

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.182.4.6

В. Д. КОШЕВАР¹, Н. П. МАТВЕЙКО², Г. В. БЫЧКО¹, В. В. ПАНЕВЧИК²СИНТЕЗ ЦВЕТНЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ОБОЛОЧКОВЫХ ПОРОШКОВ
НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: koshevar@igic.bas-net.by²Белорусский государственный экономический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: matveiko_np@mail.ru, pan1948@mail.ru

В работе исследуется процесс получения ядерных микроструктур с использованием в качестве ядрообразующего материала микрочастиц отечественного техногенного оксида кремния, а в качестве цветообразующей оболочки – гидратированного оксида кобальта, получаемого из раствора путем химического осаждения и последующей термообработки.

Ключевые слова: порошки, ядрообразующий материал, цветоноситель, оксид кремния, ядро в оболочке, оксид кобальта, диспергирование, термообработка.

V. D. KOSHEVAR¹, N. P. MATVEIKO², G. V. BYCHKO¹, V. V. PANEVCHIK²SYNTHESIS OF COLORED COLOR COBALT-CONTAINING SHELL POWDERS
ON THE BASIS OF SILICON OXIDE PARTICLES¹Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: koshevar@igic.bas-net.by²Belarus State Economic University, Minsk, Belarus, e-mail: matveiko_np@mail.ru, pan1948@mail.ru

Cobalt-shell powders of different color have been synthesized using microgranules of technogenic SiO₂, and their properties have been studied.

Keywords: powder, the core-forming material, colour carrier, silicon oxid, core coated, cobalt oxid, dispersing, heat treatment.

Введение. В последнее время наметилась тенденция фиксировать микро- и наночастицы на поверхности микрогранул другого вещества, в результате чего эти частицы теряют способность к легкому компактированию [1–3]. Известны три основных метода нанесения частиц на микрогранулы: газофазный, сухое покрытие, растворные методы (химическое восстановление ионов металлов, золь-гель- и микроэмульсионная технологии, метод послойного нанесения и т. п.) [1–7].

Значительное количество публикаций посвящено получению этими методами окрашенных порошков на основе частиц оксида кремния. Например, авторы работы [8] применяли в качестве цветоносителя мезопористые кремнеземы, обладающие упорядоченной структурой пор. Для этого кремнезем пропитывали раствором соли соответствующего металла. При термической обработке в порах образуются наночастицы металла, которые располагаются на внешней поверхности кремнезема, формируя упорядоченную решетку, структура которой воспроизводит структуру пор кремнезема. Известны пигменты [9, 10], состоящие из сферических частиц оксида кремния диаметром 50 нм–50 мкм, покрытые оксидами железа или хрома и красящего вещества (берлинская лазурь, карминовый красный и др.). Синтез ядерных микроструктур «ядро в оболочке» – один из эффективных методов регулирования поверхностных и потребительских свойств материалов. Таким способом получают пигменты-наполнители для декоративно-защитных покрытий различного назначения. Компоненты, образующие хромогенную внешнюю обо-

лочку, используются в данном случае в количестве 5–25 % от массы носителя-ядра, что обеспечивает экономию цветных металлов. Таким образом, получение оболочковых порошков представляет научный и практический интерес.

Цель настоящей работы – получение ядерных микроструктур с использованием в качестве ядрообразующего материала частиц отечественного техногенного оксида кремния, а в качестве цветообразующей оболочки – гидратированного оксида кобальта, получаемого из раствора путем химического осаждения.

Основная часть. В качестве ядрообразующего материала применяли SiO_2 , получаемый из отходов производства фосфорной кислоты Гомельского химического комбината (ТУ РБ 00203714.006) со средним диаметром частиц 3 мкм. ζ -потенциал водной дисперсии частиц SiO_2 составляет 12,2 мВ. Цветообразующую оболочку формировали с использованием $\text{CoCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а).

