

PACS numbers: 61.46.Bc, 78.67.Bf, 81.16.Be, 81.20.Fw, 81.40.Tv, 82.40.Ck, 82.45.Yz

## Дослідження умов синтезу вихідних речовин одержання алюмінату кобальту

Л. А. Фролова, О. А. Півоваров

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
просп. Гагаріна, 8,  
49005 Дніпропетровськ, Україна

Із застосуванням сукупності незалежних метод досліджено процес осадження в системі  $\text{Co}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  при вихідному шпінельному співвідношенні катіонів. Встановлено можливість співосадження гідроксидів кобальту й алюмінію, оптимальний інтервал значень рН для одержання осадів, що є прекурсорами синтезу алюмокобальтової шпінелі. Визначено температурні режими проведення термолізу.

Using independent techniques, the process of deposition in the  $\text{Co}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  system with the initial spinel ratio of cations is investigated. A possibility of the cobalt hydroxide and aluminium co-precipitation is revealed, and an optimal interval of the pH values for precipitations, which are precursors for the  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel synthesis, is determined. The temperature regimes of thermolysis are suggested.

С использованием независимых методов исследован процесс осаждения в системе  $\text{Co}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  при исходном шпинельном соотношении катионов. Установлена возможность соосаждения гидроксидов кобальта и алюминия, оптимальный интервал значений рН для получения осадков, являющихся прекурсорами синтеза алюмокобальтовой шпинели. Определены температурные режимы проведения термоліза.

**Ключові слова:** шпінель, співосадження, алюмінат кобальту, термоліз.

(Отримано 25 березня 2013 р.)

### 1. ВСТУП

На сьогоднішній день гостро стоїть проблема синтезу матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями. В деяких випадках ці властивості дуже залежать від обраного методу синтезу, температу-

рного режиму, атмосфери, у якій ведеться синтез. Кобальтові пігменти представляють собою велику групу яскраво забарвлених нерозчинних у воді сполук кобальту. Із кобальтових пігментів найбільше значення мають сполуки кобальту з алюмінієм, цинком, оловом і хромом [1]. Особливу групу складають керамічні кобальтові пігменти, що з'явилися внаслідок одержання численних досліджень спеціальної кераміки, яка пофарбована емаллю. Тому їх застосування обмежується, зазвичай, областю виробництва кераміки, порцеляни і фаянсу. Довгий час виробництво керамічних кобальтових пігментів здійснювалося емпіричним шляхом, у зв'язку з цим пігменти представляли собою групу складних забарвлених сполук, склад яких в більшості випадків не визначався. Фундаментального дослідження кольору і кристалічної структури кобальтовмісних пігментів не проводилося.

Сфери застосування кобальтових пігментів дуже широкі і різноманітні: фарбування літаків, кораблів, всіляких машин, мостів, вагонів, будинків, залізничних споруд, каучуку, пластмас і предметів широкого призначення.

Одержування  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  шляхом прямого прожарювання оксидів кобальту і алюмінію складне, через необхідність використання високих температур ( $\cong 1300^\circ\text{C}$ ) і низькоефективне, тому що розчинність, наприклад,  $\text{Co}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  лімітовано. Тому як синтез був обраний метод співосадження кобальт-алюмінієвих гідроксидів в необхідних співвідношеннях з подальшою термообробкою. При цьому одержується продукт із заданим розміром частинок та визначеним фазовим складом.

Вивченню механізму утворення гідроксидів, оксигідроксидів та оксидів кобальту і алюмінію приділяється багато уваги [2–4]. Це зумовлено тим, що саме сполуки кобальту є достатньо стабільними та у більшості випадків цільовими продуктами.

Процес утворення складного гідроксиду кобальту–алюмінію мало вивчений. Однак, без сумніву, саме на стадії утворення гідроксиду кобальту і гідроксиду алюмінію формуються первинні частинки, які зумовлюють морфологію та макро- і мікроструктуру частинок кінцевої сполуки [5–7].

Розмір частинок є також важливим технологічним параметром, тому для одержання високодисперсного порошку алюмінату кобальту з прогнозованим розміром частинок необхідно знання кінетики і механізму утворення гідроксиду кобальту і гідроксиду алюмінію і вплив умов гідролізу на процес утворення дисперсної фази.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У даній роботі головною метою є вивчення процесу осадження гідроксиду кобальту і гідроксиду алюмінію із розчинів сульфату коба-

льту і сульфату алюмінію їдким натром і вивчення процесу перетворення гідроксиду кобальту і гідроксиду алюмінію до алюмінату кобальту та перевірка його властивостей.

