

Фролова Л.А.

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій

Родін Д.О.

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій

Нікітін М.О.

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій

ВПЛИВ СКЛАДУ ТА ПАРАМЕТРІВ СИНТЕЗУ НА КОЛЬОРОВІ І ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Fe-Al-Co ШПІНЕЛЬНИХ ПІГМЕНТІВ

Шпінельні пігменти відносяться до групи складних металооксидних пігментів, які вивчаються дослідниками протягом багатьох років.

Широко використовуються пігменти зі структурою шпінелі в керамічній, хімічній, лакофарбовій промисловості. Такі пігменти охоплюють широкий діапазон кольорів і більшість з них термічно стабільні до 1400°C, стійкі до лугів, кислот. В даний час використовуються різні технології їх отримання, такі як: керамічна, золь-гель, плазмохімічна, високотемпературного синтезу. Високотемпературний процес синтезу неорганічних шпінельних пігментів, використовується найчастіше, але має ряд недоліків. З метою зниження енерговитрат і температури синтезу, при отриманні пігментів складної структури, в даній роботі використаний метод осадження вихідних компонентів у вигляді подвійних гідроксидів з подальшим промиванням, сушінням, випалом.

В статті розглянуто вплив модифікаторів на кольорні властивості пігментів у системі Fe-Co-Al-O-H та Fe-Co-Al-O. Встановлено, що яскраво-синій колір пігментам надає алюмокобальтова шпінель. У темнозабарвлених пігментах колір визначають ферошпінелі CoFe_2O_4 і Fe_3O_4 . Системи Fe-Co-O та Co-Al-O утворюють безперервні ряди твердих розчинів, у той час як Fe-Al-O, обмежено розчинні і утворюють тверді розчини лише до певних меж. Цим пояснюється той факт, що зі збільшенням мольної концентрації хромофора в шпінелях типу FeCo_2O_4 , інтенсивність забарвлення зразків рівномірно збільшується. Забарвлення шпінелей FeAl_2O_4 зі збільшенням вмісту Al_2O_3 змінюється від яскраво-жовтого через брудно-жовтий до білого. Фотокаталітична активність прожарених пігментів вища для складів Fe-Co та Co-Al. Тобто для отримання пігментів з необхідними властивостями (кольором, відтінком, інтенсивністю та фотокаталітичною активністю) потрібно чітко витримувати технологічні параметри. Таким чином, встановлені не тільки оптимальні співвідношення катіонів-хромофорів у складі шпінельних пігментів, але і можливість регулювання яскравості і насиченості кольору.

Ключові слова: фотокаталіз, колір, шпінель, ферити, гетит.

Постановка проблеми. Неорганічні пігменти вивчаються багатьма дослідниками протягом багатьох років [1-4]. Синтез високодисперсних, із заданими властивостями, шпінельних пігментів є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Шпінельні пігменти відносяться до групи складних металооксидних пігментів. Широко використовуються пігменти зі структурою шпінелі в керамічній і хімічній промисловості. Вони охоплюють широкий діапазон кольорів і більшість з них термічно стабільні до 1400°C. Вони стійкі

до лугів, кислот, розплавленого скла [5]. Іншою перевагою є їх повна ізоморфність, що дозволяє створювати багато проміжних кольорів [6, 7]. В даний час використовуються різні технології їх отримання: керамічна, золь-гель, плазмохімічна, високотемпературного синтезу [8, 9]. Майже завжди використовується високотемпературний процес для синтезу неорганічних пігментів, що має ряд недоліків. Відомо, що колір пігментів залежить від іонів хромофорів, що входять до складу кристалічної решітки пігментів. У пігментах, у тому числі і в шпінелях основними хро-

мофорами є іони перехідних металів: Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Cu^{2+} та ін. Вони мають неповністю завершену електронну оболонку і мають високу поляризаційну здатність.

З метою зниження енерговитрат і температури синтезу при отриманні пігментів складної структури, в даній роботі використаний метод осадження вихідних компонентів у вигляді змішаних гідроксидів з подальшим промиванням, сушінням, випалом.