При исследовании процесса синтеза применяли следующие физико-химические методы: 1) ИК-спектроскопию с Фурье-преобразованием на спектрофотометре M200 (Midas, USA); ИК-спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (разрешение 4 см^{-1}) и обрабатывали с помощью программы GRAMSS/32 фирмы Galactic, США; 2) дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, Дж. Паулик и Л. Эрдей фирмы MOM (Венгрия) в воздушной среде, эталон – прокаленная окись алюминия, скорость нагрева – $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$; 3) рентгенофазовый анализ (РФА) – на приборе ДРОН-2 с Cu-анодом; 4) гранулометрический состав порошков определяли на фотоседиментометре ФСХ-4; 5) измерение коэффициентов отражения окрашенных порошков для различных длин волн видимой части спектра производили на фотоэлектрическом шаровом фотометре ФМШ–56М с последующим расчетом по способу взвешенных ординат цветовых характеристик [12].

На первой стадии процесса синтеза с целью очистки микрогранул оксида кремния их диспергировали с применением лабораторной установки ЛДУ-3МПП (Россия) в 5%-ном растворе серной кислоты при $20\text{ }^\circ\text{C}$. Скорость вращения фрезы составляла 500 об./мин, а время обработки – 10 мин. После фильтрации и сушки в течение часа при $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ к полученному порошку SiO_2 приливали 0,5–2 М растворы хлорида кобальта при соотношении фаз твердая: жидкая: а) 1:2 и б) 1:10. На второй стадии к данной суспензии при нагревании ($80\text{ }^\circ\text{C}$) и постоянном перемешивании добавляли осадитель NaOH (50 г/л) и доводили pH смеси до 8–9. Полученный осадок после центрифугирования и фильтрации, многократной декантации водой, сушки при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$, подвергали термообработке в интервале $200\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1–3 ч.

На поверхности микрогранул выбранного SiO_2 имеются силанольные группы кислотного типа, которые в воде могут диссоциировать и вступать в ионообменные реакции с катионами металлов. При pH 8–9 диссоциация их достигает значительной величины, а гидроксиды металла осаждаются в растворе и на активной поверхности частиц SiO_2 в виде рентгеноаморфных гидрокомплексов, имеющих положительный заряд и электростатически взаимодействующих с отрицательно заряженными частицами SiO_2 . Локализованные в поверхностном слое в дальнейшем они затем могут подвергаться гидролизу и полимеризации [13].

С целью оптимизации синтеза была исследована зависимость цветотона порошков от условий проведения эксперимента (табл. 1). Как следует из этой таблицы, более высокая концентрация хлорида кобальта независимо от соотношения фаз способствует образованию порошков с возрастающей долей зеленой составляющей цвета. При соотношении фаз 1:2 и температуре обжига $800\text{ }^\circ\text{C}$ синтезируются порошки темно-

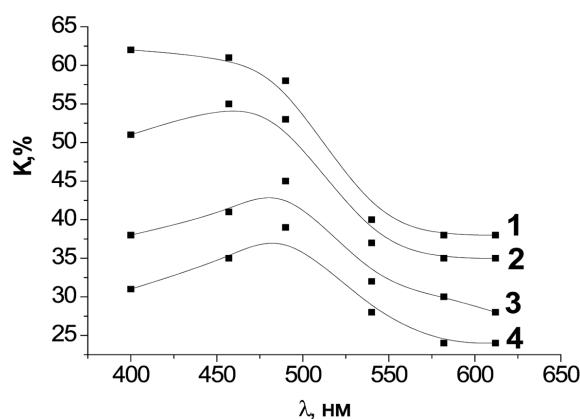


Рис. 1. Кривые отражения кобальтсодержащих ядерных порошков. K – коэффициент отражения (%), λ – длина волны видимой части спектра (нм). Содержание Co(II) , мас. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20

голубого тона, интенсивность окраски которых снижается с увеличением содержания SiO_2 . Понижение концентрации раствора CoCl_2 , но рост его объема и сохранение того же соотношения компонентов (составы 7–10) приводит к уменьшению интенсивности цветотона. При высоком содержании CoCl_2 (более 25 %) синтезируются порошки черного цвета (состав 11). Увеличение температуры обжига от 600 до 800 °С в большинстве случаев сопровождается повышением интенсивности окраски. Таким образом, были установлены условия синтеза порошков голубого, розового, зеленого и черного цветов.

