

Синтез пигментов на основе титанатов кобальта

О.В. Львов, Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова*

Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

**o.lvov@hq.tsc.ru*

Аннотация. Пигменты зеленого и бирюзового цвета были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе MgO-ZnO-Co₃O₄-TiO₂-Al₂O₃-Al на основе оксидов TiO₂, MgO, ZnO, Co₃O₄, Al₂O₃. В качестве топлива использовали порошок алюминия марки АСД-4, а в качестве окислителя применяли нитрат магния Mg(NO₃)₂·6H₂O. Для получения пигментов в мелкодисперсном состоянии в качестве газофицирующей добавки использовали гидроксид алюминия Al(OH)₃. Состав продуктов синтеза был определен с помощью рентгенофазового анализа (ДРОН-2М, фильтрованное Соk_α-излучение). Морфологию поверхности синтезированных порошков пигментов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (Philips SEM 515). Замена оксида Al₂O₃ на гидроксид алюминия Al(OH)₃ позволила снизить максимальные температур синтеза пигментов на ~500 °С и получить мелкодисперсную структуру шпинели непосредственно при СВ-синтезе в волне горения, исключая трудоемкую стадию измельчения готового продукта.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, неорганические пигменты, шпинель.

1. Введение

Повышенный спрос на неорганические пигменты обусловлен их более длительным сроком службы по сравнению с органическими пигментами. Диоксид титана, благодаря своим исключительно высоким техническим свойствам - термостойкости и светостойкости, является наиболее востребованным белым пигментом. Его традиционно используют для разбавления всех цветных красок до светлых тонов. Пигменты на основе TiO₂ широко используются в производстве керамических красок, пластмасс, химических волокон, резины, бумаги, печатных красок, строительных материалов, неорганических глазурей и эмалей и др. Пигменты шпинельного типа, содержащие титанаты кобальта, получают в основном керамическим методом путем нагревания шихты в течение 1 часа до температуры 1350°С [1–8].

Понятие «шпинель» охватывает большую группу соединений, общая формула которых A²⁺B³⁺O₄, где А и В- катионы со степенью окисления +2 и +3 соответственно. Сходство структур и параметров решеток шпинелей позволяет синтезировать на их основе пигменты различной цветовой гаммы за счет образования между ними твердых растворов замещения (шпинелидов). Используя металлотермические системы с восстановительной стадией, можно получить шпинельсодержащие материалы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Главное отличие СВС от традиционного печного синтеза является использование высококалорийных окислительно-восстановительных процессов, протекающих с большой скоростью и достигающих при этом высоких температур. Цель данной работы заключалась в получении методом СВС мелкодисперсных пигментов шпинельного типа в системе MgO-ZnO-Co₃O₄-TiO₂-Al₂O₃-Al, изучении их фазового состава и структуры.

2. Методика эксперимента

Для синтеза керамических пигментов использовали порошки оксидов MgO, Co₃O₄, ZnO, TiO₂ и гидроксид алюминия Al(OH)₃ квалификации «ч» и «хч». В качестве топлива применяли порошок алюминия марки АСД-4. Шестиводный нитрат магния Mg(NO₃)₂·6H₂O квалификации «хч» добавляли в качестве окислителя. Полученные смеси тщательно перетирали в агатовой ступке. Синтез шпинелей проводили в режиме послойного горения в градиентной печи сопротивления. Измерение температурно-временных профилей при СВ-

синтезе пигментов проводили с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР5-ВР-20 диаметром 100 мкм, помещенных в центр верхней части и сбоку образцов. Полученные пигменты измельчали в агатовой ступке. Фазовый состав продуктов синтеза изучали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-2М», фильтрованное $\text{CoK}\alpha$ -излучение. Морфологию поверхности синтезированных порошков пигментов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (Philips SEM 515).