Постановка завдання. Мета даної роботи – вивчення закономірностей забарвлення пігментів та визначення оптимальних складів для отримання шпінелей з використанням методу осадження та подальшої термообробки.

2. Методики проведення експерименту

Для одержання спільно осаджених гідроксидів використовували водні розчини солей. Умови синтезу варіювали за наступними параметрами: природа вихідних солей металів, співвідношення катіонів металів, концентрація розчинів солей (0,5 моль/л). Відтінки пігменту варіювали за рахунок додавання розчинів солей металів у різних співвідношеннях. Результати вимірювання кольорних характеристик обробляли за допомогою симплекс-решітчастого планування експерименту. Отримані значення відгуків наносили двовимірну діаграму в залежності від відповідних величин x_i .

Експерименти з каталітичного розкладання проводили в скляній посудині за 25°C при постійному струмуванні. УФ-лампа ДКВ 9 з ефективним спектральним діапазоном 180-275 нм використовувалася як джерело опромінення. Інтенсивність ультрафіолетового випромінювання становила близько 3 мВт/см². Концентрацію 4-нітрофенолу (4-НФ) визначали за допомогою спектрофотометра UV 5800 PC.

Ступінь розкладання розраховували щодо зменшення концентрації 4-НФ у водному розчині за формулами:

$$\%X = \frac{(\text{Co} - \text{Ct})}{\text{Co}} 100\% \quad (1)$$

де: C_0 – початкова концентрація 4-НФ у розчині, мг/л,

C_t – концентрація 4-НФ у розчині на момент часу t , мг/л.

Рентгенограми пігментів отримували на приладі ДРОН-2.0 в монохроматизованому мідному випромінюванні з нікелевим фільтром. Визначення кольорних характеристик і чистоти кольору проводили за допомогою компаратора кольору ФКЦШ-М.

Виклад основного матеріалу. Результати вимірювань кольорних характеристик пігментів системи Fe-Al-Co-O-H та Fe-Al-Co-O (до та після термообробки) наведено у таблицях 1 і 2 та рисунках 1-3. Аналізуючи отримані дані, можна сказати, що колір обумовлений фазовим складом утворених гідроксидів і оксигідроксидів. Жовтий колір зразка № 1 відповідає утворенню гетиту. Зміна насиченості жовтого кольору на стороні трикутника Fe-Al залежить від вмісту алюмінію. Причому кольороутворення відбувається згідно із законом адитивності. Присутність алюмінію призводить до утворення твердих розчинів оксигідроксидів заліза і алюмінію. Дослід № 4 відповідає утворенню гідроксиду алюмінію білого кольору. Зразки № 5 і 6 відповідають різному вмісту кобальту і визначають рожево-бузкові кольори утворених продуктів. Співосаджені оксигідрокси кобальту і заліза відповідають утворенню твердого розчину оксигідроксидів. Гідроксид кобальту має темно-зелений колір з тютюновим відтінком – довжина хвилі 591 нм відповідає жовто-зеленій ділянці спектру. Комбінації катіонів кобальту і заліза надають пігментам коричневий відтінок, переважна довжина хвилі яких 596 нм відповідає червоній області спектра.

Таблиця 1

Колірні характеристики пігментів Fe-Al-Co-O-H до прожарювання

№	Склад			КДВ, %	I	P, %	$X_{4-\text{нф}}^n$
	Fe	Al	Co				
1	1,00	0	0	36,49	588	69	75,75
3	0,67	0,33	0	33,85	599	50	88,51
2	0,33	0,67	0	33,24	596	40	78,56
4	0	1,00	0	94,25	700	1	42,4
6	0	0,67	0,33	79,97	700	5	51,34
5	0	0,33	0,67	62,68	605	10	80,32
7	0	0	1,00	26,15	591	15	53,04
9	0,33	0	0,67	28,33	596	40	70,51
8	0,67	0	0,33	18,76	595	30	61,37
10	0,33	0,33	0,33	25,23	595	35	71,43