Кривые спектрального отражения порошков по мере увеличения содержания оболочкообразующей фазы (рис. 1) характеризуются постепенным смещением максимумов коэффициентов отражения из синей спектральной области видимой части спектра (465 нм) в сине-зеленую (496 нм). В интервале длин волн 540–660 нм наблюдается сильное поглощение ионов Co(II) , находящихся в тетраэдрической координации. При этом цвет порошков изменяется от бледно-голубого до сине-зеленого и чисто зеленого.

Таблица 1. Зависимость цветотона синтезированных порошков от условий их получения

Номер состава	Концентрация CoCl_2 , моль/л	Объем раствора CoCl_2 , мл	Массовое соотношение $\text{SiO}_2/\text{CoCl}_2$	Цвет порошка		
				исходный	после обжига при T , °С	
					600	800
Соотношение фаз твердая: жидкая = 1:2						
1	1,5	50	6:1	Серо-розовый	Голубой	Темно-голубой
2	1,0	50	9:1	Серый	Светло-голубой	Голубой
3	0,5	50	19:1	Серый	Светло-голубой	Светло-голубой
Соотношение фаз твердая: жидкая = 1:10						
4	1,5	50	1,1:1	Бледно-розовый	Серо-зеленый	Зеленый
5	1,0	50	1,6:1	Бледно-розовый	Зеленый	Ярко-зеленый
6	0,5	50	3,3:1	Серо-розовый	Светло-зеленый	Светло-зеленый
7	1,0	50	1:1,18	Розовый	Зеленый	Темно-зеленый
8	0,25	200	1:1,18	Розовый	Серый	Серый
9	0,5	50	1,69:1	Серо-розовый	Зеленый	Ярко-зеленый
10	0,25	100	1,69:1	Светло-розовый	Серо-зеленый	Зеленый
11	2,0	75	1:1,78	Бледно-зеленый	Черный	Черный

Порошки, синтезированные при низком pH раствора CoCl_2 (1,2; 4,0; 5,0), до и после термообжига вообще не образуют окрашенных осадков. Это объясняется тем, что только в щелочной среде в растворе формируются гидроксоформы вида $[\text{CoOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, а также, возможно, гидрат-гидроксидные комплексы типа – $\text{Si-OH-Co}(\text{OH})_2$ или – $\text{Si-OCo}(\text{OH})_2$. Установлено, что увеличение продолжительности обжига от 1 до 3 ч при фиксированной температуре не оказывает дальнейшего влияния на цветотон и его интенсивность.

Из ИК-спектров (рис. 2) следует, что для изучаемых образцов характерны следующие полосы поглощения (ПП): (3100–3500 cm^{-1}) – валентные колебания адсорбированной молекулярной воды и гидроксогрупп, включенных в состав оболочки; (1400–1500 cm^{-1}) – деформационные колебания связей ОН-групп, входящих в состав гидроксида кобальта; (500–700 cm^{-1}) – валентные колебания связи Co-O ; (1100–1110 cm^{-1}) – валентные колебания, относящиеся к Si^{4+} ; (927–933 cm^{-1}) – колебания групп Si-O (связи с немостиковым атомом кислорода); (472–475 cm^{-1}) – деформационные колебания Si-O-Si .

Как известно [14], образующийся при осаждении $\text{Co}(\text{OH})_2$ существует в двух формах: неустойчивой синей и устойчивой розовой, которая образуется при высокой щелочности и повышенной температуре (80 °С). Эта форма на воздухе интенсивно окисляется и в результате старения образуется CoOON . Для этого соединения характерно присутствие ПП в виде плеча при 578 и 662 cm^{-1} , что связано с валентными колебаниями Co-O групп. Сопоставление спектров индивидуального CoOON (спектр № 2) и полученных kernовых порошков до их отжига (спектры № 4,5) свидетельствует о том, что ПП при 568, 599, 668 cm^{-1} , относящиеся, по-видимому, к колебаниям связи Co-O , несколько смещены под влиянием энергетического поля SiO_2 . Образование CoOON (слабый пик при $2\theta = 22,56^\circ$) подтверждает рентгенофазовый анализ.

