

# PŘÍPRAVA A STUDIUM BAREVNÝCH VLASTNOSTÍ SLOUČENIN NA BÁZI Ce-Tb-Zr

**Diana Marková, Aneta Burkovičová a Petra Šulcová**

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,  
Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika, diana.markova@student.upce.cz*

## Abstrakt

Výzkum nových anorganických pigmentů je v posledních letech stále intenzivnější. Důvodem je zpřísnění ekologických norem, kdy doposud známé a používané pigmenty obsahují toxické prvky a jsou zdraví škodlivé, např.  $\text{Cr}^{6+}$ , Pb, As, Cd a Hg, a dochází tedy k omezení jejich používání [1]. Pozornost je zaměřena na výzkum netradičních pigmentů, které by byly barevné, termicky stabilní a chemicky odolné, jež by mohly rozšířit barevnou škálu anorganických pigmentů.

Sloučeniny na bázi  $\text{CeO}_2$  patří mezi pigmenty oxidového typu a jeví se jako výhodné a zajímavé, jež vyhovují výše uvedeným požadavkům. Oxid ceričitý poskytuje zajímavé barevné odstíny. Jeho velkou předností je vysoká teplota tání [2], která činí  $2650\text{ }^\circ\text{C}$  a předurčuje ho jako možnou hostitelskou mřížku pro keramické pigmenty a také vysoký index lomu, který podmiňuje optické vlastnosti.

V této práci je zkoumán vliv způsobu přípravy na způsob syntézy, kde je oxid ceričitý dopován dalšími prvky, a to terbiem a zirkoniem. Obecný vzorec sloučeniny je  $\text{Ce}_{1-(x+y)}\text{Tb}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ , kde  $x = 0,1$ ;  $y = 0,65$ . Tento vzorek byl vybrán na základě dřívějších výsledků jako barevně nejzajímavější. Cílem práce bylo najít čisté a syté barevné odstíny v závislosti na způsobu přípravy a teplotě výpalu, která pro daný vzorek byla  $1200$  až  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  (po  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ). U připravených sloučenin byly ověřeny jejich aplikační vlastnosti do organického pojivového systému.

Vstupní surovinou byl oxid ceričitý  $\text{CeO}_2$  (Bochemie, a.s., ČR), směsný oxid terbia  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , ve kterém se terbium nachází ve dvou oxidačních stavech  $2\text{TbO}_2\cdot\text{Tb}_2\text{O}_3$  (Bochemie, a.s., ČR), oxid zirkoničitý  $\text{ZrO}_2$  (Kreutz, SRN), resp. tetrahydrát síranu ceričitého  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ML Chemica, Troubsko, ČR) či tetrahydrát síranu zirkoničitého  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ML Chemica, Troubsko, ČR). Pigmenty na bázi  $\text{CeO}_2$  byly připraveny klasickým keramickým způsobem, a dalšími syntézními postupy (klasický způsob s využitím suché a mokré mechanoaktivace, srážení a suspenzní mísení surovin). Všechny navážky byly vypočítané pro  $25\text{ g}$  produktu.

Prvním způsobem přípravy je klasická keramická metoda (KM), kdy jsou výchozí suroviny homogenizovány v porcelánové třecí misce, dokud nejsou patrné známky nestejnorodosti. Následně jsou reakční směsi převedeny do korundových kelímků a vypáleny při výše uvedených teplotách rychlostí ohřevu  $7\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  po dobu 2 hodin při zvolené teplotě.

Dalším z použitých způsobů je klasický způsob s využitím suché mechanoaktivace (SM), při kterém jsou výchozí suroviny opět zhomogenizovány v porcelánové třecí misce, poté byly každé  $4\text{ g}$  reakční směsi převedeny do čtyř achátových mlecích misek, kam bylo přidáno třicet achátových mlecích koulí o průměru  $1\text{ cm}$  (o váze cca  $41,9\text{ g}$  na  $24\text{ g}$  produktu). V případě mokré mechanoaktivace (MM) byl postup stejný, navíc byl ke směsi přidán roztok voda:ethanol v objemovém poměru 1:1 do cca  $2/3$  zaplnění mlecí misky tak, aby všechny mlecí koule byly ponořeny. U obou metod bylo provedeno mletí v planetárním mlýnu Pulverisette 5 (Fritsch GmbH, SRN) po dobu 5 hodin při  $200$  otáčkách za minutu. Nakonec byla reakční směs vysušena v laboratorní sušárně při  $103\text{ }^\circ\text{C}$ , rozdracena v třecí misce, převedena do vypalovacích korundových kelímků a vypálena v elektrické laboratorní peci při daných podmínkách.