Потенціометричне титрування проводилося на рН-метрі-мілівольтметрі рН-150. В якості вимірювального використовували скляний електрод марки ЕСЛ-15-11; в якості порівняльного електроду — хлорсрібний марки ЕВЛ-1Г4. Похибка вимірювань величини рН складала  $\pm 0,02$  одиниці. Для одержання порівнюваних результатів і спрощення інтерпретації кривих об'єм  $\text{NaOH}$ , який додавали, приводили в молярне співвідношення  $[\text{OH}^-]/(\text{Co}^{2+}, \text{Al}^{3+})$ . Електропровідність вимірювали за допомогою містка Кольрауша. Також використовували метод вимірювання об'ємів осаду, заснований на тому, що при достатньо малій розчинності осаду його максимальний об'єм зазвичай відповідає співвідношенню реагуючих компонентів, які визначають склад осаду. Гідроксид кобальту і гідроксид алюмінію одержували шляхом сумісного осадження їх із суміші розчинів сульфату кобальту і сульфату алюмінію їдким натром з відповідним співвідношенням розчинів сульфатів 1:2. Концентрацію кобальту, алюмінію і йонів  $\text{OH}^-$  визначали за стандартними методиками [8].

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження процесу гідроксидного осадження в системі  $\text{Co}^{2+}-\text{Al}^{3+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  проведено методами рН-метричного титрування (із рН-150 мікропроцесором і термостатованою коміркою), хімічного аналізу.

Метою рН-метричних досліджень є встановлення закономірностей осадження гідроксидів  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Al}^{3+}$  (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 гідроксиду алюмінію відбувається при рН = 5 і закінчується при рН = 10. При подальшому додаванні відбувається утворення алюмінату натрію, що відображається на кривих титрування тільки концентрованих розчинів.

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

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 гідролізу алюмінію, яка знаходиться при рН  $\approx 4,0-4,5$  (рис. 2). Буферна зона завершується стрибком при  $n \approx 3$ , який відповідає повному перетворенню алюмінію (III) в гідроксид алюмінію.

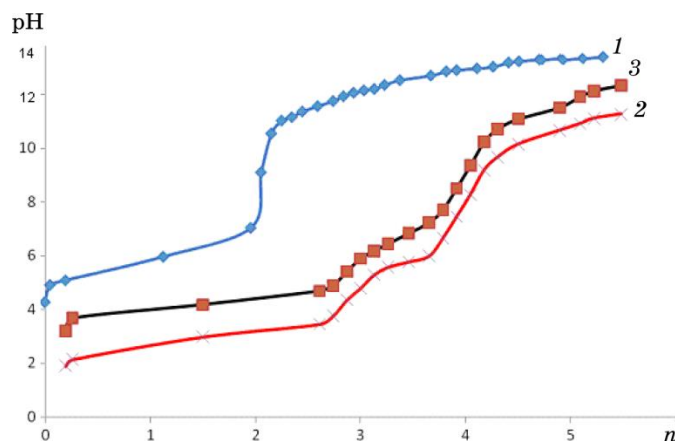


Рис. 1. Криві рН-метричного титрування розчинів: 1 — сульфату кобальту; 2 — сульфату алюмінію; 3 — сульфату кобальту і сульфату алюмінію.

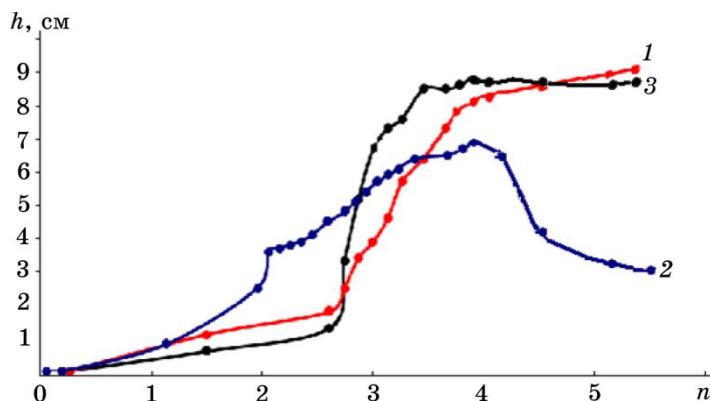


Рис. 2. Криві залежності висоти осаду від співвідношення  $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}$ : 1 — сульфату кобальту; 2 — сульфату алюмінію; 3 — сульфату кобальту і сульфату алюмінію.