3. Результаты и обсуждение

Пигменты шпинельного типа в системе $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ были получены методом СВС путем замены Al_2O_3 в шихте на TiO_2 анатазной формы. В результате полной замены оксида Al_2O_3 на TiO_2 в составе шихты происходит увеличение максимальной температуры синтеза пигмента с $1750\text{ }^\circ\text{C}$ до $\sim 1900\text{ }^\circ\text{C}$, и продукт приобретает более оплавленный внешний вид. Это связано с тем, что к основным ведущим реакциям синтеза: алюмотермической реакции взаимодействия Al с Co_3O_4 и прямому окислению алюминия, добавляется алюмотермическая реакция Al с TiO_2 .



Согласно рентгенофазовому анализу, основными являются фазы MgTi_2O_4 , CoTi_2O_4 , MgTi_2O_5 , CoTi_2O_5 , при этом содержание фаз алюмошпинелей минимально и связано с окислением Al . Наблюдаются фазы Mg_2TiO_4 , Co_2TiO_4 и $\text{Zn}_x\text{MgyCo}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$ (рис.1). Металлический титан не обнаружен, определяется только кобальт. Это указывает на то, что алюмотермическая реакция протекает не до конца.

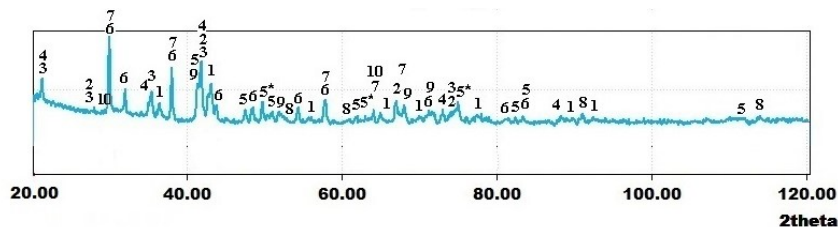


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов синтеза пигментов системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с полной заменой Al_2O_3 на TiO_2 в исходной шихте, где 1 – $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, 2 – Co_2TiO_4 , 3 – Mg_2TiO_4 , 4 – CoTi_2O_4 , 4* – MgTi_2O_4 , 5 – CoTiO_3 , 5* – MgTiO_3 , 6 – MgTi_2O_5 , 7 – CoTi_2O_5 , 8 – Co , 9 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Плавление продуктов связано не только с повышением максимальной температуры синтеза пигментов, но и с тем, что титансодержащие пигменты характеризуются более низкими температурами плавления шпинелей ($1470\text{--}1740\text{ }^\circ\text{C}$) по сравнению с алюмошпинелями ($1960\text{--}2135\text{ }^\circ\text{C}$). Кроме того, высокие температуры синтеза ($>1400\text{ }^\circ\text{C}$) способствуют разложению метатитанатов на TiO_2 и CoO .

Для получения пигментов в мелкодисперсном состоянии необходимо снизить максимальные температуры синтеза. Известно, что одним из способов снижения максимальной температуры синтеза является введение в состав шихты инертного вещества, например, оксида магния MgO . При низких температурах синтеза он является инертном, а при высоких – компонентом шпинелей. Кроме того, титанат магния Mg_2TiO_4 имеет самую высокую температуру плавления среди других титанатов присутствующих в синтезируемом пигменте. Он является пигментом белого цвета и способствует осветлению конечных СВС продуктов. Наилучшие результаты получены при добавлении в шихту пигмента системы

MgO-ZnO-Co₃O₄-TiO₂-Al дополнительно 30 мас.% MgO. Это позволило снизить максимальную температуру синтеза с 1900 °С до 1400 °С. Наблюдалось равномерное распределение частиц пигмента, спекшиеся участки в образцах не наблюдались. Цвет пигментов ярко зеленый.

