

Синтез пигментов на основе соединений марганца методом горения растворов

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

Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

**lvov-osm@yandex.ru*

Аннотация. Методом горения растворов (цитрат-нитратный синтез) получены керновые пигменты коричнево-бежевой гаммы, ядром которых служит минеральный наполнитель, покрытый твердыми растворами на основе алюмомагнезиальной и марганцевых шпинелей. В качестве исходных реагентов использовали растворы нитратов магния, марганца и алюминия, а в качестве подложки – минерал маршалит. Количественный состав исходных компонентов рассчитывали из соотношения пигмент:маршалит = 1:3. Активное выделение газов в процессе горения облегчает формирование продукта в виде порошка в мелкодисперсном состоянии. Энергетической и газогенерирующей органической добавкой служила гидрокситрикарбоновая лимонная кислота $(\text{HOOCCH})_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$. Необходимая кислотность раствора регулировалась концентрированным аммиаком. Использование минеральной основы позволяет значительно удешевить синтезируемый пигмент

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, цитрат-гель горение, неорганические пигменты, параллельные и последовательные реакции.

1. Введение

Активно растущий в последние годы потребительский спрос на высококачественные неорганические пигменты широкого цветового спектра для производства изделий различного технологического и бытового назначения стимулирует развитие пигментной промышленности. Однако выпуск высокотемпературных пигментов отечественного производства составляет лишь ~2% от пигментов, реализующихся на российском рынке [1]. В настоящее время возникла необходимость снятия критической зависимости промышленной продукции от зарубежных технологий, в том числе и в стройиндустрии, широко использующей в отделочных материалах пигменты различной окраски.

Керамические пигменты, как правило, имеют высокую стоимость, что обусловлено повышенной энергоемкостью основного керамического способа их получения. В этих условиях разработка энергоэффективных способов получения мелкодисперсных высокотемпературных пигментов с заданными цветовыми и гранулометрическими характеристиками представляет собой актуальную задачу, решение которой позволит радикально снизить стоимость тугоплавких материалов. Другой предпосылкой удешевления пигментов на основе сложных оксидов является наибольшее приближение их производства к сырьевой базе. Использование в качестве акцепторов хромофоров кристаллические решетки минералов, добываемых в Урало-Сибирском регионе, в частности маршалит, позволит значительно снизить стоимость синтезируемых пигментов.

Существует ограниченное число кристаллических систем, способных сохранять свои цветовые характеристики при высоких температурах. К ним относятся шпинели, представляющие собой сложные оксиды в основном кубической сингонии. В природе окраска естественных минералов группы шпинелей может быть самой разнообразной – от зеленовато-синей до черной. Главный представитель класса шпинелей – алюмомагнезиальная шпинель MgAl_2O_4 . Встречаются и прозрачные разновидности, относящиеся к драгоценным камням, например, благородная шпинель MgAl_2O_4 . Шпинель MgAl_2O_4 образует твердые растворы с рядом окрашенных шпинелидов и поэтому служит основой для получения некоторых стойких керамических красок [2–4]. Некоторые шпинелиды, главным образом сложного состава, включающего в себя различные двух- и трехвалентные катионы, встречаются в природе в виде минералов. К ним относится, например, пикотит $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$. Крупные месторождения

чистых шпинелей, кроме хромитов, практически не встречаются. Шпинелиды марганца известны в природе в виде минералов галаксита MnAl_2O_4 и гаусманита MnMn_2O_4 , но разрабатываемые месторождения находятся за рубежом [5]. Керамические пигменты на основе марганцевой шпинели Mn_3O_4 применяют для объемного и поверхностного окрашивания облицовочного кирпича и других керамических изделий. В нашей стране используют импортные марганецсодержащие пигменты компании Kimre (Франция) и Brickmax (Prince Minerals, Великобритания) [6]. Однако на базе богатых сырьевых ресурсов нашей страны имеются широкие возможности искусственного получения пигментов. Работы по различным способам получения шпинелидов ведутся исследователями многих стран и приобрели широкое развитие [7]. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов и катализаторов шпинельного типа относится к одному из таких энергоэффективных методов [8, 9]. Другим перспективным методом получения пигментов шпинельного типа является цитрат-нитратный синтез (ЦНС). Он относится к методам «горения растворов» (СГР). Активное выделение газов в процессе горения облегчает формирование продукта в виде порошка в мелкодисперсном состоянии, что исключает стадию измельчения готового продукта. Однако он изучен еще не достаточно полно. Выяснилось, что на цветность пигментов на основе марганецсодержащих шпинелей оказывает влияние последовательность введения исходных реагирующих компонентов.