нію. Після закінчення стрибка спостерігається коротка буферна зона на  $\text{pH} \approx 6,0-6,5$ , що завершується другим стрибком при  $n \approx 4$ , який відповідає закінченню гідролізу кобальту.

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

При порівнянні кривих рН-метричного титрування і аналізу висоти осаду виявили, що висота осаду змінюється тільки за рахунок утворення або розчинення осадів, а значення рН визначається декількома процесами, які перебігають послідовно і паралельно. Тому,

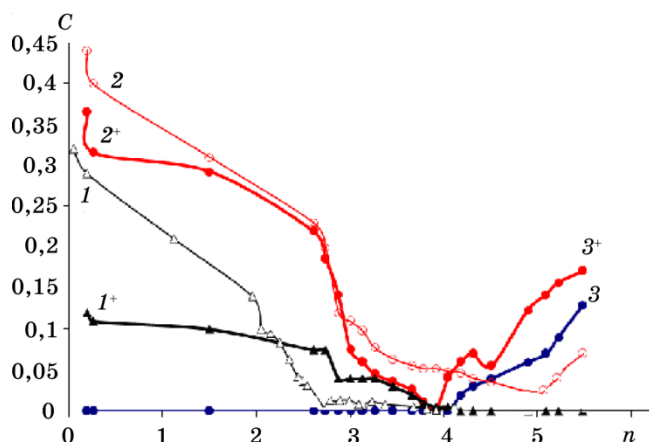
порівнюючи одержані криві, можна графічно уточнити оптимальний інтервал значень рН, при якому осадження стає майже повним. Для цього потрібно визначити точку на кривій  $V=f(n)$ , яка відповідає максимальному значенню і провести перпендикуляр до осі абсцис, визначивши значення  $n$ . Потім із точки  $n$  на графіку  $\text{pH}=f(n)$  провести перпендикуляр до кривої рН, а від точки на кривій — перпендикуляр до осі ординат і визначити значення рН. Саме у вказаній точці значення рН осад має найбільший об'єм, швидко осідає і легко фільтрується, тобто являється найбільш технологічним і щільним. Таким чином, з врахуванням одержаних даних оптимальним являється інтервал значень  $n = 3,8-4,0$ . Оптимальний інтервал значень рН, в якому відбувається практично повне осадження  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Al}^{3+}$ , складає 7,5–8, що відповідає другому стрибку на кривій титрування (рис. 2).

При визначенні остаточних концентрацій  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{OH}^-$ -груп було з'ясовано, що при додаванні луку проходить поступове утворення осадів, що супроводжується зменшенням концентрації вихідних розчинів. При високому рН у індивідуальному розчині гідроксид алюмінію починає розчинятися, тому що має амфотерну природу. Тому до значення  $n \approx 4$  осад утворюється і його кількість збільшується, а при  $n \approx 5$  осад починає інтенсивно розчинятися. Як видно з кривої, при розчиненні осаду (як і при розчиненні гідроксиду алюмінію) концентрація йонів  $\text{Al}^{3+}$  збільшується (рис. 3) і відповідно збільшується електропровідність (рис. 4). Розчинення осаду добре помітне на кривих залишкових концентрацій йонів  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{OH}^-$ -груп.