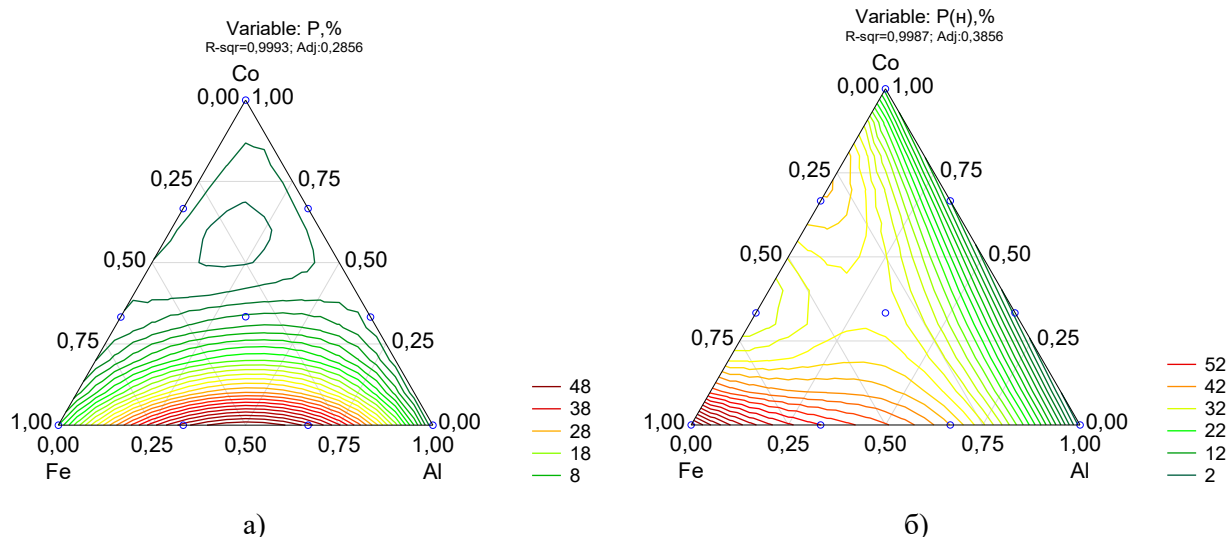


Рис. 1. Залежність чистоти кольору пігментів від хімічного складу а) температура синтезу 30°C б) температура синтезу 800°C

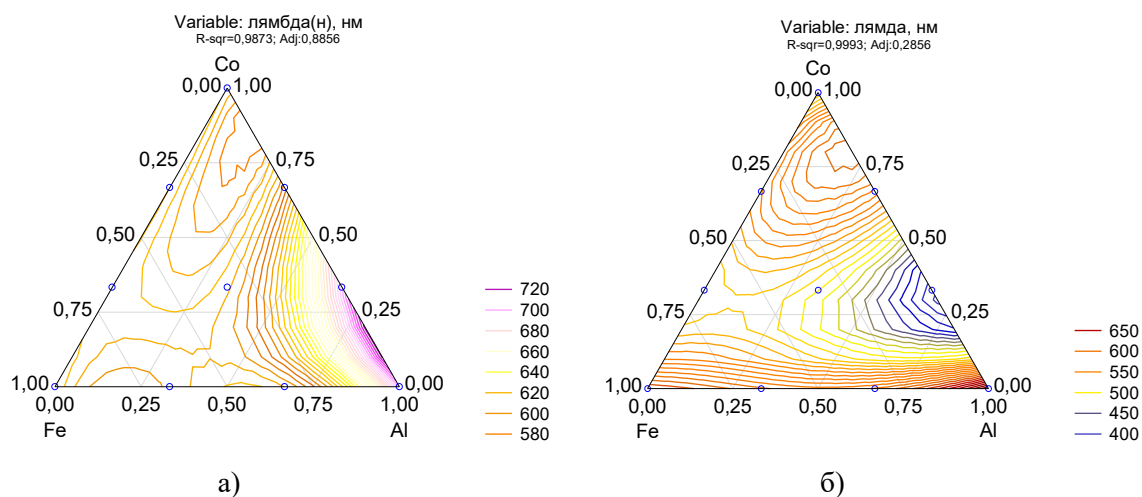


Рис. 2. Залежність колірної тону пігментів від хімічного складу а) температура синтезу 30°C б) температура синтезу 800°C

