

STUDIUM BISMUTITÝCH PIGMENTŮ NA BÁZI Bi-Yb-Zr

Jan Večeřa¹, Pavel Bystrzycki¹, Petra Šulcová¹, Petr Mikulášek²

¹Katedra anorganické technologie, ²Ústav environmentálního a chemického inženýrství,
Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ČR.
Tel.: +420 466 037 181, e-mail: jan.vecera@student.upce.cz

Abstrakt

Pigmenty typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Yb}_{x/2}\text{Zr}_{3x/8}\text{O}_3$ patří mezi tzv. Complex Inorganic Color Pigments (CICPs), jejichž hostitelská mřížka je tvořena oxidem bismutitým (Bi_2O_3). Jsou to ekologicky bezproblémové barevné chemicky odolné středně teplotní pigmenty poskytující žluté až oranžové odstíny. Lze je použít k vybarvování nátěrových hmot a středně teplotních keramických glazur jako náhradu za žluté až oranžové toxické pigmenty (kadmiové a chromanové).

Klíčová slova: keramické pigmenty; oxid bismutitý; barevné vlastnosti; distribuce velikosti částic

Úvod

Oxid bismutitý (Bi_2O_3) je žlutý prášek, který se v přírodě vyskytuje jako minerál bismut a který existuje v několika modifikacích (jednoklonný α - Bi_2O_3 při pokojové teplotě, čtverečný β - Bi_2O_3 , krychlový prostorově centrovaný γ - Bi_2O_3 a krychlový plošně centrovaný δ - Bi_2O_3). Oxid bismutitý má hustotu $8900 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, teplotu tání $825 \text{ }^\circ\text{C}$, index lomu 2,5 a Mohsovu tvrdost 4,5. Naleziště bismutu, který doprovází např. rudy mědi, olova, cínu, atd., jsou ve Velké Británii, Německu, Rakousku, Francii, Itálii, USA, Austrálii, Bolívii, Číně, apod. [1 – 5].

Za univerzální žluté a oranžové anorganické pigmenty byly ještě donedávna pokládány kadmiová žlut' (CdS), chromová žlut' ($\text{PbCrO}_4\cdot\text{PbSO}_4$) a chromová oranž ($\text{PbCrO}_4\cdot\text{PbO}$). Tyto pigmenty mají velmi dobré barevné vlastnosti (vysokou krycí schopnost, barevnost a barvivost), ale v současnosti jsou kvůli obsahu toxických prvků (olovo a šestimocný chrom) zakázány. K nezávadným žlutým až oranžovým pigmentům se pak řadí železitá žlut' (α - FeOOH) a bismut vanadát neboli vanadičnan bismutitý (BiVO_4), který se vyrábí buď kalcinací oxidu bismutitého (Bi_2O_3) a vanadičného (V_2O_5) při teplotě $750 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$, nebo srážením dusičnanu bismutitého ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) vanadičnanem sodným (Na_3VO_4) v zásaditém prostředí hydroxidu sodného a následnou kalcinací amorfního poloproduktu při teplotě $200 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ na konečný už krystalický pigment [6, 7].

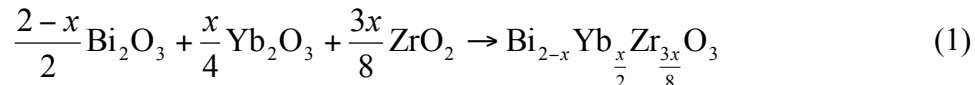
V dnešní době se hledají nové anorganické pigmenty bez regulovaných prvků, které by svými barevnými i dalšími pigmentovými vlastnostmi nahradily zmíněné toxické žluté a oranžové pigmenty. Za takové materiály lze označit sloučeniny vycházející právě z oxidu bismutitého (Bi_2O_3), u kterého lze dopováním vhodnými prvky, hlavně lanthanoidy, změnit barevné a další vlastnosti, např. termickou stabilitu, iontovou vodivost, aj. [8].

Při tomto výzkumu byly klasickou keramickou metodou založenou na syntéze v tuhé fázi připraveny bismutité pigmenty typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Yb}_{x/2}\text{Zr}_{3x/8}\text{O}_3$, kde $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4$; a to s cílem získat žluté až oranžové odstíny a definovat vhodné podmínky jejich výroby.