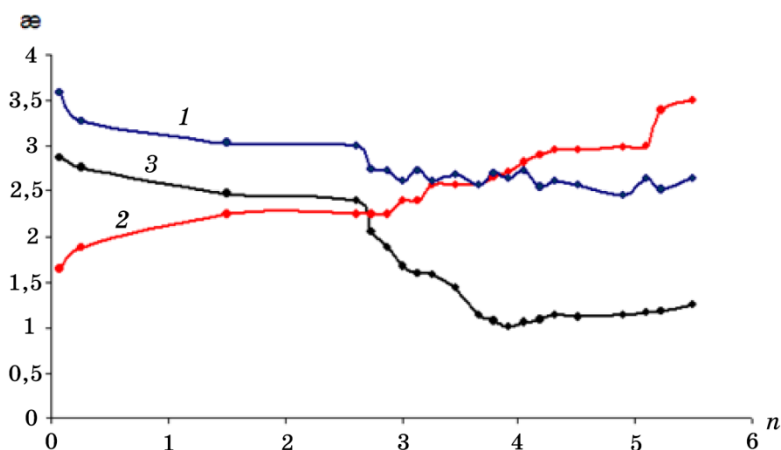
Також виконували вимірювання електропровідності розчинів з осадами гідроксиду кобальту і гідроксиду алюмінію. Крива залежності електропровідності від співвідношення компонентів має декілька помітних стрибків, які відбуваються при збільшенні об'єму осаду  $n_1 \approx 2,6$ ,  $n_2 \approx 3,5$ , а також стрибок при зменшенні висоти осаду  $n_3 \approx 4,3$  (рис. 4). Збільшення електропровідності для кривої 3 відповідає утворенню алюмінату натрію. Якщо проаналізувати всі наведені графіки, то можна сказати, що в процесі сумісного осадження проходить хімічна взаємодія йонів. Таким чином, при збільшенні значення рН не визначається розчинення утвореного осаду.

Термогравіметричний аналіз показав, що при термообробці до  $1000^\circ\text{C}$  втрата маси зразків, синтезованих у вказаних оптимальних умовах, складає 41,00–43,07%. Процес втрати маси завершується при більш низькій температурі в порівнянні з іншими даними, особливо для осадів, одержаних із розчинів ( $950^\circ\text{C}$  замість  $1300-1400^\circ\text{C}$ ). Більш того, зразки, яких прожарено при  $620^\circ\text{C}$ , вже містять піки з міжплощинними відстанями, що характерні для шпінелі  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Результати проведених досліджень уможливають розробити



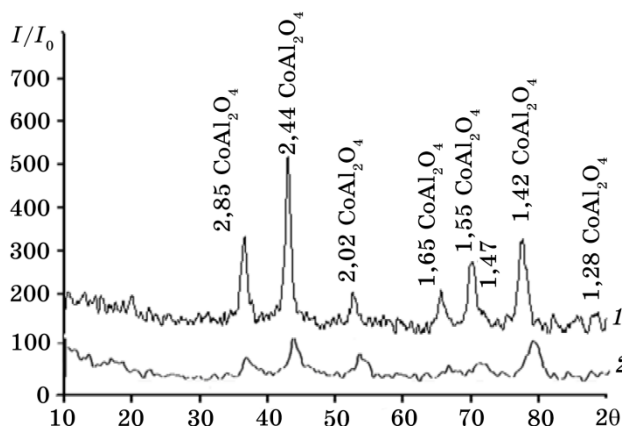
**Рис. 3.** Криві залежності залишкових концентрацій йонів  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{OH}^-$ -груп: 1, 1<sup>+</sup> — залишкова концентрація  $\text{Co}^{2+}$ ; 2, 2<sup>+</sup> — залишкова концентрація  $\text{Al}^{3+}$ ; 3, 3<sup>+</sup> — залишкова концентрація  $\text{OH}^-$ -груп (+ — сумісне осадження кобальту та алюмінію).



**Рис. 4.** Криві залежності електропровідності від співвідношення  $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}$ : 1 — сульфат кобальту; 2 — сульфат алюмінію; 3 — сульфат кобальту і сульфат алюмінію.

наукові основи синтезу шпінелі  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$  із хімічно осаджених сумішей, що забезпечить одержання її в високодисперсному стані при високому виході готового продукту і можливості зниження температури послідувочого спікання матеріалів на її основі.

Сукупністю незалежних метод дослідження було встановлено оптимальний інтервал значень рН для одержання осадів-прекурсорів синтезу алюмокобальтової шпінелі. Показано, що із осадів, одер-



**Рис. 5.** Рентгенівська дифрактограма пігменту, який був одержаний співосадженням з сульфатів алюмінію та кобальту, із  $\text{CuK}_\alpha$ -випроміненням: 1 — вагове співвідношення  $\text{Co}:\text{Al} = 2:1$ , 2 — співвідношення  $\text{Co}:\text{Al} = 1:2$ .

жаних в оптимальних умовах, в процесі подальшого термічного оброблення утворюється єдина фаза — алюмокобальтова шпінель. Рентгенограми пігментів досліджували на приладі ДРОН-2.0 у монокроматизованому мідному випромінненні з ніклевим фільтром (рис. 5).