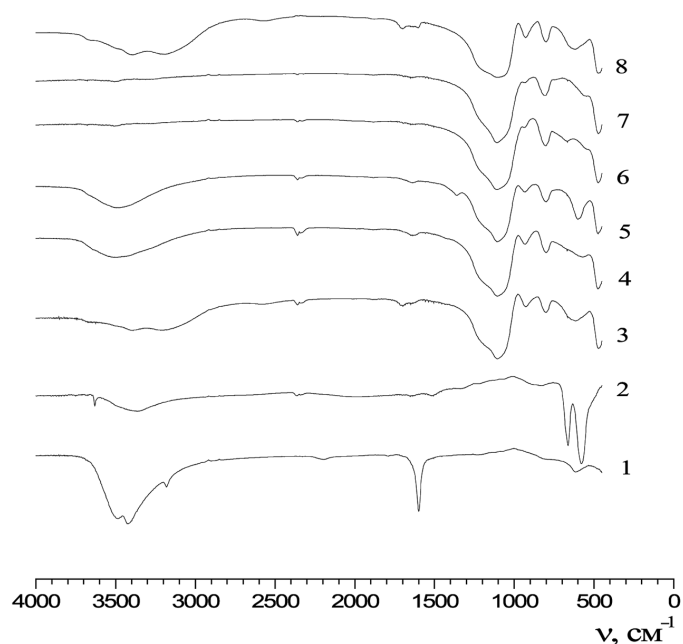


Рис. 2. ИК-спектры индивидуальных веществ и оболочковых порошков: 1 – исходный $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 2 – CoOOH , полученный для контроля; 3 – исходный SiO_2 ; 4 – $\text{SiO}_2/\text{CoOOH}$ (осадитель – аммиачный раствор); 5 – $\text{SiO}_2/\text{CoOOH}$ (осадитель- NaOH); 6 – $\text{SiO}_2/\text{CoOOH}$, обжиг при $800\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ч}$; 7 – механическая смесь SiO_2 и CoCl_2 , обжиг при $800\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ч}$; 8 – механическая смесь до обжига

В спектре осадка механической смеси частиц $\text{SiO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$ отсутствуют данные ПП (спектр № 8). Наблюдаемые сдвоенные ПП при $3391\text{--}3486$, $3181\text{--}3196\text{см}^{-1}$ в области валентных колебаний H_2O и ПП – при 1699 , 1602 см^{-1} в области деформационных колебаний H_2O позволяют предположить, что в данном случае, наряду с $\text{Co}(\text{OH})_2$, образуется $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot [\text{Co}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}]$. После термообработки порошков при $800\text{ }^\circ\text{C}$ все ПП в спектрах находятся лишь в области $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (спектр № 6) вследствие удаления OH -групп.

На рис. 3 представлены данные ДТА исходного и пропитанного раствором соли кобальта порошка SiO_2 , а также продукта, получаемого осаждением гидроксида кобальта в присутствии SiO_2 . Так, для исходного SiO_2 характерно наличие двух эндоэффектов: интенсивного (в области $168\text{ }^\circ\text{C}$), обусловленного десорбцией физически адсорбированной воды, и средней интенсивности при $740\text{ }^\circ\text{C}$, свидетельствующего о процессе дегидроксилирования. Потери массы на первом этапе термообработки составили 8% , а на втором – 19% . Для частиц SiO_2 , пропитанных раствором хлорида кобальта, наблюдаются слабый эндоэффект при $95\text{ }^\circ\text{C}$, вызванный, вероятно, потерей части адсорбированной воды и эндоэффект средней интенсивности при $162\text{ }^\circ\text{C}$, связанный с десорбцией ее со всей поверхности SiO_2 , а также эндоэффект, обусловленный потерей поверхностных гидроксидов. Это позволяет сделать вывод, что процесс пропитки SiO_2 раствором соли кобальта не сопровождается какими-либо химическими превращениями.

Для оболочковых порошков (кривая 3) наблюдается смещение в область более высоких температур (от 95 до $117\text{ }^\circ\text{C}$) эндоэффекта, связанного с потерей физически адсорбированной воды, снижением интенсивности и сдвигом почти на $100\text{ }^\circ\text{C}$ эндоэффекта, обусловленного десорбцией воды, связанной с поверхностью SiO_2 и поверхностных OH -групп и незначительный эндоэффект ($535\text{ }^\circ\text{C}$), связанный, по-видимому, с процессом дегидрирования. Эти изменения свидетельствуют о заметном влиянии химии поверхности SiO_2 на термопревращения, протекаемые в данном продукте.