Materiál a metody

Bismutité pigmenty $\text{Bi}_{2-x}\text{Yb}_{x/2}\text{Zr}_{3x/8}\text{O}_3$ byly připraveny syntézou v tuhé fázi při teplotě výpalu $700, 750, 800, 850 \text{ }^\circ\text{C}$ z oxidu bismutitého Bi_2O_3 (Lachema Pliva, a. s. Brno, ČR),

ytterbitého Yb_2O_3 (Bochemie, a. s. Bohumín ČR) a zirkoničitého ZrO_2 (Glazura, s. r. o. Roudnice nad Labem, ČR). Navážky byly vypočítány ze stechiometrické rovnice (1).



Výchozí práškové suroviny byly nejprve zhomogenizovány v porcelánové třecí misce, následně převedeny do vypalovacích porcelánových kelímků a vypáleny v elektrické laboratorní peci při dané teplotě po dobu 2 hodiny s rychlostí ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Takto vzniklé pigmenty byly po samovolném zchladnutí aplikovány do organického pojivového systému (disperzní akrylátový lak Parketol, Balakom, a. s. Opava, ČR) v plném tónu.

Barevnost aplikovaných pigmentů byla měřena na spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, Inc. Reston, USA), který poskytuje spektrální i trichromatická data. Kruhový měřicí otvor je široký 16 mm, jako bílé denní světlo se používá mezinárodně doporučené standardní denní světlo D 65, geometrie měření je $d/8^\circ$, pro měření byl využíván 10° doplňkový standardní pozorovatel a barevný prostor CIE $L^*a^*b^*$. Ze vztahů (2) a (3) byly vypočítány sytost (čistota) barvy S a barevný odstín H^0 [9].

$$S = \left(a^{*2} + b^{*2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$H^0 = \arctg \frac{b^*}{a^*} \quad [^\circ] \quad (3)$$

Velikost částic, respektive distribuce velikosti částic (PSD), byla měřena na laserovém přístroji Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments, Ltd. Worcestershire, VB), který využívá rozptylu záření dopadajícího na částice dispergované v daném prostředí a který umožňuje vyhodnotit měřený signál zároveň podle Mieho teorie rozptylu a Fraunhoferovy teorie difrakce. Mastersizer 2000/MU tak umožňuje měřit velikost částic v rozmezí od 20 nm do 2 mm. Velikost částic je vyhodnocena pomocí červeného světla o vlnové délce 633 nm (He-Ne laser) a modrého světla o vlnové délce 466 nm (polovodičový zdroj záření). Při vlastním měření se k 0,5 g vzorku přidá 40 ml roztoku difosforečnanu tetrasodného ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) – jako smáčedla – o koncentraci $0,15\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a vzniklá suspenze se podrobí dispergaci v ultrazvukové komoře po dobu 2 minut. Během dispergace se do 800 ml destilované vody (dispergační kapaliny) přidá 4,8 ml roztoku difosforečnanu tetrasodného o koncentraci $3\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a změní se pozadí. Poté se k tomuto roztoku okamžitě po dispergaci přidá suspenze vzorku do zatemnění $12,5 \pm 0,5\%$ (koncentraci vyhodnocuje přístroj automaticky) a spustí se měření, při kterém vzorek proudí do měřicí cely, kde probíhá vlastní měření velikosti částic ve třech cyklech, z nichž přístroj vypočítá průměr v podobě hodnot d_{10} , d_{50} , d_{90} .

Výsledky a diskuse

Cílem této práce bylo zjistit vhodné podmínky (obsah dopujících prvků a teplotu výpalu) přípravy žlutých až oranžových bismutitých pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Yb}_{x/2}\text{Zr}_{3x/8}\text{O}_3$, kde $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4$; a to syntézou v tuhé fázi. Protože barevná souřadnice b^* vyjadřuje příspěvek žlutého odstínu, byly pro hodnocení vybrány právě ty pigmenty, které mají tuto souřadnici po aplikaci do organického pojiva v plném tónu nejvyšší.