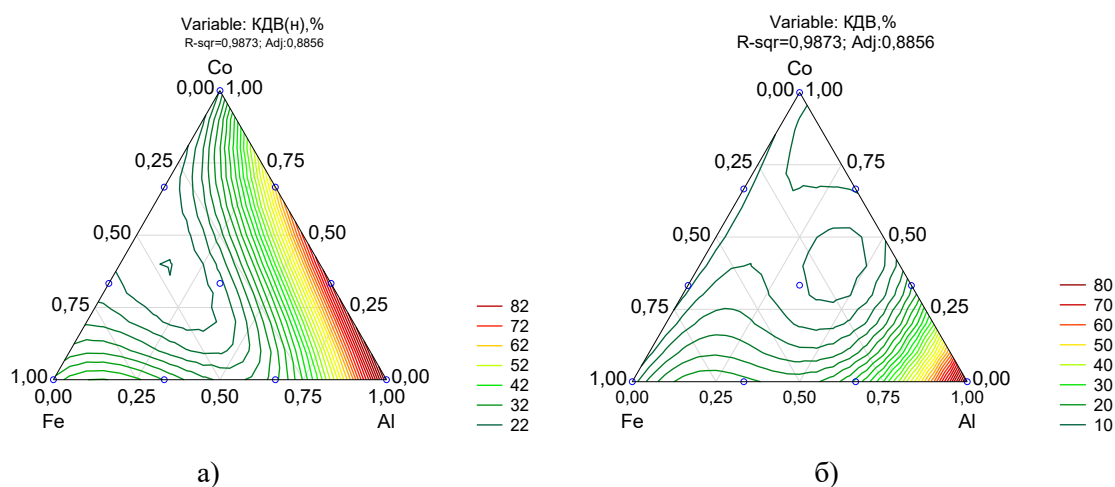


Рис. 3. Залежність КДВ пігментів від хімічного складу а) температура синтезу 30°C б) температура синтезу 800°C

Великий вміст заліза надає пігменту темно-коричневого кольору. Потрійна точка (Fe – Al – Co) має також коричневий колір.

Було виявлено позитивний вплив катіону алюмінію на блиск пігментів. Найбільший показник КДВ (коефіцієнт дзеркального відображення) свідчить про хороший блиск для точки № 4 (1.00 Al – 94,52%).

Оскільки чистота кольору Р – це ступінь наближення даного кольору до чистого спектрального, вираженого в частинах одиниці, найбільшою чистотою володіють кольори спектру. Тому чистота всіх спектральних кольорів приймається за одиницю, незважаючи на їх різну насиченість. Найбільш насичений синій колір, найменш – жовтий. Особливо насичені кольори спостерігаються в спектрі, який не містить домішок білого або чорного. Було встановлено, що додавання до катіонів заліза кобальту або алюмінію збільшує чистоту кольору приблизно на 20-25%. Для вивчення впливу термообробки пігменти прожарювали при 780-800 °С. Результати наведено у таблиці 2.

Після прожарювання, внаслідок утворення шпінелей, кольори змінилися. Кольороутворення відбувається у відповідності з утворенням шпінельних сполук. Показник яскравості і блиску знизився, але залишився досить високим у пігментів системи Fe-Al-O, до складу яких входить алюміній (0,67 Al – 24,35 %; 0,33 Al – 20, 62%). Потрібно враховувати те, що зі збільшенням чистоти кольору коефіцієнт відбиття збільшується.