Таким образом, различия, наблюдаемые в ИК-спектрах поглощения механической смеси частицы $\text{SiO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$ и синтезированных оболочковых порошков, а также в ДТА-кривых, подтверждают факт взаимодействия гидроксосоединений кобальта с активными поверхностными центрами частиц SiO_2 и участие последних в регулировании цветотона окрашенных порошков.

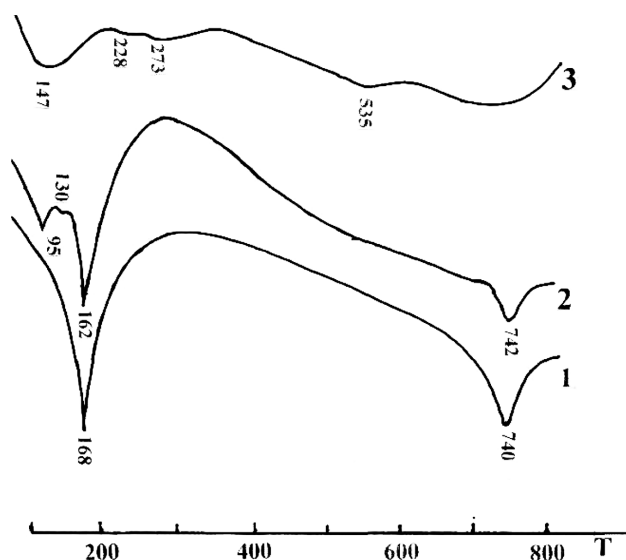


Рис. 3. ДТА кривые исходного SiO_2 и порошков, полученных пропиткой или осаждением: 1 – исходный SiO_2 ; 2 – SiO_2 , пропитанный раствором хлорида кобальта; 3 – $\text{SiO}_2/\text{CoOOH}$ (осадитель NaOH)

По данным РФА было установлено, что эти порошки рентгеноаморфны. Однако на дифрактограммах для образцов, синтезированных осаждением из концентрированных растворов CoCl_2 (составы 7, 8, табл.1) и после термообработки при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, были обнаружены рефлексы, относящиеся к CoO ($2\theta = 21,2; 36,8^\circ$) и Co_3O_4 ($2\theta = 18,45; 19,30; 22,4; 29,7^\circ$). Именно этим можно объяснить получение порошков черного цвета.

Наиболее интенсивной окраской характеризуются порошки, синтезированные при pH 9 (соотношение твердой и жидкой фаз 1:10), из 0,5 М раствора CoCl_2 и обжига при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа.

Были рассчитаны фотометрические координаты цветности X , Y , Z , доминирующая длина волны, чистота тона (определенные по цветовому треугольнику), а также гранулометрический состав и некоторые эксплуатационные свойства синтезированных цветных оболочковых порошков (табл. 2). Порошки имеют достаточно удовлетворительную химическую устойчивость к воде (чистота цвета не меняется после выдержки в течение 30 сут или кипячения 1 ч).

Таблица 2. Сравнительные физико-химические и эксплуатационные параметры синтезированных и известных кобальтсодержащих пигментов

Параметры	Синтезированные		Известные	
	зеленые	голубые	зеленые	голубые
Гранулометрический состав частиц, (%) размером:				
0,1–1	62,3	59,6		
1–2	34,8	40,1		
2–3	2,5	0,3		
3–5	0,5	–	–	–
Удельная поверхность по адсорбции азота, $\text{м}^2/\text{г}$	5,55	6,73	3,80	3,20
pH водной вытяжки	8	8	8	7
Фотометрические характеристики:				
X	32	26	34	23
Y	37	30	42	32
Z	31	44	24	45
Чистота цвета, %	36	17	41	19
Доминирующая длина волны, нм	558	490	559	474
Эксплуатационные параметры:				
маслоемкость (ГОСТ21119.8–75), мг/100г	37	32	20	16
укрывистость (ГОСТ 8784–75), $\text{г}/\text{см}^3$	80	60	62	90
химическая устойчивость к воде при $20\text{ }^\circ\text{C}$, сут	30	30	–	–

Значения укрывистости и маслосъемкости незначительно отличаются от соответствующих значений известных промышленных кобальтсодержащих пигментов. Порошки легко диспергируются в водных средах и в присутствии растворов и дисперсий полимеров с образованием устойчивых суспензий и паст. Такие порошки могут представить интерес в качестве пигментов-наполнителей для производства лакокрасочных материалов и различной продукции строительного назначения.