За допомогою спектрофотометричного методу були одержані колірні характеристики пігментів системи  $\text{Al-Co}$  до прожарювання. Результати наведено у табл. 1 ( $X, Y, Z$  — координати кольору;  $x, y$  — координати колірності; КДВ — коефіцієнт дзеркального відбивання, %;  $\lambda$  — довжина хвилі, нм;  $P$  — чистота кольору, %.)

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

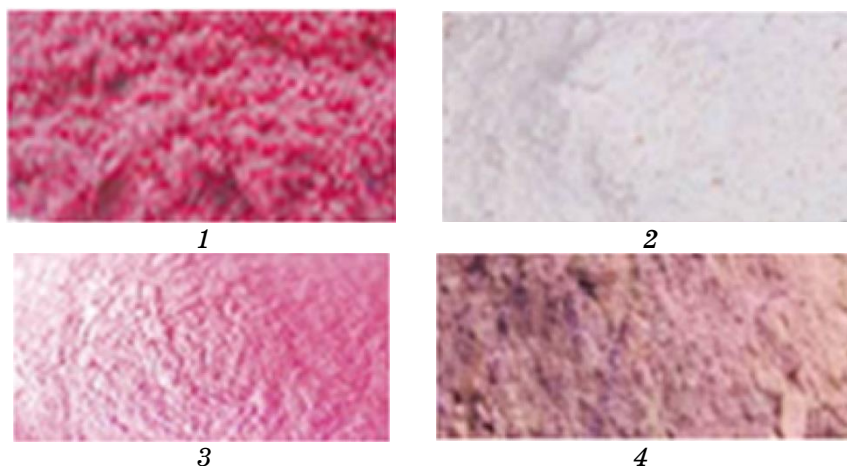
Колірний тон одержаних пігментів характеризується значеннями переважної довжини хвилі і знаходиться в межах 591–700 нм. Комбінації катіонів алюмінію з кобальтом дають рожеві відтінки. Чистий оксид кобальту має темно-рожевий колір (довжина хвилі — 591 нм).

Чистота кольору  $P$  — це ступінь наближення даного кольору до чистого спектрального, який виражається в частках одиниці. Найбільшою чистотою володіють кольори спектра. Тому чистота всіх спектральних кольорів приймається за одиницю, незважаючи на їхню 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 кобальту алюмінію збільшує чистоту кольору приблизно на 20–25%.

**ТАБЛИЦЯ 1.** Колірні характеристики пігментів системи Co–Al–O до прожарювання.

| № п/п | Склад       | КДВ, % | X      | Y     | Z     | x      | y      | λ, нм | P, % |
|-------|-------------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|------|
| 1     | 100% Co     | 26,15  | 31,20  | 27,29 | 7,710 | 0,4713 | 0,4122 | 591   | 15   |
| 2     | 1/3Co+2/3Al | 79,97  | 93,96  | 82,33 | 28,73 | 0,4582 | 0,4015 | 698   | 5    |
| 3     | 2/3Co+1/3Al | 62,68  | 74,00  | 62,78 | 20,98 | 0,4690 | 0,3979 | 605   | 10   |
| 4     | 100% Al     | 94,25  | 102,79 | 93,86 | 32,73 | 0,4479 | 0,4093 | 700   | 1    |

**Рис. 6.** Колірний тон пігментів до прожарювання: 1 — гідроксид кобальту; 2 — гідроксид алюмінію; 3 — з'єднання алюмінію та кобальту (1/3 алюмінію і 2/3 кобальту); 4 — з'єднання алюмінію та кобальту (2/3 алюмінію і 1/3 кобальту).

Колірні характеристики пігментів після прожарювання наведено в табл. 2. Після прожарювання показник яскравості та блиску знизився, але все одно залишився достатньо високим у пігментів, до складу яких входить алюміній (2/3Al–19,16–19,24%, 1/3Al–12,12–12,05%). Слід ураховувати, що зі збільшенням чистоти кольору коефіцієнт відбивання збільшується.