При термообробці двокомпонентних пігментів колірний тон змінився наступним чином: у комбінаціях з алюмінієм він збільшився (579-630 нм), у комбінаціях з кобальтом – знизився (400-560 нм). Очевидно, що після термообробки відбувається зсув кольору в довгохвильову область спектру і до збільшення інтенсивності забарвлення. Наприклад, загальна присутність у розчині катіонів

заліза і алюмінію зумовила теракотово-червоний колір пігментів. Пігменти, до складу яких входили алюміній та кобальт, з рожевих перейшли у яскраво-сині. Комбінації кобальту із залізом дали сіро-коричневі відтінки. Це пов'язано з тим, що зазвичай інтенсивність кольору, що виникає при d-d переходах в іонах перехідних металів при октаедричному розташуванні порівняно мала. Однак через коливальний рух атомів у сполуці можлива поява слабкого поглинання світла. Ступінь насиченості кольору пігменту залежить також від його чистоти. З двох рівнонасичених кольорів більш насиченим сприймається світліший. Чистота кольору залишилася високою лише у пігментів, до складу яких входили залізо та алюміній (Р = 44%).

Найбільш характерні рентгенограми пігментів наведено в рисунках 4,5. Спільним для всіх рентгенограм є наявність складних сполук, які визначають колір пігментів. Інтенсивність кольору кобальтової шпінелі залежить від положення катіону кобальту в кристалічній структурі та його координаційного числа. Для сполук кобальту (точка № 5 табл. 2), в яких катіон кобальту знаходиться в тетраедричній координації, характерна довжина хвилі 579-580 нм. При співвідношенні, що відповідає точці № 6, присутність іонів кобальту в октаедричному оточенні призводить до появи поглинання в інтервалі довжин хвиль 400-410 нм. Крім того, якщо розглянути систему Co-Al-O, то число можливих шпінелей значно зростає за рахунок їх здатності до утворення твердих розчинів, в яких межі нормальних та обернених шпінелей розділені двофазним оксидом. Зазвичай шпінель CoAl_2O_4 відносять до прямої. Але шпінель можна представити як CoCo_2O_4 із заміщенням всього кобальту на алюміній. Цим можна пояснити незалежність виду рентгенограм від співвідношення алюмінію і кобальту. Очевидно, що чим більший вміст

Таблиця 2

Колірні характеристики пігментів Fe-Al-Co-O (після прожарювання за температури 800°C)

№	Склад			КДВ, %	, нм	Р, %	$X_{4-нф}$
	Fe	Al	Co				
1	1	0	0	12,76	630	10	68,35
2	0,67	0,33	0	20,66	602	45	80,7
3	0,33	0,67	0	24,47	601	45	77,48
4	0	1	0	85,85	700	0	81,34
5	0	0,67	0,33	19,16	400	1	68,38
6	0	0,33	0,67	12,12	579	1	70,08
7	0	0	1	10,61	500 $\ddot{y}$	0	66,76
8	0,33	0	0,67	9,34	560 $\ddot{y}$	1	75,68
9	0,67	0	0,33	9,48	510 $\ddot{y}$	0	74,75
10	0,33	0,33	0,33	10,19	499	4	77,56