Для получения пигментов в мелкодисперсном состоянии непосредственно в волне горения в шихту добавляли газофицирующую добавку в виде гидроксида алюминия Al(OH)₃. При применении 20% Al(OH)₃ был получен мелкодисперсный и однородный продукт. На рисунке 2 показана термограмма СВ-синтеза пигментов состава № 10 + 30% MgO + 20% Al(OH)₃ системы MgO-ZnO-Co₃O₄-TiO₂- Al(OH)₃-Al.

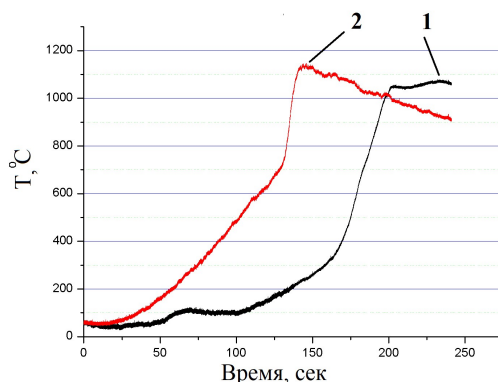


Рис. 2. Температурно-временные профили СВ-синтеза титансодержащей шпинели состава №10+30 мас. % MgO+20 мас. % Al(OH)₃, где 1 – термопара внутри образца, 2 – термопара снаружи образца.

Введение в состав шихты еще дополнительно 20 мас. % Al(OH)₃ также способствует снижению максимальной температуры синтеза с 1400 °С до ~1000÷1100 °С, что препятствует разложению титанатов и образованию перовскитоподобных фаз. Эндоеффекты, связанные с разложением Al(OH)₃, приводят к охлаждению горящего образца, поэтому максимальная температура синтеза внутри образца ниже чем снаружи.

На рисунке 3 представлена схема с использованием гидроксида алюминия Al(OH)₃ и без него. Разложение гидроксида алюминия Al(OH)₃ протекает с поглощением тепла и сопровождается выделением газообразных продуктов реакции (водяного пара), охлаждающих центральную часть образца, что также демонстрирует процесс синтеза пигмента, который предотвращает образование спекшихся продуктов.

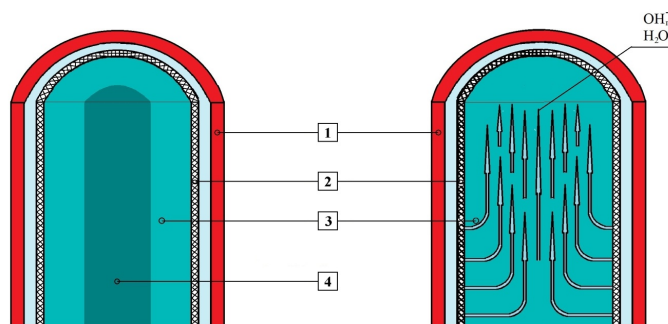


Рис. 3. Схема проведения синтеза с использованием гидроксида алюминия Al(OH)₃ и без него, где 1 – печь сопротивления, 2 – стаканчик из нержавеющей стали, 3 – синтезируемый образец, 4 – зона повышенных температур.

Рентгенофазовый анализ пигмента с газофицирующей добавкой показал, что основными фазами являются твердые растворы алюмошпинелей CoAl₂O₄ и MgAl₂O₄, присутствуют

твердые растворы на основе ортотитанатов и метатитанатов Co и Mg (рис. 4). Цвет полученных пигментов – бирюзовый. Бирюзовый цвет пигментов обусловлен присутствием значительного количества CoAl_2O_4 образующегося из гидроксида алюминия, входящего в состав шихты.

