

SYNTÉZA PIGMENTŮ TYPU $\text{BaSn}_{0,7}\text{Tb}_{0,1}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ S PEROVSKITOVOU STRUKTUROU

Luňáková Petra, Vilušínská Kateřina, Trojan Miroslav, Trojan Jakub

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Doubravice 41, 532 10 Pardubice, +420 466 037 181, LunakovaPetra@email.cz

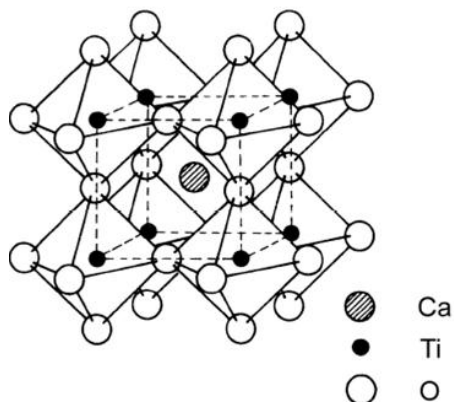
Abstrakt

Byly připraveny žluté a oranžové pigmenty na základě směsi oxidu SnO_2 s BaCO_3 a BaSO_4 . Do směsi pro syntézu pigmentů byl přidáván také Tb_4O_7 a sloučeniny poskytující ionty Ti^{IV} . Jako sloučeniny poskytující Ti^{IV} byly použity TiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pigmenty byly získány klasickým způsobem vypalováním práškových výchozích směsí při teplotě 1300, 1400, 1500, 1600 °C. Poté byly aplikovány do organického pojiva. Barevné vlastnosti těchto pigmentů byly měřeny na spektrofotometru ColorQuest XE v barevném prostoru CIE $L^*a^*b^*$ ve viditelné oblasti světla. Byla proměřena velikost částic (Mastersizer 2000/MU).

Klíčová slova: BaSnO_3 ; Tb_4O_7 ; BaCO_3 ; perovskitové pigmenty; žluté pigmenty

Úvod

Perovskitová struktura je odvozena od minerálu perovskit CaTiO_3 . Je to velmi běžná struktura nacházející se v přírodě. Wyckoff uvádí ve své studii více než 180 materiálů, které mají tuto strukturu nebo zdeformovanou strukturu perovskitu. Struktura je znázorněna na Obr.1. [1].

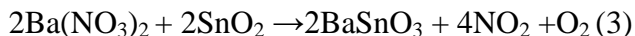
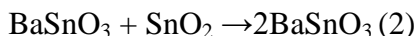


Obrázek 1. Perovskitová struktura CaTiO_3 .

Obecný vzorec perovskitových keramik je ABX_3 , kde kationt A je výrazně větší a může mít oxidační číslo +1 až +3, zatímco kationt B je menší a má oxidační číslo +3 až +5. X označuje aniont, což bývá nejčastěji O^{2-} , ale perovskitovou strukturu mohou tvořit i některé karbidy, nitridy nebo halogenid. Perovskitová struktura je tvořena vrstvami AO_3 , mezi nimiž jsou vrstvy tvořené B prvky. Kationty prvku A a anionty kyslíku jsou v nejtěsnějším kubickém uspořádání, zatímco kationty B prvku jsou umístěny v intersticiálním prostoru uvnitř oktaedru. V této struktuře má kationt A koordinační číslo 12 a kationt B má koordinační číslo 6. Každý kyslíkový aniont je obklopen čtyřmi kationty A a dvěma kationty B [2].

Obvyklé metody syntézy BaSnO_3 jsou reakce v tuhé fázi, srážecí metoda, hydrotermální syntéza a polymerní komplexní metoda. Syntéza v tuhé fázi probíhá reakcí mezi BaCO_3 a SnO_2 .

Tato směs je zahřívána na teplotu 1000 až 1400 °C. Pokud je teplota nižší než 1000 °C vzniká BaSn₂O₄ (rovnice (1)). BaSn₂O₄ při teplotě 1100 °C reaguje s SnO₂ za vzniku BaSnO₃ (rovnice (2)). Případně se může připravit BaSnO₃ reakcí Ba(NO₃)₂ s SnO₂ (rovnice (3)). Výchozí směs je nejdříve mleta po dobu 4 hodin a následně vypalována při teplotě 800 °C po dobu 8 hodin. Následuje další výpal při teplotě 1000 °C po dobu 24 hodin [3, 4].



Materiál a metody

Klasickým způsobem byly připraveny pigmenty typu BaSn_{0,7}Tb_{0,1}Ti_{0,2}O₃. Jako výchozí suroviny byly použity BaCO₃ (případně BaSO₄), SnO₂, Tb₄O₇. Jako suroviny obsahující titan byly použity TiO₂, Na₂Ti₄O₉, TiOSO₄·2H₂O. Všechny pigmenty byly připraveny klasickým suchým způsobem, tj. reakcí v tuhé fázi. Použité suroviny byly ve formě jemného prášku, a proto je nebylo nutné mlít. Navažovány byly s přesností na dvě desetinná místa.