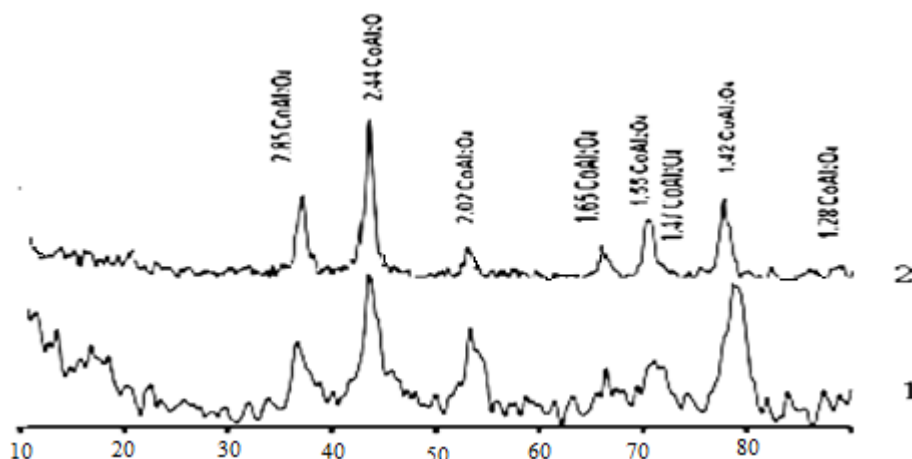


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми пігментів, отриманих співосадженням з прожарюванням за температури 800°C 1 – зразок 5 табл. 2, 2 – зразок 6 табл. 2

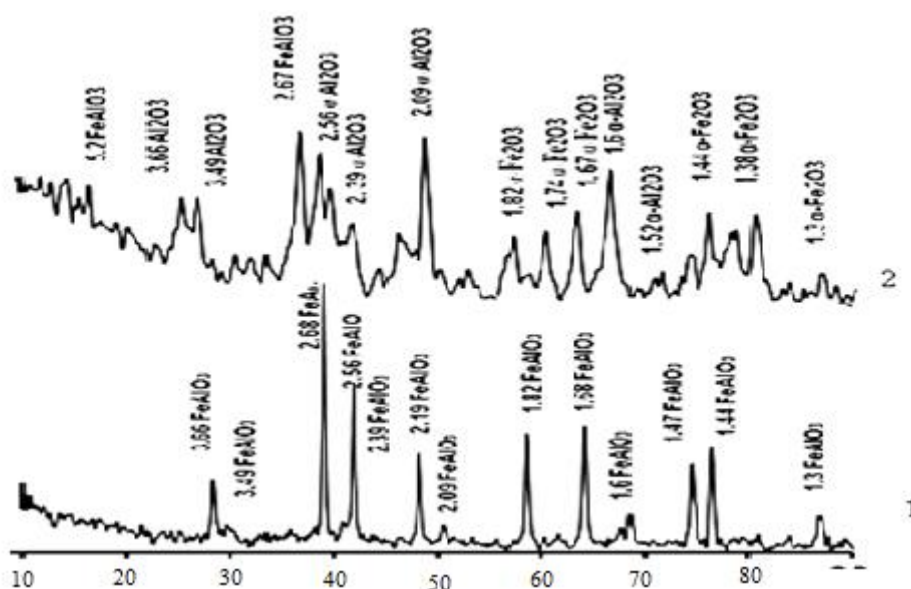


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми пігментів, отриманих співосадженням з прожарюванням за температури 800°C 1 – зразок 2 табл. 2, 2 – зразок 3 табл. 2

алюмінію, тим менше межа розчинності кобальту. Таким чином, на рентгенограмах спостерігається наявність однієї фази CoAl_2O_4 , а відрізняються вони ступенем кристалічності систем. Система Fe-Al-O характеризується залежністю фазового складу утворених речовин від вихідного складу. Збільшення кількості алюмінію призводить до появи сполуки FeAlO_3 та індивідуальних оксидів.

Фотокаталітичні властивості непрожарених пігментів вищі ніж після термообробки (шпінелей Fe-Al (рис. 6)). Склади, що відповідають сторонам трикутника Fe-Co та Co-Al після прожарювання за температури 800°C показали підвищення ступеню деструкції 4-НФ порівняно з отриманими за температури 30°C.

Висновки. В роботі було вивчено вплив модифікаторів на колірні властивості пігментів у системі Fe-Co-Al-O-H та Fe-Co-Al-O. Колір синіх пігментів обумовлений алюмокобальтовою шпінеллю. У темнозабарвлених пігментах колір визначають ферошпінелі CoFe_2O_4 і Fe_3O_4 .