Таким образом, целью данной работы является синтез методом «горения растворов» пигментов коричнево-бежевой гаммы на основе твердых растворов алюмомарганцевой и алюмомарганцевых шпинелей, закрепленных на маршалите, а также исследование влияния последовательности введения исходных реагирующих компонентов на фазовый состав и структуру конечных продуктов.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза неорганических пигментов использовали нитрат марганца $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, нитрат магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации «хч». В качестве подложки применяли минерал маршалит. Количественный состав исходных компонентов рассчитывали из соотношения пигмент:маршалит = 1:3. Исходные нитраты металлов и лимонную кислоту взвешивали в необходимом количестве на аналитических весах, растворяли в дистиллированной воде при комнатной температуре и сливали в термостойкий стакан в определенной последовательности. Добавляли порошкообразный компонент – маршалит. Концентрированным аммиаком NH_4OH доводили раствор до установления кислотности $\text{pH} = 2$, в другом случае – $\text{pH} = 7$. Смесь на магнитной мешалке с подогревом выпаривали при температуре 95°C . В процессе синтеза наблюдалось образование гелеобразного продукта, который при дальнейшем нагреве самовоспламенялся и сгорал с образованием высокодисперсного порошка черного цвета. Этот порошок подвергали ступенчатому нагреву в печи при температурах 900°C и 1100°C для удаления, образующихся в процессе синтеза карбонатов и увеличения кристалличности структуры шпинели.

При получении пигментов различных оттенков шоколадного цвета варьировали соотношением нитратов марганца и магния, последовательностью введения их в раствор, а также кислотностью среды.

Фазовый состав продуктов реакций исследовали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-УМ-1 (фильтрованное CoK_α -излучения) с автоматизированной системой съемки рентгенограмм. Структурные особенности изучали с применением ИК-спектроскопии в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700, KBr). Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515.

3. Обсуждение результатов

Пигменты шпинельного типа обладают рядом достоинств: термической устойчивостью, светостойкостью, способностью интенсивно окрашивать глазури его невысокой концентрацией, химической устойчивостью, влагостойкостью, экологичностью. Они широко используются при окрашивании изделий из керамики и фарфора, при изготовлении финифти и покрытий по металлу, стекловидных эмалей и глазурей и др. Шпинель представляет собой класс химических соединений с кубической структурой и общей формулой AB_2X_4 , где А - Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и др., а В – Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} и т.д. В качестве аниона Х обычно выступает O^{2-} , однако возможны S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} (рис.1.) [5, 10]. Наряду с кубической сингонией у шпинелей существует и тетрагональная, например, у Mn_3O_4 . В ней присутствуют атомы марганца с искажениями Яна-Теллера (Jahn-Teller). Его октаэдры удлинены и структура уже не кубическая, а тетрагональная [10].

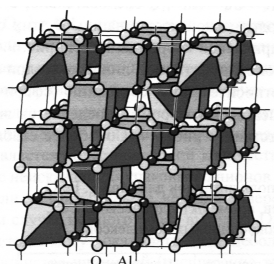
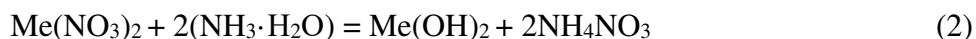


Рис.1 Структура шпинели (одна элементарная ячейка). Ионы A^{2+} расположены в центрах тетраэдров.

Известно, что цвет кристаллических структур сложных оксидов типа шпинелей, силикатов, алюмосиликатов и др. во многом определяется валентными состояниями ионов и их катионным распределением по кристаллографически неэквивалентным позициям, что зависит от условий синтеза пигментов. На основе алюмоманганцевой и марганец-содержащих шпинелей, осажденных на маршалит бежевого цвета, выступающего в качестве минеральной основы, методом СГР нами получены пигменты, как белого, так и различных оттенков коричнево-бежевого цвета. Энергетической и газогенерирующей органической добавкой служила гидрокситрикарбоновая лимонная кислота $(HOOCCH_2)_2C(OH)COOH$ или $C_6H_8O_7$. Необходимая кислотность раствора регулировалась концентрированным аммиаком. Из литературных данных известно [11], что лимонная кислота с нитратом алюминия (III) в растворах в интервале значений $pH = 2-3.5$ образует цитратные мооядерные комплексы составов $AlC_6H_5O_7^0$ и $AlC_6H_6O_7^+$. Длительное кипячение растворов солей металлов в лимоннокислой среде ($pH = 2$) приводит к образованию цитратов магния и марганца:



При нейтрализации исходного раствора аммиаком образуются гидроксиды, что облегчает образование цитратов, например:



В процессе длительного выпаривания раствора образуется вязкий гель, который в дальнейшем при нагревании до температуры 350–400 °С самовозгорается с образованием высокопористого вспененного продукта черного цвета, содержащего в своем составе углерод. Известно [12], что уже при температурах выше 175 °С лимонная кислота подвергается

дегидратации с выделением CO, CO₂, ацетона и H₂O. Дальнейшее прокаливание в печи при температурах 900 °C и 1100 °C приводит к образованию шпинелей.



В зависимости от температуры и окислительно-восстановительных условий среды оксид марганца может претерпевать следующие превращения [13]:



Фазовый состав пигментов, синтезированных при различной кислотности растворов и подвергшихся термической обработке при 900 °C и 1100 °C в течение 1 часа, был исследован с помощью рентгенофазового анализа. На рис.2 представлены дифрактограммы пигментов на маршалите белого и шоколадного цветов. На рентгенограммах присутствуют рефлексы, характерные для маршалита.

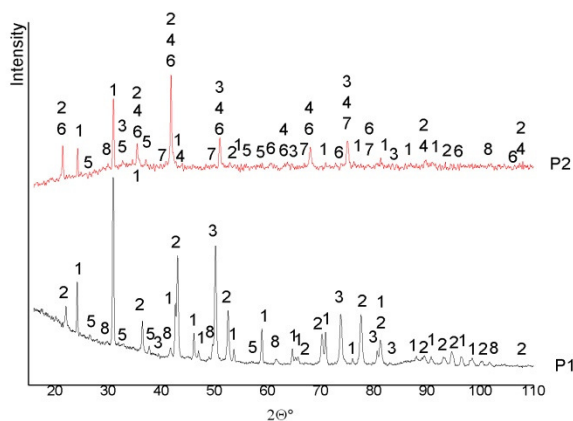


Рис.2. Дифрактограммы белого (P1) и коричневого (P2) пигментов, нанесенных на маршалит (синтез в нейтральной среде, добавление раствора нитрата марганца в порошок после сгорания геля, температура дальнейшего отжига 1100 °C), где 1 – маршалит, 2 – MgAl₂O₄ (Cubic), 3 – MgAl₂O₄ (Orthorombic), 4 – MnAl₂O₄ (Cubic), 5 – Mg₂SiO₄ (Orthorombic), 6 – Mn₃O₄ (Cubic), 7 – 3Mn₂O₃·MnSiO₃ (Tetragonal), 8 – Al₂O₃ (Rombohedral).

Интенсивные пики белого пигмента на кривой – P1 относятся к алюмомагнезиальной шпинели кубической и орторомбической сингоний. На уровне шумов определяются фазы форстерита Mg₂SiO₄ (Orthorombic) и корунда Al₂O₃ (Rombohedral). Известно [13], что в продуктах реакций в смесях MgO и SiO₂, независимо от соотношения и состава компонентов, первичным всегда является форстерит, образование которого в небольших количествах можно заметить уже при 900 °C. Высокотемпературный отжиг при 1100 °C приводит к исчезновению частично размытых пиков, обнаруживаемых на рентгенограммах порошков, отожженных при 900 °C, что особенно характерно для материалов, синтезированных в нейтральной среде. Это связано с уменьшением аморфизации продукта и увеличением кристалличности осажденных шпинелей, а также переходом Mn₃O₄ из тетрагональной сингонии в кубическую. На рентгенограмме – P2 шоколадного пигмента (отжиг 1100 °C), кроме рефлексов маршалита, присутствуют фазы алюмомагнезиальной шпинели и гаусманита кубической сингонии. Об образовании твердых растворов между алюмо- и марганецсодержащими шпинелями свидетельствует сдвиг рефлексов в сторону меньших углов по сравнению с белыми пигментами, физико-химические свойства которых приведены в таблице 1 [14]. Это вызвано

увеличением параметров решетки. На уровне шумов дополнительно определяется фаза браунита $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ (Tetragonal).