#### 4. ВИСНОВКИ

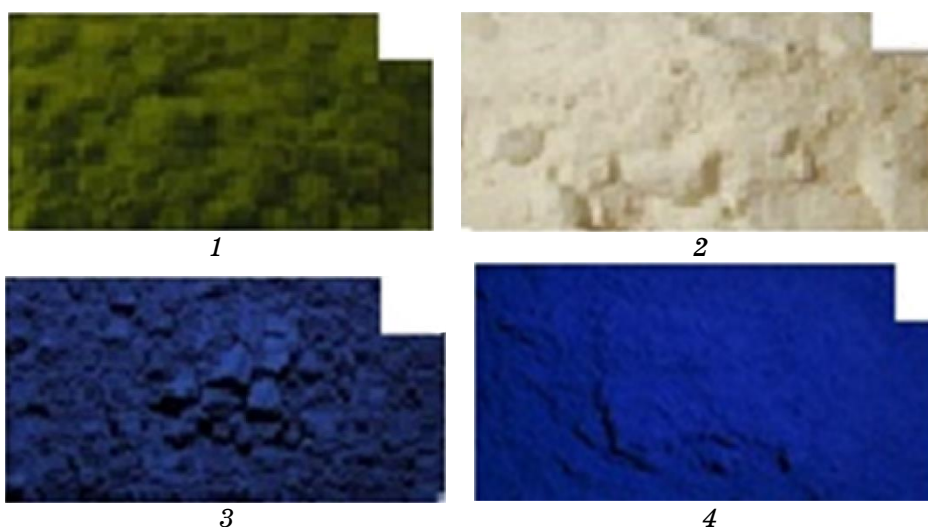
Застосовуючи сукупність незалежних метод дослідження встановлено оптимальний інтервал значень рН для одержання осадів, що є прекурсорами синтезу алюмокобальтової шпінелі.

Результати проведених досліджень уможливають розробити наукові основи синтезу алюмокобальту із хімічно осаджених сумі-



**ТАБЛИЦЯ 2.** Колірні характеристики пігментів системи  $\text{Co-Al-O}$  після прожарювання.

| № п/п | Склад         | КДВ, % | X     | Y     | Z     | x      | y      | $\lambda$ , нм | P, % |
|-------|---------------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|----------------|------|
| 1     | 100% Co       | 10,61  | 14,56 | 13,39 | 4,867 | 0,4436 | 0,4080 | 500'           | 0    |
| 2     | 1/3Co + 2/3Al | 19,16  | 26,84 | 21,62 | 22,58 | 0,3777 | 0,3043 | 400            | 1    |
| 3     | 2/3Co + 1/3Al | 12,12  | 18,27 | 14,87 | 13,00 | 0,3960 | 0,3221 | 579'           | 1    |
| 4     | 100% Al       | 85,85  | 96,67 | 87,33 | 29,92 | 0,4518 | 0,4082 | 700            | 0    |

**Рис. 7.** Колірний тон пігментів після прожарювання: 1 — оксид кобальту; 2 — оксид алюмінію; 3 — складні оксиди кобальту та алюмінію (1/3 алюмінію і 2/3 кобальту); 4 — складні оксиди кобальту та алюмінію (2/3 алюмінію і 1/3 кобальту).

шей, що забезпечить одержання його у високодисперсному стані при високому ступені перетворення та можливості різкого зниження температури спікання матеріалів на його основі.

Показано, що з осадів, одержаних в оптимальних умовах в процесі подальшої термообробки одержується єдина фаза — алюмінат кобальту.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин, *Кобальт и никель* (Москва: Наука: 1975).
2. О. Т. Колодяжний, Л. А. Фролова, Н. П. Макаренко, О. М. Прокопенко, *Фізика і хімія твердого тіла*, 5, № 1: 153 (2004).

3. Н. И. Радишевская, Н. Г. Касацкий, А. Ю. Чапская, О. К. Лепакова, В. Д. Китлер, Ю. С. Найбороденко, В. И. Верещагин, *Стекло и керамика*, № 2: 20 (2006).
4. А. Ю. Чапская, Н. И. Радишевская, Н. Г. Касацкий, О. К. Лепакова, Ю. С. Найбороденко, В. И. Верещагин, *Стекло и керамика*, № 12: 27 (2005).
5. Г. В. Бычков, В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро, *Журнал прикладной химии*, № 2: 186 (2008).
6. Г. Ю. Юрков, Д. А. Баранов, А. В. Козинкин, Ю. А. Кокшаров, *Неорганические материалы*, 42, № 9: 1112 (2006).
7. О. Г. Громов, Е. Л. Тихомирова, Э. П. Локшин, В. Т. Калинин, *Журнал прикладной химии*, 85, № 1: 19 (2012).
8. О. М. Петрухин, *Аналитическая химия. Химические методы* (Москва: Химия: 1993).