Srážení spočívá v rozpuštění odpovídajících oxidů za horka a současného míchání v kyselině dusičné, a odpovídajících síranů v destilované vodě. Získané roztoky byly smíseny, poté byl vzniklý roztok ochlazen a pomalu vysrážen roztokem hydroxidu sodného na pH 9. Následovalo odfiltrování a promytí vzniklé sraženiny cca 2000 ml destilované vody do jejího neutrálního pH a vysušení v laboratorní sušárně při teplotě 103 °C. Posledním krokem byla kalcinace sraženiny v elektrické laboratorní peci při již uvedených podmínkách.

Posledním syntézním postupem bylo suspenzní mísení surovin (SMS). Jedná se o dvoustupňový proces, jehož principem je mokré suspenzní mísení surovin. V prvním stupni byly výchozí suroviny zhomogenizovány spolu s přidavkem zpěňovacích činidel (2,92 g močoviny a 0,83 g kyseliny fumarové na 25 g pigmentu), uhličitanu sodného a destilované vody. Vzniklá suspenze schopná tečení byla zpracována při teplotě 350 – 400 °C na plechu z nerezové oceli na práškový poloprodukt. Následně byl tento poloprodukt rozetřen v třecí misce, převeden do korundových kelímků a podroben výpalu v elektrické laboratorní peci při již uvedených podmínkách. Získaný pigment promyt destilovanou vodou do jejího neutrálního pH a usušen v laboratorní sušárně při teplotě 103 °C.

U takto připravených sloučenin byly jejich barevné vlastnosti ověřovány aplikací do organického pojivového systému (Parketol, Balakom, a.s.) v plném tónu. Ke zjištění barevné a krycí schopnosti pigmentů byla použita stahovací zkouška, která využívá jednoduché nástroje [3]. Barevnost byla hodnocena objektivně s využitím trichromatického systému CIE  $L^*a^*b^*$ , který popisuje jas ( $L^*$ ) a odstín ( $a^*$  - červená/zelená,  $b^*$  - žlutá/modrá), dále je doplněn o sytost barvy  $S$  ( $S = a^{*2} + b^{*2}$ )<sup>1/2</sup> a barevný odstín  $H^\circ$  ( $H^\circ = \arctan(b^*/a^*)$ ). Červený odstín leží v rozsahu  $H^\circ = 0^\circ$  až  $30^\circ$ , oranžový  $H^\circ = 35^\circ$  až  $70^\circ$  a žlutý  $H^\circ = 70^\circ$  až  $105^\circ$ . Připravené nátěry byly proměřeny na přístroji ColorQuest XE (HunterLab, USA), jehož geometrie měření je  $d/8^\circ$ , což znamená, že měřený vzorek je osvětlován difúzně a pozorován pod úhlem nepřesahujícím  $8^\circ$  od kolmice. Pro osvětlení je používáno standardizované denní světlo D65 [3].

Ze získaných výsledků vyplynulo, že zvolený způsob přípravy ovlivňuje výsledný barevný odstín uvedené sloučeniny a jako vhodný způsob přípravy lze doporučit srážení a suspenzní mísení surovin. Pigmenty po aplikaci do organického pojiva vykazují tmavě hnědé až oranžové odstíny v závislosti na teplotě syntézy, kdy se  $H^\circ$  pohybuje v rozmezí  $51^\circ$  až  $73^\circ$ . Vyšší příspěvek žlutého tónu ( $b^*$ ) lze pozorovat při vyšších teplotách výpalu u všech způsobů syntézy. Naopak nejvyšší příspěvek červeného tónu, tedy souřadnice  $a^*$  byl pozorován u pigmentů s teplotou výpalu 1200 °C, a to u klasického keramického způsobu a mokré mechanoaktive.

**Klíčová slova:** pigmenty; oxid ceričitý; keramické pigmenty; organické pojivo

### Poděkování

Výzkum anorganických pigmentů je na pracovišti autorů podporován IGA Univerzity Pardubice (SGSFChT\_2015005).

### Literatura

- [1.] BUXBAUM, G., PFAFF, G. *Industrial Inorganic Pigments*. Edited by G. Buxbaum and G. Pfaff. 3<sup>rd</sup> ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. 315 stran. ISBN 978-3-527-30363-2.
- [2.] LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Edited by D. R. Lide. 90<sup>th</sup> ed. Boca Raton, Florida: CRC Press/Taylor and Francis, 2010. 2804 stran. ISBN 978-1-4200-9084-0.
- [3.] ŠULCOVÁ, P. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Edited by Z. Palatý. 2<sup>nd</sup> ed. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. 94 stran. ISBN 978-80-7395-057-6.