В результате добавления нитрата марганца в продукт горения геля, содержащего катионы Mg^{2+} , Al^{3+} и маршалит, пигмент приобретал шоколадный цвет после высокотемпературного отжига в печи. Реакция с марганцем, после разложения нитрата марганца до MnO_2 , протекала следующим образом:



Углерод, содержащийся в порошке, частично восстанавливает марганец (IV) в MnO_2 до низших валентностей, в результате чего также образуется Mn_3O_4 , что подтверждается рентгенофазовым анализом. Шоколадный цвет пигментам обеспечивают твердые растворы между MgAl_2O_4 и Mn_3O_4 . При одновременном введении всех нитратов металлов в раствор цвет пигмента, после завершения процесса синтеза, становился темно-горчичным, что связано с образованием дополнительно фазы галаксита MnAl_2O_4 , придающего твердому раствору шпинелей горчичный оттенок. Как показали исследования, кислая среда способствует образованию катионных комплексов Mn (II). Пигменты, синтезированные в растворе лимонной кислоты (одновременное введение всех нитратов металлов), имеют более светлые горчичные оттенки, что связано с образованием в больших количествах галаксита MnAl_2O_4 желто-коричневого цвета. Коричневые пигменты представляют собой твердые растворы между алюмомагнезиальной шпинелью, галакситом MnAl_2O_4 и гаусманитом Mn_3O_4 . При этом при 900°C образуется Mn_3O_4 тетрагональной сингонии, а при 1100°C – кубической, что не противоречит известным фактам [15].

Таблица 1. Физико-химические свойства шпинелидов

Соединение	Катионное распределение*	Сингония, параметр решетки, Å	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, °C	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
MgAl₂O₄ благородная шпинель (белая)	Mg[Al ₂]	Cubic a = 8.0831 Orthorombic a = 9.8740 b = 5.6710 c = 4.3350	3.58	2135	-2310
MnAl₂O₄ Галаксит (желто-коричневая)	Mn ²⁺ [Mn ³⁺]	Cubic a = 8.2040	4.12	1560	-2100
MnMn₂O₄ Гаусманит (шоколадного цвета)	Mn ²⁺ [Mn ³⁺]	Tetragonal a = b = 5.7621 c = 9.4696 Cubic A = 8.4200	4.86	1560 с разложением	-1390

*- В квадратных скобках катионы имеют октаэдрическую координацию в структуре.

ИК-спектроскопический анализ (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700) показал (рис.3), что наряду с полосами поглощения маршалита: 1992.0 см^{-1} , 1871.7 см^{-1} , 1789.3 см^{-1} , 1159.2 см^{-1} , 795.0 см^{-1} , в полученных пигментах проявляются колебания связей, характерные для структуры шпинелей. Так, в белых пигментах колебание тетраэдрически координированного магния $[\text{MgO}_4]$, входящего в состав MgAl_2O_4 , наблюдается при 649.4 см^{-1} , а октаэдрически координированного алюминия $[\text{AlO}_6]$ – при 535 см^{-1} , что характерно для алюмомагнезиальной шпинели кубической сингонии. Изменение силы связи при структурных изменениях в

кристаллической решетке шпинели приводит к смещению полос поглощения. Наличие в пигменте MgAl_2O_4 орторомбической сингонии, подтвержденное также РФА, приводит к сдвигу $[\text{AlO}_6]$ в низкочастотную область до 510.0 см^{-1} . Пигмент шоколадного цвета состоит из твердого раствора алюмомагнезиальной шпинели и гаусманита. Колебания связей $[(\text{Mg}, \text{Mn}^{2+})\text{O}_4]$ проявляется при 639.9 см^{-1} , а $[(\text{Al}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_6]$ – при 506.9 см^{-1} . Наличие дополнительно в структуре более тяжелых и крупных катионов марганца Mn^{2+} по сравнению с Mg^{2+} сдвигает полосы поглощения в длинноволновую область. Смещение полосы поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ при 1032.5 см^{-1} в маршалите до 1010.4 см^{-1} и 991.4 см^{-1} в белом и шоколадном пигментах вызвано образованием связей Si-O-Me ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Mn}$), причем марганец, как более тяжелый элемент, в большей степени сдвигает полосу поглощения в низкочастотную область. Пик при 893.2 см^{-1} в шоколадном пигменте может быть обусловлен силикатом марганца - браунитом [16]. Закрепление пигмента на поверхности маршалита происходит за счет образования связей Si-O-Me ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Mn}$) преимущественно за счет силанольных групп. Гидроксильные группы на поверхности маршалита, проявляющиеся валентными колебаниями связей $\nu(\text{-OH})$ при 3736.8 см^{-1} , 3695.8 см^{-1} , 3551.3 см^{-1} , 3616.5 см^{-1} , свидетельствуют о большой степени гидратированности поверхности минерала. Широкая полоса поглощения с максимумом при 3407.5 см^{-1} относится к адсорбированной воде. В составе бежевого пигмента содержится алюминий, проявляемый на ИК-спектре минерала полосой поглощения колебания связи Si-O-Al при 693.7 см^{-1} [16]. Двойная полоса на маршалите – 940.7 см^{-1} и 912.2 см^{-1} относится к деформационным колебаниям $\delta(\text{Si-OH})$ и $\delta(\text{Al-OH})$ соответственно. В результате синтеза пигментов в нейтральных средах в незначительном количестве образуется карбонат магния, что подтверждается ИК-спектроскопией. Карбонаты могут образоваться в процессе термической деструкции органических соединений [17]. Полосы поглощения в интервале $1350\text{--}1550 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 1415.7 см^{-1} и слабый пик при 1099.7 см^{-1} свидетельствуют о наличии карбонатных групп на поверхности пигментов, относящихся к иону CO_3^{2-} , практически исчезающих при высокотемпературной обработке при 1100°C . В результате синтеза пигментов на маршалите без применения нитрата алюминия образуется преимущественно браунит $\text{MnO} \cdot 3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Tetragonal) темно-коричневого цвета.

