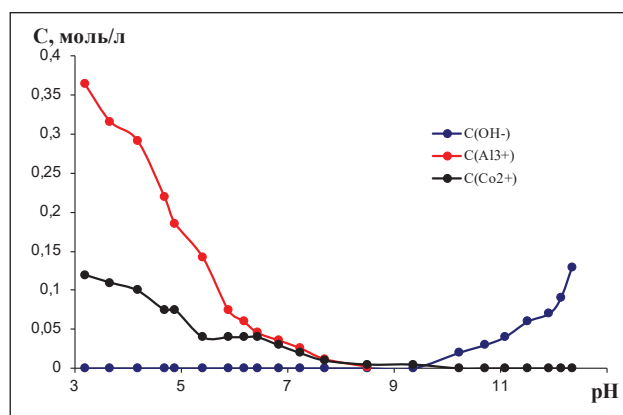


Рис. 3. Криві залежності залишкових концентрацій іонів Co^{2+} , Al^{3+} і OH^- груп в системі $\text{Co}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

Таблиця 1

Колірні характеристики пігментів системи Co – Al – O

№ п/п	Склад	КДВ, %	X	Y	Z	x	y	λ , нм	P, %
до прожарювання									
2	1/3 Co + 2/3 Al	79,97	93,96	82,33	28,73	0,4582	0,4015	698	5
після прожарювання									
2	1/3 Co + 2/3 Al	19,16	26,84	21,62	22,58	0,3777	0,3043	400	1

Відомо, що за високого значення рН в індивідуальному розчині алюміній гідроксид починає розчинятися, тому що має амфотерну природу. Тому до значення $\text{pH} \approx 8$ осад утворюється і його кількість збільшується, а при $\text{pH} \approx 8-10$ осад починає інтенсивно розчинятися. Під час розчинення осаду концентрація іонів Al^{3+} в розчині збільшується і відповідно зменшується об'єм (рис. 2). Відсутність розчинення осаду в системі $\text{Co}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ добре помітна також на кривих залишкових концентрацій іонів Co^{2+} , Al^{3+} і OH^- груп, оскільки під час розчинення гідроксиду алюмінію збільшується концентрація іонів Al^{3+} (рис. 3).

Також проводили вимірювання електропровідності розчинів з осадами гідроксиду кобальту і гідроксиду алюмінію. Крива залежності електропровідності від співвідношення компонентів має декілька помітних стрибків, які відбуваються під час збільшення об'єму осаду $\text{pH}_1 \approx 4,8$, $\text{pH}_2 \approx 8,5$ (рис. 2). Сталість електропровідності для системи $\text{Co}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ в діапазоні $\text{pH}=8-12$ підтверджує це. Якщо проаналізувати всі наведені графіки, то можна сказати, що в процесі сумісного осадження проходить хімічна взаємодія іонів. Таким чином, під час збільшення значення рН не визначається розчинення утвореного осаду. Залежність оптичної густини від рН збігається з кривою зміни електропровідності.

Термогравіметричний аналіз показав, що під час термообробки до 1000°C втрата маси зразків, синтезованих у вказаних оптимальних умовах, складає 41,0–43,0 %. Процес втрати маси завершується за більш низької температури порівняно з іншими даними, особливо для осадів, отриманих із розчинів (950°C замість $1300-1400^\circ\text{C}$). Більш того, зразки, які прожарені за температури 620°C , вже містять піки з міжплощинними відстанями, що характерні для шпінелі CoAl_2O_4 , а температура прожарювання $980-1000^\circ\text{C}$ забезпечує утворення алюмінату кобальту.

За допомогою спектрофотометричного методу були отримані колірні характеристики пігментів системи $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ до та після прожарювання. Результати наведено в таблиці 1 (X, Y, Z – координати кольору; x, y – координати колірності; КДВ – коефіцієнт дзеркального відбиття, %; λ – довжина хвилі, нм; P – чистота кольору, %).

Найбільший показник КДВ свідчить про добрий блиск ($100\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 94,25-94,62$).

Колірний тон отриманих пігментів характеризується значеннями переважної довжини хвилі і знаходиться в межах 690–700 нм. Комбінації катіонів алюмінію з кобальтом після прожарювання забезпечують яскравий синій колір.

