

# STUDIUM BAREVNÝCH VLASTNOSTÍ KASITERITOVÝCH PIGMENTŮ DOPOVANÝCH IONTY KOBALTU

**L. Karolová, J. Trojan, M. Trojan**

*Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko – technologická, Katedra anorganické technologie, Studentská 573, 532 10 Pardubice, tel. 466 037 181, e-mail: lucie.karolova@student.upce.cz*

## Abstrakt

Klasickou keramickou metodou, která je založena na reakci v tuhé fázi, byly připraveny modré až modrofialové keramické pigmenty typu  $Sn_{1-(x+y)}Co_xP_yO_2$ . Syntetizované pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu a do keramické glazury. Cílem práce bylo posoudit vliv obsahu chromoforu, kterým byly v tomto případě ionty kobaltu a teploty syntézy na barevné vlastnosti a distribuci velikosti částic.

**Klíčová slova:** kasiterit; barevnost; vysokoteplotní pigmenty; oxid cíničitý; velikost částic

## Úvod

Hlavním úkolem keramických pigmentů je krýt a vybarvovat prostředí, ve kterém byly dispergovány. Mimo tyto vlastnosti se keramické pigmenty vyznačují především vysokou chemickou a termickou stabilitou. Všechny tyto vlastnosti jsou závislé na krystalové struktuře pigmentu. Základem vysokoteplotních pigmentů je tedy termicky a chemicky stabilní hostitelská mřížka [1]. V tomto případě je hostitelskou mřížkou oxid cíničitý, který se v přírodě hojně vyskytuje v podobě minerálu kasiteritu. Krystalizuje v tetragonální soustavě, přesněji tvoří ditetragonální dipyramidy. Částečnou substitucí iontů  $Sn^{4+}$  ionty vhodných chromoforů je možné docílit požadované barevné změny v původně nebarevném systému. Díky relativně velkému iontovému poloměru  $Sn^{4+}$  (0,7 Å) je pak možné poměrně jednoduše zabudovávat ionty chromoforů do krystalové mřížky  $SnO_2$  [2]. Mezi významné keramické pigmenty, kde představuje oxid cíničitý dominantní roli, patří tzv. kasiteritová žlut' ( $SnO_2/V_2O_5$ ), kasiteritová šed' ( $SnO_2/Sb_2O_5$ ) a kasiteritová violeť ( $SnO_2/Cr_2O_3$ ) [3].

Tento výzkum se zabývá kasiteritovými pigmenty, kde jako barvicí příměs byly použity ionty kobaltu a jako nábojově kompenzující ionty byly do reakčních směsí dodávány ionty  $P^{5+}$ . Ze znalosti limitu rozpustnosti iontů kobaltu v krystalové mřížce oxidu cíničitého ( $x = 0,02$  při nižších teplotách syntézy až  $x \geq 0,08$  při nejvyšších teplotách syntézy) byl zvolen vhodný obsah chromoforu ve sloučenině [4]. Cílem výzkumu bylo připravit sloučeniny typu  $Sn_{1-(x+y)}Co_xP_yO_2$  a posoudit vliv rostoucího množství iontů kobaltu a teploty syntézy nejen na barevné vlastnosti výsledných pigmentů, ale i na distribuci velikosti jejich částic.

## Materiál a metody

Byly připraveny kasiteritové sloučeniny typu  $Sn_{1-(x+y)}Co_xP_yO_2$ , kde  $x = 0,01 - 0,06$  a  $0,08$ . Všechny tyto pigmenty byly připraveny klasickou keramickou metodou, založenou na reakci v tuhé fázi. Navážky výchozích reakčních komponent –  $SnO_2$  (99,9% Alfa Aesar, SRN),  $Co(OH)_2$  (□99%, Shepherd Color Company, USA) a  $NH_4H_2PO_4$  (99,5% Lachema a.s., ČR) byly vypočteny ze stechiometrie vzorců. Poté byly vneseny do porcelánové třecí misky a byly v ní homogenizovány po dobu 15 minut. Výchozí směsi byly převedeny do korundových kelmků, ve kterých byly kalcinovány v elektrické laboratorní peci při teplotách 1200, 1300, 1400 a 1500°C s řízenou rychlostí ohřevu  $10^\circ C \cdot min^{-1}$  a výdrží 3 h na finální teplotě. Kalcináty byly následně rozmělněny v achátové třecí misce a aplikovány do organického pojivového systému (disperzní