Výchozí suroviny byly homogenizovány v porcelánové třecí misce a následně rozděleny do korundových kelímků a podrobeny výpalu v elektrické peci při teplotách 1300, 1400, 1500, 1600 °C po dobu 3 hodin s rychlostí náběhu teploty 10 °C/min. Pigmenty obsahovaly na první pohled hrubší částice, proto byly po vychladnutí ještě důkladně roztírány v porcelánové třecí misce.

Pro zjištění barevnosti a krycí schopnosti pigmentů byla použita stahovací zkouška. V případě plného tónu se na vahách odvážilo 1 g pigmentu, který se jemně rozetřel v achátové misce. Poté se přidalo přibližně 2 cm³ akrylátového disperzního laku do misky. Pomocí tloučku se pigment spolu s pojivem převedl na pastu, která byla hustá, avšak schopná tečení. Následně se pasta přenesla ocelovou špachtlí na neabsorbující bílý lesklý papír na jeho horním okraji. Tažením Birdova aplikátoru o šířce štěrbin 100 μm přes pastu dolů ve směru papíru došlo k vytvoření hladké rovné vrstvy nátěrové hmoty. Takto připravený nátěrový film se nechal schnout na vzduchu 1–2 hodiny. Poté se takto připravené nátěry proměřily na spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA). Průměr měřicího otvoru je 9 mm a geometrie měření d/8°. Měřené vzorky byly tedy osvětlovány difúzně a pozorovány pod úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice. Jako bílé smluvní světlo bylo využíváno mezinárodně doporučené normalizované denní světlo označené D 65. Pro toto měření byl zvolen kolorimetrický prostor CIEL*a*b*.

K měření distribuce velikosti částic byl použit přístroj Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments, VB). Jedná se o kompaktní a vysoce integrovaný laserový měřicí systém pro analýzu velikosti částic. Tento přístroj využívá rozptylu dopadajícího světla na částicích a umožňuje vyhodnotit měřený signál buď na základě Mieho rozptylu, nebo Fraunhoferova ohybu. Velikost částic byla vyhodnocována pomocí He-Ne laseru a druhého pomocného zdroje.

Výsledky a diskuse

Pigmenty připravené z BaCO₃, SnO₂, Tb₄O₇ a titaničitých surovin (tabulka 1) mají poměrně vysoké hodnoty jasu *L**. Pigmenty připravené z TiO₂ a Na₂Ti₄O₉ mají vyšší hodnoty pravoúhlé barevné souřadnice *b** než pigment připravený z TiOSO₄·2H₂O. Tyto pigmenty jsou posunuty k vyšším žlutým odstínům.

Tabulka 1. Vliv titaničitých a barnatých surovin na barevné vlastnosti pigmentu typu $\text{BaSn}_{0,7}\text{Tb}_{0,1}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ připraveného z BaCO_3 (případně BaSO_4) vypáleného při teplotě 1500 °C a aplikovaného do organického pojiva.

Ti^{IV}	BaCO_3					BaSO_4				
	L^*	a^*	b^*	S	H°	L^*	a^*	b^*	S	H°
TiO_2	73,94	17,88	54,30	57,17	71,77	78,90	8,45	59,81	60,40	81,96
$\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	75,24	19,44	62,60	65,55	72,75	77,15	4,79	49,70	49,93	84,49
$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	78,49	3,06	25,47	25,65	83,15	80,69	1,58	39,25	39,28	87,69

Nejnižší hodnotu sytosti S mají pigmenty připravené z $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Podle hodnot barevného odstínu H° leží tyto pigmenty ve žluté oblasti. V tabulce 1 jsou také pigmenty připravené z BaSO_4 . Pigmenty mají vysoké hodnoty jasu L^* . Barevná souřadnice a^* je nižší než u pigmentů připravených z BaCO_3 . Všechny pigmenty podle hodnot barevného odstínu H° leží ve žluté oblasti. Z tabulky 1 vyplývá, že nejzajímavější pigmenty byly připraveny z TiO_2 a BaCO_3 , protože mají vysokou hodnotu barevné souřadnice b^* a nižší barevnou souřadnici a^* než pigmenty připravené z $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ a BaCO_3 .

Tabulka 2. Vliv teploty výpalu a barnatých surovin na barevné vlastnosti pigmentu $\text{BaSn}_{0,7}\text{Tb}_{0,1}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ připraveného z TiO_2 a aplikovaného do organického pojiva.