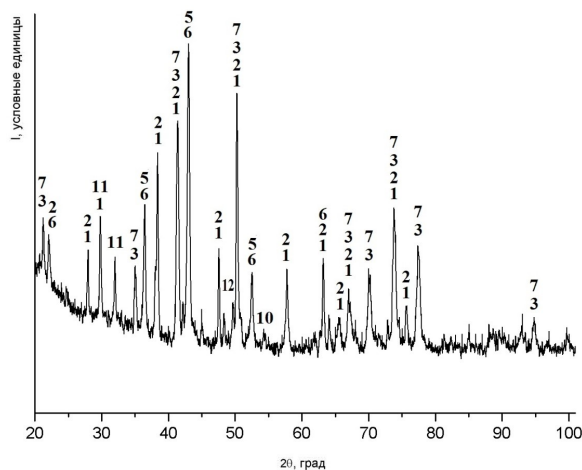


Рис. 4. Дифрактограмма продуктов синтеза титаносодержащего СВС пигмента системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Al(OH)}_3$, где в качестве инерта используется MgO в количестве 20 мас. % и Al(OH)_3 в количестве 20%, где 1 – CoTiO_3 , 2 – MgTiO_3 , 3 – Mg_2TiO_4 , 4 – Co_2TiO_4 , 5 – CoAl_2O_4 , 6 – MgAl_2O_4 , 7 – MgTi_2O_4 , 8 – Co , 9 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10 – MgTi_2O_5 , 11 – TiO_2 , 12 – CoO .

Выделяющиеся в процессе термического разложения $\text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (пар) газы разрыхляют шихту в зоне прогрева, снижая максимальную температуру горения, что позволяет вести синтез в твердой фазе без плавления продукта, получая его в мелкодисперсном состоянии, что подтверждается микрофотографией структуры пигмента (рис. 5). Видно, что пигмент имеет мелкодисперсную структуру. Использование в составе шихты Al(OH)_3 способствует получению пигмента с размером частиц ≤ 5 мкм.

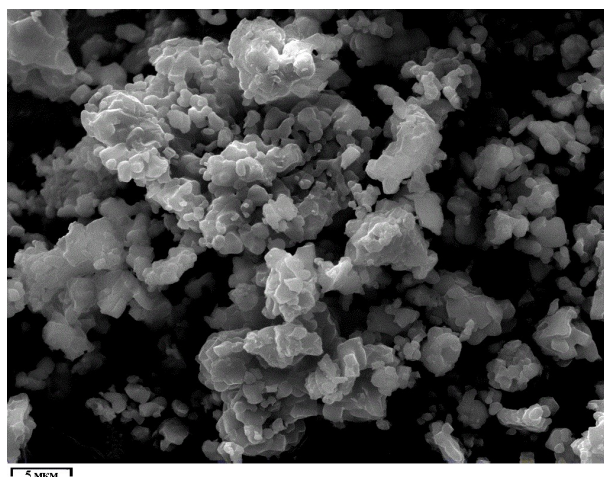


Рис. 5. Микрофотография структуры пигмента с газофицирующей добавкой (20 мас.% Al(OH)_3), исходная шихта которого состоит из смеси MgO , ZnO , Co_3O_4 , TiO_2 , Al(OH)_3 , $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Al (Philips SEM 515).

Таким образом, на основе оксида титана, кобальта и магния с добавкой Al(OH)_3 синтезированы пигменты бирюзового цвета. Данные пигменты могут быть использованы в составе керамических красок и глазурей, в акриловых красках. На рисунке 6 представлен внешний вид пигментов.