Заключение. Методом осаждения гидроксосоединений кобальта на поверхности частиц SiO_2 получены оболочковые порошки различного цветотона. Основными факторами, влияющими на окраску порошков, являются химия поверхности микрогранул, концентрация соли кобальта в растворе, соотношение твердой и жидкой фаз, pH осаждения, температура и время обжига.

Установлено, что образующиеся в момент химического осаждения гидроксосоединения кобальта взаимодействуют с активными центрами поверхности частиц оксида кремния. При этом возникает «предструктура» будущего материала «ядро в оболочке» в виде рентгеноаморфного гидроксокомплекса на поверхности SiO_2 , при дальнейшей термообработке которого получают окрашенные порошки.

Синтезированные цветные порошки (голубой, розовый, зеленый и черный) несколько уступают по интенсивности окраски дорогостоящим промышленным кобальтовым пигментам, полученным традиционным способом. Однако процесс их получения сопровождается снижением энергозатрат и экономией дорогостоящих солей кобальта.

Список использованной литературы

1. Губин, С. П. Микрогранулы и наночастицы на их поверхности / С. П. Губин, Г. Ю. Юрков, Н. А. Катаева // Неорган. материалы. – 2005. – Т.41, № 10. – С. 1159–1175.
2. Исследование морфологии синтезированных систем пигмент-наполнитель / Э. А. Аврутина и [др.] // ЖПХ. – 1994. – Т. 67, № 10. – С. 2215–2218.
3. Brushwell, W. Die Weisen des Erhaltens der matten Deckungen für pulvener der Farben / W. Brushwell // Farben und Lack. – 1985. Bd. 91, N 1. – С. 22–24.
4. Broll, V. A. Керновые пигменты / V. A. Broll // Chim. Zeitung. – 1977. – Bd. 101, № 7,8. – S. 319–322.
5. Седельникова, М. Б. Получение керамических пигментов на основе природного волластонита с использованием гель-метода / М. Б. Седельникова, В. М. Погребенков // Стекло и керамика. – 2005. – № 1. – С. 25–27.
6. Егорова, Л. А. Полимерные композиции на основе молибдофосфатов железа, кобальта и полиакрилатов / Л. А. Егорова, Н. И. Радищевская, Т. И. Извак // ЖПХ. – 2003. – Т. 76, № 2. – С. 338–339.
7. Неорганические сферические абсорбционные пигменты: заявка 19929109 Германия, МПК⁷ С 09 С 1/28.
8. Пфафф, Г. Пигменты на основе пластинчатых частиц кремнезема для создания специальных цветовых эффектов / Г. Пфафф // Неорган. материалы. – 2003. – Т. 39, № 2. – С. 170–173.
9. Частицы оксида титана, покрытые фосфатом алюминия: заявка 2333101 Великобритания: МПК⁶ С 09С 1/36.
10. Окрашенные частицы неорганического пигмента: заявка 38877 Япония: МКИ⁵ С 09 С 1/36.
11. Окрашенные пигменты на основе прозрачного ядра – частиц оксида титана размером 0,01–0,1 мкм, покрытых цветным оксидом металла: пат. 5137575 США, МКИ⁵ С 09 Д 5/36.
12. Ермилов, П. И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П. И. Ермилов, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. – Л., 1987.
13. Чалый, В. П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. – Киев, 1972.
14. Свиридов, В. В. Химическое и электрохимическое осаждение металлов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ; под ред. В. В. Свиридова. – Минск: Белгосуниверситет, 1998. С. 323–366.

Поступила в редакцию 21.07.2015