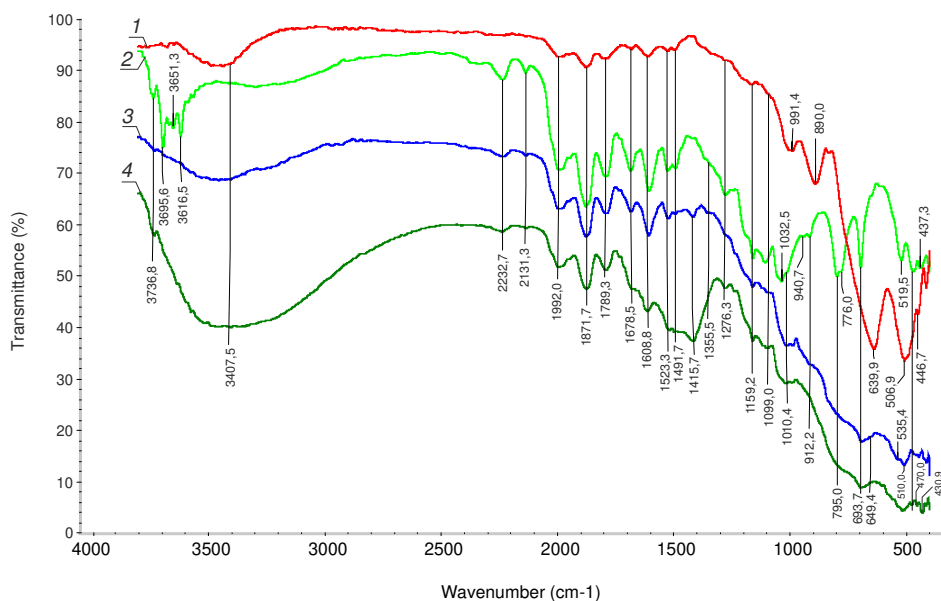


Рис.3. ИК-спектры пигментов: 1) – пигмент P2 шоколадного цвета ($T = 1100^\circ\text{C}$), 2) – маршалит, 3) – белый пигмент P1 ($T = 1100^\circ\text{C}$), 4) – белый пигмент P3 ($T = 900^\circ\text{C}$).

Отжиг при 900 °С приводит к появлению дополнительно небольшой примеси Mn_3O_4 (Tetragonal). На рис.4 представлены микрофотографии маршалита, пигментов белого и шоколадного цветов. Как видно, дисперсность пигментов определяется размером частиц минерала маршалита, покрытого с поверхности мелкодисперсными частичками шпинелей.