Висновки. Застосовуючи сукупність незалежних методів дослідження встановлений оптимальний інтервал значень рН для одержання осадів, що

є прекурсорами синтезу алюмокобальтової шпінелі. Утворення шпінелей із гідроксидів кобальту й алюмінію (спільне осадження) протікає набагато легше і за більш низької температури, ніж під час використання прекурсорами оксидних систем. Це пояснюється більш значним ступенем змішування вихідних фаз за спільного осадження катіонів, ніж під час механічного перемішуванні вихідних речовин.

Результати проведених досліджень дозволяють розробити наукові основи синтезу алюмокобальту з хімічно осаджених сумішей, що забезпе-

чить одержання його у високодисперсному стані за умов високого ступеня перетворення та можливості різкого зниження температури спікання матеріалів на його основі.

Сукупністю незалежних методів дослідження був установлений оптимальний інтервал значень рН для отримання осадів – прекурсорів синтезу алюмокобальтової шпінелі. Показано, що із осадів, отриманих в оптимальних умовах, в процесі подальшого термічного оброблення утворюється єдина фаза – алюмокобальтова шпінель.

Список літератури:

1. Cavalcante P. M. T. et al. Colour performance of ceramic nano-pigments. *Dyes and pigments*. 2009. Т. 80. №. 2. С. 226–232.
2. Zawadzki M. et al. CoAl₂O₄ spinel catalyst for soot combustion with NO_x/O₂. *Catalysis Communications*. 2011. Т. 12. №. 13. С. 1238–1241.
3. Michel C. R. CO and CO₂ gas sensing properties of mesoporous CoAl₂O₄. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010. Т. 147. №. 2. С. 635–641.
4. Melo D. M. A. et al. Evaluation of CoAl₂O₄ as ceramic pigments. *Materials Research Bulletin*. 2003. Т. 38. №. 9–10. С. 1559–1564.
5. Bolt P. H., Habraken F. H. P. M., Geus J. W. Formation of nickel, cobalt, copper, and iron aluminates from α - and γ -alumina-supported oxides: a comparative study. *Journal of Solid State Chemistry*. 1998. Т. 135. №. 1. С. 59–69.
6. Salavati-Niasari M., Farhadi-Khouzani M., Davar F. Bright blue pigment CoAl₂O₄ nanocrystals prepared by modified sol-gel method. *Journal of sol-gel science and technology*. 2009. Т. 52. №. 3. С. 321–327.
7. Salavati-Niasari M., Farhadi-Khouzani M., Davar F. Bright blue pigment CoAl₂O₄ nanocrystals prepared by modified sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2009. Т. 52. №. 3. С. 321–327.
8. Frolova L., Pivovarov A., Butyrina T. Synthesis of pigments in Fe₂O₃-Al₂O₃-CoO by co-precipitation method. *Pigment & Resin Technology*. 2017. Т. 46. №. 5. С. 356–361.
9. Колодяжний О.Т., Фролова Л.А., Макаренко Н.П., Прокопенко О.М. Дослідження лужного гідролізу хлориду кобальту. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2004. Т. 5. № 1. С. 153–157.
10. Fernández A. L., de Pablo L. Formation and the colour development in cobalt spinel pigments. *Pigment & Resin Technology*. 2002. Т. 31. №. 6. С. 350–356.
11. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Химические методы. Москва: Химия. 1993. 308 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СИНЕГО АЛЮМОКОБАЛЬТОВОГО ПИГМЕНТА

Исследован процесс гидроксидных осаджения в системе $Co^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-} - H_2O$ при стехиометрическом соотношении катионов $Al^{3+} / Co^{2+} + = 2$. Установлена возможность соосаждения гидроксидов кобальта и алюминия, оптимальный интервал значений рН для получения осадков, являются прекурсорами синтеза синего пигмента. Определены температурные режимы проведения термолитиза.

Ключевые слова: шпінель, соосаждение, алюминат кобальта, цветовые характеристики.

STUDYING CONDITIONS OF SYNTHESIS OF BLUE COBALT ALUMINATE PIGMENT

The process of hydroxide deposition in the system of $Co^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-} - H_2O$ at the stoichiometric ratio of cations $Al^{3+} / Co^{2+} + = 2$. The possibility of co-precipitation of cobalt and aluminum hydroxides, an optimum pH range for the preparation of precipitates of blue pigment synthesis, has been established. The temperature regimes of thermolysis are determined.

Key words: spinel, coprecipitation, aluminate cobalt, color characteristics.