Системи Fe-Co-O та Co-Al-O утворюють безперервні ряди твердих розчинів у той час, як Fe-Al-O, обмежено розчинні один в одному і утворюють тверді розчини лише до певних меж. Цим пояснюється той факт, що зі збільшенням мольної концентрації хромофора в шпінелях типу FeCo_2O_4 інтенсивність забарвлення зразків рівномірно збільшується, а забарвлення шпінелей FeAl_2O_4 зі збільшенням вмісту Al_2O_3 змінюється від яскраво-

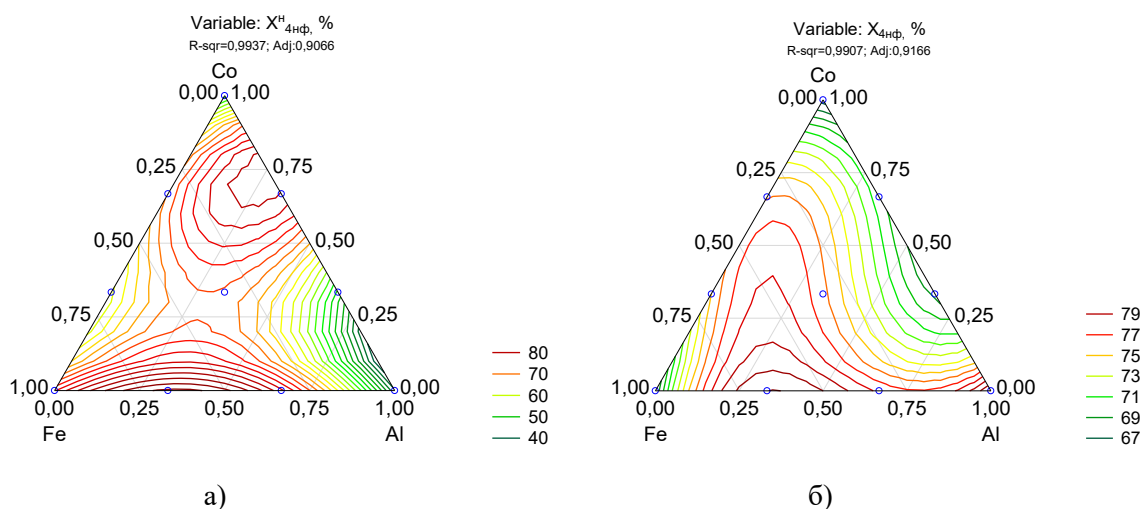


Рис. 6. Залежність ступеня фотокаталітичної деструкції 4-нітрофенолу в присутності шпінельних пігментів від хімічного складу а) температура синтезу 30°C б) температура синтезу 800°C

жовтого через брудно-жовтий до білого. Гранична розчинність Fe_2O_3 в Al_2O_3 становить близько 60%, а Al_2O_3 в Fe_2O_3 – 80%.

Фотокаталітична активність пігментів в реакції розкладу 4-НФ для прожарених пігментів вища для складів Fe-Co-O та Co-Al-O.

Тобто для отримання пігментів з необхідними властивостями (кольором, відтінком, інтенсивністю та фотокаталітичною активністю) потрібно

чітко витримувати оптимальні технологічні параметри. Таким чином, встановлені не тільки оптимальні співвідношення катіонів-хромофорів у складі шпінельних пігментів, але і можливість регулювання яскравості і насиченості кольору. На підставі проведених досліджень для одержання пігментів різної колірної гами пропонується технологія одержання шпінельних пігментів методом осадження та подальшою термообробкою.