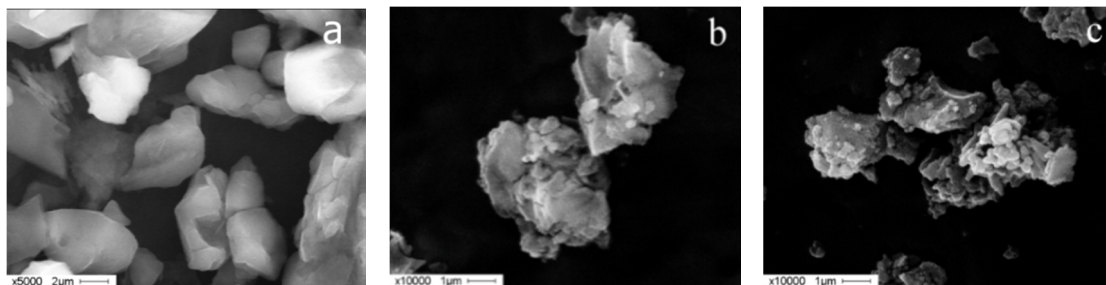


Рис.4. Микрофотографии маршалита: (а) – белого, (б) – и шоколадного, (с) – пигментов, осажденных на маршалит, растровое изображение (Philips SEM 515).

4. Выводы

Таким образом, методом реакций «горения растворов» синтезированы высокотемпературные пигменты в мелкодисперсном состоянии на основе шпинелей, закрепленные на маршалите и выдерживающие температуру отжига 1100 °С. Для белых пигментов использовались растворимые нитраты магния и алюминия, для шоколадных пигментов в качестве хромофора дополнительно вводился нитрат марганца. Как показали исследования, кислая среда способствует образованию катионных комплексов $Mn(II)$ с преобладанием фазы галаксита $MnAl_2O_4$. В результате добавления нитрата марганца в продукт горения геля, содержащего катионы Mg^{2+} , Al^{3+} и маршалит, после дальнейшего отжига при 900 °С пигмент приобретал шоколадный цвет за счет образования твердого раствора между $MgAl_2O_4$ и Mn_3O_4 . Применение природного маршалита в качестве подложки позволяет удешевить методику получения пигментов. Дисперсность пигментов определяется размером частиц минерала маршалита.

5. Список литературы

- [1] Катышев С.Ф., Рухлядева М.С., Никоненко Е.А., Шопперт Н.В., Колесникова М.П., *Стекло и керамика*, **8**, 41, 2015; <https://elibrary.ru/item.asp?id=36825786>
- [2] Naskar K., Chatterjee M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(1), 38, 2005; doi:10.1111/j.1551-2916.2004.00019.x
- [3] Li H., Wei H.-Y., Cui Y., Sang R.-L., Bu J.-L., Wei Y.-N., Lin J., Zhao J.-H., *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **125** (3), 100, 2017; doi: 10.2109/jcersj2.16297
- [4] Ianos R., Lazau R., Barvinschi P., *Adv. Powder Technol.*, **22**, 396, 2011; doi: 10.1016/J.apl.2010.06.006
- [5] Хорошавин Л.Б., *Шпинелидные наноогнеупоры*. (Екатеринбург: УрО РАН, 2009).
- [6] Зиганшина М.Р., *Лакокрасочные материалы и их применение*, **3**, 34, 2017.
- [7] Масленникова Г.И., Пищ И.В., *Керамические пигменты*. (Москва: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009).
- [8] Radishevskaya N. I., Nazarova A. Yu., Lvov O. V., Kasatskii N. G., *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, **61** (6), 680, 2020; doi: 10.3103/S1067821220060188
- [9] Vekinis G., Xanthopoulou G., *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **19**(4), 258, 2010; doi:10.3103/S1061386210040059
- [10] Мюллер У., *Структурная неорганическая химия/ пер. с англ. под ред. А.М. Ховина*. (Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010).

- [11] Чевела В.В., Иванова В.Ю., Сальников Ю.И., Смирнова Л.Г., *Ученые записки Казанского университета*, **153**(3), 61, 2011;
url: https://kpfu.ru/portal/docs/F_1806297430/153_3_est_6.pdf
- [12] Белобородов В.Я., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А., *Органическая химия*. (Москва: Дрофа, 2008).
- [13] Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л., *Справочник. Неорганическая химия реакций*. (Москва: Дрофа, 2007).
- [14] Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С., *Равновесные превращения металлургических реакций*. (Москва: Металлургия, 1975).
- [15] Брусенцов Ю.А., Минаев А.М., *Основы физики и технологии оксидных полупроводников*. (Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2002).
- [16] Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. (Wiley & Sons Ltd, 2009).
- [17] Ivanovskaya M.I., Ovodok E.A., and Kotsikau D.A., *Journal of Applied Spectroscopy*, **78**(6), 906, 2011; <https://elib.bsu.by/handle/123456789/10011>