Tabulka 1 znázorňuje vliv obsahu dopujících prvků (x) na barevné vlastnosti a střední velikost částic vybraných pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Yb}_{x/2}\text{Zr}_{3x/8}\text{O}_3$ připravených při teplotě výpalu $800\text{ }^\circ\text{C}$. Z těchto hodnot plyne, že s rostoucím množstvím x mají všechny barevné souřadnice (L^* , a^* , b^* , S , H^0) střídavě rostoucí a klesající charakter. Barevný odstín H^0 se pohybuje v intervalu od $67,5$ do $73,8^\circ$ a je žlutý až oranžový. Nejžlutější odstíny ($b^*_{0,2} = 61,15$ a

$b^*_{0,6} = 60,24$) mají pigmenty $\text{Bi}_{1,800}\text{Yb}_{0,100}\text{Zr}_{0,075}\text{O}_3$ ($x = 0,2$) a $\text{Bi}_{1,400}\text{Yb}_{0,300}\text{Zr}_{0,225}\text{O}_3$ ($x = 0,6$) poskytující zároveň i produkty s vysokou sytostí ($S_{0,2} = 64,39$ a $S_{0,6} = 63,85$) a jasem ($L^*_{0,2} = 69,20$ a $L^*_{0,6} = 73,63$) a o střední velikosti částic $d_{50; 0,2} = 11,83 \mu\text{m}$ a $d_{50; 0,6} = 8,05 \mu\text{m}$.

Tabulka 1. Vliv obsahu dopujících prvků (x) na barevné vlastnosti a střední velikost částic vybraných pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Yb}_{x/2}\text{Zr}_{3x/8}\text{O}_3$ připravených při teplotě výpalu $800 \text{ }^\circ\text{C}$

x	L^*	a^*	b^*	S	H^0 [$^\circ$]	d_{50} [μm]
0,2	69,20	20,18	61,15	64,39	71,74	11,83
0,4	67,32	20,16	58,08	61,48	70,86	11,31
0,6	73,63	21,16	60,24	63,85	70,65	8,05
0,8	71,00	22,51	55,42	59,82	67,89	8,83
1,0	70,44	23,88	57,70	62,45	67,52	8,24
1,2	73,87	21,06	57,02	60,78	69,73	7,47
1,4	76,51	16,65	57,18	59,55	73,77	6,98

Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti a střední velikost částic vybraných pigmentů $\text{Bi}_{1,400}\text{Yb}_{0,300}\text{Zr}_{0,225}\text{O}_3$ ($x = 0,6$) je zobrazen v tabulce 2. I v tomto případě barevné souřadnice s rostoucí teplotou různě kolísají a barevný odstín je opět žlutý až oranžový v rozmezí $69,1$ až $73,2^\circ$. Nicméně nejžlutější ($b^*_{750} = 60,27$ a $b^*_{800} = 60,24$) jsou pigmenty $\text{Bi}_{1,400}\text{Yb}_{0,300}\text{Zr}_{0,225}\text{O}_3$ ($x = 0,6$) získané při teplotě výpalu 750 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, a to znovu s vysokou sytostí ($S_{750} = 64,04$ a $S_{800} = 63,85$) i jasem ($L^*_{750} = 73,28$ a $L^*_{800} = 73,63$) a se střední velikostí pigmentových částic $d_{50; 750} = 7,77 \mu\text{m}$ a $d_{50; 800} = 8,05 \mu\text{m}$.

Tabulka 2. Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti a střední velikost částic vybraných pigmentů $\text{Bi}_{1,400}\text{Yb}_{0,300}\text{Zr}_{0,225}\text{O}_3$ ($x = 0,6$)

T [$^\circ\text{C}$]	L^*	a^*	b^*	S	H^0 [$^\circ$]	d_{50} [μm]
700	74,16	18,00	59,46	62,12	73,16	7,66
750	73,28	21,65	60,27	64,04	70,24	7,77
800	73,63	21,16	60,24	63,85	70,65	8,05
850	71,52	21,95	57,60	61,64	69,14	11,27

Z tabulek 1 a 2 také vyplývá, že se s rostoucím obsahem dopujících prvků (x) a s klesající teplotou výpalu snižuje střední velikost pigmentových částic, která leží v intervalu 7 až $12 \mu\text{m}$, tedy v rozmezí vhodném i pro aplikaci pigmentů do keramických glazur (které je 5 až $15 \mu\text{m}$).