$T/^\circ\text{C}$	BaCO_3					BaSO_4				
	L^*	a^*	b^*	S	H°	L^*	a^*	b^*	S	H°
1300	76,12	10,04	34,60	36,03	73,82	90,05	0,51	6,28	6,30	85,36
1400	74,24	8,84	40,78	41,73	77,77	90,62	-0,89	10,45	10,49	94,87
1500	73,94	17,88	54,30	57,17	71,77	78,90	8,45	59,81	60,40	81,96
1600	95,06	1,98	-7,22	7,49	105,34	95,15	2,00	-7,52	7,78	104,89

Vliv teploty výpalu a barnatých surovin je znázorněn v tabulce 2. Pigmenty připravené z BaCO_3 leží podle hodnot barevného odstínu H° ve žluté oblasti. Pigment vypálený při teplotě 1500 °C má nejvyšší hodnotu pravoúhlé barevné souřadnice b^* , a proto je posunut k vyšším žlutým odstínům. Se zvyšující se teplotou dochází ke zvyšování barevné souřadnice b^* a k zvyšování hodnot sytosti S . Velmi vysoký pokles hodnot barevných souřadnic je u pigmentu vypáleného při teplotě 1600 °C. Tato teplota výpalu je již vysoká a způsobuje spékání pigmentů. Pigmenty připravené z BaSO_4 má nižší hodnoty barevných souřadnic a^* i b^* než pigmenty připravené z BaCO_3 . Nejzajímavější pigment je opět vypálen při teplotě 1500 °C, kdy dochází k dostatečnému proreagování výchozích komponent. Většina pigmentů podle hodnot barevného odstínu H° leží ve žluté oblasti.

V tabulce 3 jsou pigmenty připravené z BaCO_3 (případně BaSO_4), SnO_2 , Tb_4O_7 a TiO_2 . Z tabulky především vyplývá, že s rostoucí teplotou roste velikost částic pigmentů. Pravděpodobně dochází ke vzniku shluku částic. Podle hodnot d_{50} většina pigmentů splňuje aplikovatelnost do keramické glazury (5-15 μm).

Tabulka 3. Vliv teploty výpalu a barnatých surovin na velikost částic pigmentu typu $\text{Ba}(\text{Sn}_{0,7}\text{Tb}_{0,1}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ připraveného z TiO_2 .

$T/^\circ\text{C}$	BaCO_3			BaSO_4		
	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
1300	0,66	3,74	23,74	0,95	5,53	21,33
1400	1,40	8,37	29,93	3,01	11,79	35,48
1500	1,27	7,79	32,03	2,62	13,42	48,59
1600	1,94	11,39	28,87	2,58	13,52	37,21

V tabulce 3 jsou pigmenty připravené z BaCO_3 (případně BaSO_4), SnO_2 , Tb_4O_7 a TiO_2 . Z tabulky především vyplývá, že s rostoucí teplotou roste velikost částic pigmentů. Pravděpodobně dochází ke vzniku shluku částic. Podle hodnot d_{50} většina pigmentů splňuje aplikovatelnost do keramické glazury (5-15 μm).

Závěr

Byly připraveny pigmenty typu $\text{BaSn}_{0,7}\text{Tb}_{0,1}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$, které se jeví od žluté přes výrazně žlutou až oranžovou barvu. Z celé skupiny svou barevností vynikly pigmenty připravené z TiO_2 , které po aplikaci do organického pojiva se jeví od světle žluté až žluté. Nejlepší teplota výpalu, kdy dochází k dostatečnému proreagování výchozích surovin je 1500 $^\circ\text{C}$. Podle hodnot barevného odstínu H° leží většina pigmentů ve žluté oblasti. Většina pigmentů splňuje velikost částic aplikovatelnosti do keramické glazury. Další výzkum bude zaměřen právě na aplikovatelnost do keramické glazury.

Poděkování

Tato práce je podporována SGFChT04 Univerzity Pardubice.

Literatura

- [1] LANGLEY, R.H. SCHMITZ, C.K. LANGLEY, M.B. *The synthesis and characterization of Some Fluoride Perovskites*. Journal of Chemical Education, 1984, č. 61, s. 643-645.
- [2] PENA, M.A. FIERRO, J.L.G. *Chemical structures and performace of perovskite oxides*. Chemical Education, 2001, č. 101, s. 1981.
- [3] AZAD, A.M., HON, N.C. *Synthesis, processing and microstructural characterization of CaSnO_3 and SrSnO_3 ceramics*. Journal of Alloys and Compounds, 1998, č. 270, s. 95.
- [4] UPADHYAY, S. PARKASH, O. KUMAR, *Preparation and Characterization of BaSnO_3* . Journal of Materials Science Letters, 1997, č. 16, s. 1330.

Abstract

Yellow and orange pigments based on the mixtures of SnO_2 with BaCO_3 and BaSO_4 respectively were prepared. The mixtures were enriched with Tb_4O_7 and with the compounds containing TiIV^+ ions. The compounds providing MIV^+ were TiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The pigments were synthesized by classical method of firing of starting powder mixtures at 1300, 1400, 1500, 1600 $^\circ\text{C}$. The pigments were further applied into organic binder. The colour properties of these pigments were measured in spectrophotometer ColorQuest XE in colour space CIE $L^*a^*b^*$ in visible light spectrum. The pigment particle size was measured in Mastersizer 2000 /MU and the pigment particle properties were evaluated by means of X-ray diffraction analysis (D8 advance).