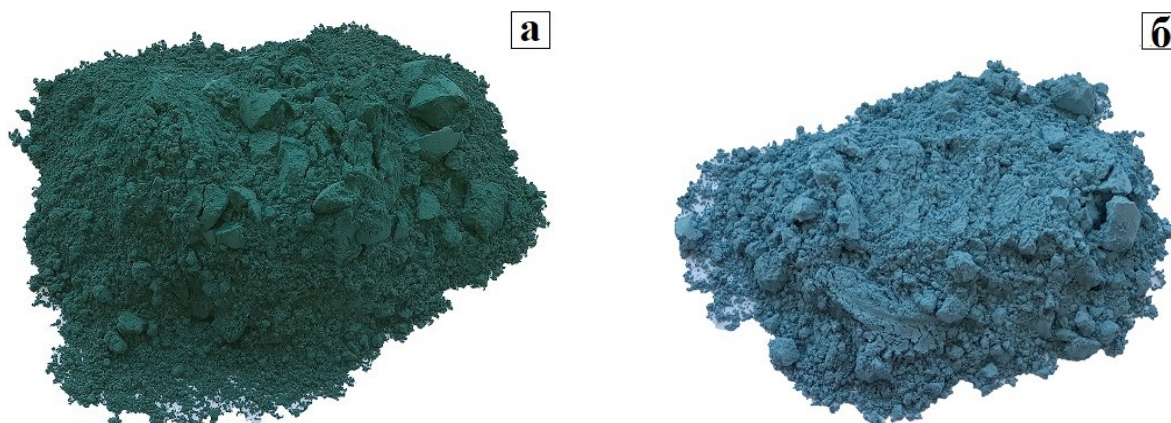


Рис. 6. Фотографии титаносодержащих пигментов: а) пигмент с добавкой 30 мас. % MgO, б) пигмент с добавками +30 мас. % MgO +20 % Al(OH)₃.

4. Заключение

На основе титаносодержащих шпинелей синтезированы ярко зеленые и бирюзовые пигменты. Введение дополнительно газифицирующей добавки Al(OH)₃ в количестве 20 мас. % позволило не только снизить максимальную температуру синтеза, но и получить бирюзовый пигмент с размером частиц 0.1–5 мкм за счет газов выделяющиеся в процессе разложения Al(OH)₃, препятствующих спеканию зерен шпинелей.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ТНЦ СО РАН (проект № FWRF-2024-0010).

5. Литература

- [1] Г.И. Масленникова, И.В. Пищ, *Керамические пигменты*. Москва: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009.
- [2] V.M. Talanov, V.V. Ivanov, V.B. Shirokov, M.V. Talanov, Theory of structural phase transition in MgTi₂O₄, *Crystallography Reports*, **60**(1), 101–110, 2015, doi: 10.7868/S0023476113010189
- [3] Р.Р. Губайдуллин, В.И. Максимочкин, М.Я. Гареева, Н.Н. Биккулова, Особенности образования титаномагнетитов ряда Mg₂TiO₄–FeFe₂O₄, *Геофизические исследования*, **16**(2), 77–88, 2015.
- [4] I. Mihailova, L. Radev, D. Mehandjiev, Co₂TiO₄ spinel: synthesis and catalytic activity in oxidation reactions, *Oxidation communications*, vol. **35**(1), 58–71, 2012.
- [5] K.C. Yang, P.Y. Shen, On the spinel formation in Co_{1-x}O/Co₂TiO₄ composites via reactive sintering, exsolution and oxidation, *Ceramics international*, vol. **37**(4), 1345–1351, 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.12.011
- [6] M. Ramezani, S.M. Hosseinpour-Mashkani, Controlled Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Application of Co₂TiO₄ Nanoparticles, *Journal of electronic materials*, vol. **46**(2), 1371–1377, 2017, doi: 10.1007/s11664-016-5129-6
- [7] M.A. Prosnikov, A.D. Molchanova, R.M. Dubrovin, K.N. Boldyrev, et al., Lattice dynamics and electronic structure of cobalt-titanium spinel Co₂TiO₄, *Physics of the solid state*, vol. **58**(12), 2516–2522, 2016, doi: 10.1134/S1063783416120258
- [8] T.V. Osinkina, S.A. Krasikov, A.S. Russkih, E.M. Zhilina, A.V. Dolmatov, R. A. Apakashev, M. Adeli, Influence of Conditions for Metallothermic Reduction of Titanium Dioxide on the Phase Formation of Titanium Alum in oxides, *AIP Conference Proceedings*, vol. **2313**, 060013, 2020, doi: 10.1063/5.0032884