Závěr

Cílem této práce bylo syntézou v tuhé fázi připravit bismutité pigmenty $\text{Bi}_{2-x}\text{Yb}_{x/2}\text{Zr}_{3x/8}\text{O}_3$ (kde $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4$) ve žlutých až oranžových barvách a ověřit vliv obsahu dopujících prvků a teploty výpalu na jejich barevné vlastnosti a střední velikost částic.

Ze získaných výsledků vyplynulo, že připravené pigmenty mají požadované žluté až oranžové odstíny ($H^0 = 67,5 - 73,8^\circ$), a to s barevnou souřadnicí b^* (příspěvek žlutého odstínu) $57,0$ až $61,2$; se sytostí (čistotou) S v intervalu od $59,6$ do $64,4$ a s jasem (světlostí) L^* od $67,3$ do $76,5$. Obecně je pro získání žlutého odstínu nejvhodnější složení $x = 0,6$ ($\text{Bi}_{1,400}\text{Yb}_{0,300}\text{Zr}_{0,225}\text{O}_3$) a teplota výpalu $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Tyto podmínky přípravy poskytují i přijatelnou velikost pigmentových částic ($d_{50} = 8,05 \mu\text{m}$).

Dále bude ověřována příprava bismutitých pigmentů dopovaných jinými lanthanoidy (například dysprosiem, luteciem a thuliem) namísto ytterbia, a to nejen klasickou keramickou metodou, ale také suspenzním mísením surovin a srážením, a budou u nich ověřeny a stanoveny i některé pigmentové vlastnosti, jako je hustota, sytná a setřesná hmotnost, spotřeba oleje, vliv mletí na velikost částic, apod.

Poděkování

Výzkum anorganických pigmentů je na pracovišti autorů podporován IGA Univerzity Pardubice (SGFChT04).

Literatura

- [1.] LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Edited by D. R. Lide. 90th ed. Boca Raton, Florida: CRC Press/Taylor and Francis, 2010. 2804 stran, s. 4-52. ISBN 978-1-4200-9084-0.
- [2.] ZYRYANOV, V. V., SMIRNOV, V. I., IVANOVSKAYA, M. I. *Mechanochemical Synthesis of Crystalline Compounds in the Bi₂O₃-GeO₂ System*. *Inorganic Materials*, 2005, roč. 41, č. 6, s. 618 – 626.
- [3.] EASTAUGH, N., WALSH, V., CHAPLIN, T., SIDDALL, R. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Edited by A. Hollingsworth. 1st ed. Linacre House, Jordan Hill, Oxford: Butterworth-Heinemann/Elsevier, 2008. 960 stran, s. 52, 54. ISBN 978-0-7506-8980-9.
- [4.] Bismite – <http://www.mindat.org/show.php?id=682&ld=1&pho=> (21. 2. 2012).
- [5.] Bismuth(III) oxide – [http://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth\(III\)_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth(III)_oxide) (21. 2. 2012).
- [6.] BUXBAUM, G., PFAFF, G. *Industrial Inorganic Pigments*. Edited by G. Buxbaum and G. Pfaff. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. 315 stran, s. 100, 121, 123, 128, 132. ISBN 978-3-527-30363-2.
- [7.] NOVOTNÝ, M., ŠOLC, Z., TROJAN, M. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology – Inorganic Pigments*. Edited by J. I. Kroschwitz. 4th ed., roč. 19. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. S. 1 – 40. ISBN 978-0-471-15158-6.
- [8.] ŠULCOVÁ, P., VEČEŘA, J., BYSTRZYCKI, P. *Thermal analysis of doped Bi₂O₃*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, roč., č., s.. DOI 10.1007/s10973-011-2135-z.
- [9.] ŠULCOVÁ, P. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Edited by Z. Palatý. 2nd ed. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. 94 stran, s. 29. ISBN 978-80-7395-057-6.

Abstract

The pigments of type Bi_{2-x}Yb_{x/2}Zr_{3x/8}O₃ belong to the so-called Complex Inorganic Color Pigments (CICPs), whose host lattice is created by bismuth(III) oxide (Bi₂O₃). These compounds are eco-friendly color chemically stable medium-temperature pigments providing yellow and orange tints. They can be used for coloring paints and medium-temperature ceramic glazes like a substitute for other yellow and orange toxic pigments (cadmium and chromate).