Список літератури:

1. Peng X., Zhang Q., Cheng J., Yuan J., Wu Y., Jie J. Preparation and characterization of a stable nano-sized $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ink for glass decoration by ink-jet printing. *Glass Physics and Chemistry*, 2017. 43, Pp. 246-256. <https://doi.org/10.1134/S1087659617030105>
2. Dalpasquale M., Mariani F. Q., Mueller M., Anaissi F. J. Citrus pectin as a template for synthesis of colorful aluminates. *Dyes and Pigments*, 2016. 125, Pp.124-131. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.10.015>
3. Dippong T., Mereu R. A. Effect of La^{3+} on thermal, structural and morphological properties of Zn-Co ferrite spinel-based pigments. *Ceramics International*, 2024. 50(7), Pp.10314-10324. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.343>
4. Ahmad Z., Tanveer M., Arslan M., Shafat M., Shahid M. A. Surface Morphological Characterization of $\text{Co}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Spinel Ferrites Synthesized by Solid State Reaction Method. *Advances in Nanoparticles*, 2023. 12(3), Pp.139-146. DOI: 10.4236/anp.2023.123011
5. Fernández A. L., de Pablo L. (2002). Formation and the colour development in cobalt spinel pigments. *Pigment & resin technology*, 31(6), Pp. 350-356. <https://doi.org/10.1108/03699420210449043>
6. Dondi M., Zanelli C., Ardit M., Cruciani G., Mantovani L., Tribaudino M., Andreozzi G. B. Ni-free, black ceramic pigments based on Co-Cr-Fe-Mn spinels: A reappraisal of crystal structure, colour and technological behaviour. *Ceramics International*, 2013. 39(8), Pp. 9533-9547. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.072>
7. Tavakolipour R., Pournajaf R., Grazenaite E. (2024). Synthesis and doping of high-temperature resistant spinel nano pigments: A review, 2024. 4(1), Pp. 1-12 <https://doi.org/10.53063/synsint.2024.41191>
8. Molinari C., Conte S., Zanelli C., Ardit M., Cruciani G., Dondi M. Ceramic pigments and dyes beyond the inkjet revolution: from technological requirements to constraints in colorant design. *Ceramics International*, 2020. 46(14), Pp.21839-21872. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.302>
9. Kalendová A. Application of spinel pigments in anticorrosive heat-resistant coatings. *Pigment & resin technology*, 2000. 29(3), Pp.164-172. <https://doi.org/10.1108/03699420010334321>

Frolova L.A., Rodin D.O., Nikitin M.O. INFLUENCE OF COMPOSITION AND SYNTHESIS PARAMETERS ON COLOR AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF Fe-Al-Co SPINEL PIGMENTS

Spinel pigments belong to the group of complex metal oxide pigments, which have been studied by many researchers for many years. Pigments with a spinel structure are widely used in the ceramic, chemical, and paint industries. Such pigments cover a wide range of colors and most of them are thermally stable up to 1400°C, resistant to alkalis and acids. Currently, various technologies are used for their production, such as: ceramic, sol-gel, plasma-chemical, high-temperature synthesis. The high-temperature process of synthesis of inorganic spinel pigments is used most often, but has a number of disadvantages. In order to reduce energy consumption and synthesis temperature when obtaining pigments of complex structure, this work used the method of precipitation of starting components in the form of double hydroxides with subsequent washing, drying, and firing. The article considers the influence of modifiers on the color properties of pigments in the Fe-Co-Al-O-H and Fe-Co-Al-O systems. It was found that the bright blue color of the pigments is given by aluminum-cobalt spinel. In dark-colored pigments, the color is determined by ferros spinels CoFe_2O_4 and Fe_3O_4 . The Fe-Co-O and Co-Al-O systems form continuous series of solid solutions, while Fe-Al-O is limitedly soluble and forms solid solutions only to certain limits. This explains the fact that with an increase in the molar concentration of the chromophore in spinels of the FeCo_2O_4 type, the color intensity of the samples increases uniformly. The color of FeAl_2O_4 spinels with increasing Al_2O_3 content changes from bright yellow through dirty yellow to white. The photocatalytic activity of calcined pigments is higher for the Fe-Co and Co-Al compositions. That is, to obtain pigments with the necessary properties (color, shade, intensity and photocatalytic activity), it is necessary to clearly maintain technological parameters. Thus, not only the optimal ratio of cations-chromophores in the composition of spinel pigments has been established, but also the possibility of adjusting the brightness and saturation of the color.

Key words: photocatalysis, color, spinel, ferrites, goethite.