polyakrylátový lak) a do keramické glazury s označením P 074 91 (Glazura s.r.o., ČR), do které byl pigment vnášen v množství 10 hm. %.

Jednotlivé vzorky byly aplikovány do organického pojivového systému za vzniku husté pasty schopné tečení. Ta byla nanášena na bílý lesklý neabsorbující papír a pomocí Birdova aplikátoru byla provedena stahovací zkouška. Tím byla vytvořena rovná hladká vrstva nátěrového filmu. Po vyschnutí za laboratorní teploty na vzduchu byl takto připravený nátěr připraven k měření barevných vlastností. Pro posouzení termické a chemické stability pigmentu se využívá jeho aplikace do keramické glazury. Vodná suspenze keramické glazury a odpovídajícího množství pigmentu je nanášena štětcem na keramický střepek, který byl po vysušení následně vypálen v elektrické peci za teploty 1050°C, s náběhem teploty 10°C.min<sup>-1</sup> a výdrží na teplotě glazování 15 minut.

K měření barevných vlastností aplikovaných pigmentů byl použit spektrofotometr ColorQuest XE (HunterLab Inc., USA). Měřené vzorky byly osvětlovány difúzně a pozorovány pod úhlem 8° od kolmice a jako bílé smluvní světlo bylo použito mezinárodně doporučené normalizované světlo s označením D 65. K objektivnímu hodnocení barevnosti byl využit tzv. prostor stejných barevných diferencí CIE  $L^*a^*b^*$  (1976), který k popisu barvy využívá tří barevných souřadnic. Souřadnice  $L^*$  vyjadřuje jasovou složku barvy ( $L^* = 0 \rightarrow$  černá,  $L^* = 100 \rightarrow$  bílá),  $a^*$  vyjadřuje barevný tón v rozmezí červená ( $+a^*$ ) až zelená ( $-a^*$ ), souřadnice  $b^*$  pak v rozmezí žlutá ( $+b^*$ ) až modrá ( $-b^*$ ). Barevné vlastnosti byly rovněž vyjádřeny pomocí veličiny  $S$ , která je mírou sytosti,  $H^\circ$  pak vyjadřuje barevný odstín. Souřadnice  $H^\circ$  vyjadřuje úhel, jež svírá přímka procházející místem v  $a^* b^*$  diagramu a bodem 0 s kladnou souřadnicí  $a^*$ . Charakterizuje míru barevného tónu, kdy jednotlivé barevné tóny leží pod úhly  $H^\circ$ : 350 - 35° červeně, 35 - 70° oranž, 70 - 105° žlutě, 105 - 195° zeleň, 195 - 285° modře, 285 - 350° violeť [5]. Sytost (čistota) barvy  $S$  a barevný odstín  $H^\circ$  byly vypočítány z následujících vztahů:

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

$$H^\circ = \arctg \frac{b^*}{a^*} [^\circ]$$

Distribuce velikosti částic byla měřena na přístroji Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments, VB), jenž využívá rozptylu event. ohybu světla, dopadajícího záření na pigmentovou částici dispergovanou v daném prostředí. Měřený signál je poté vyhodnocován pomocí Mieho teorie rozptylu či Fraunhoferovy teorie difrakce. Vzorek byl nejprve dispergován v ultrazvukové komoře po dobu 2 minut za přítomnosti smáčedla ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) v dispergační kapalině (destilovaná voda). Po dispergaci byl vzorek vnášen do měřící cely, kde probíhalo vlastní měření ve třech cyklech.

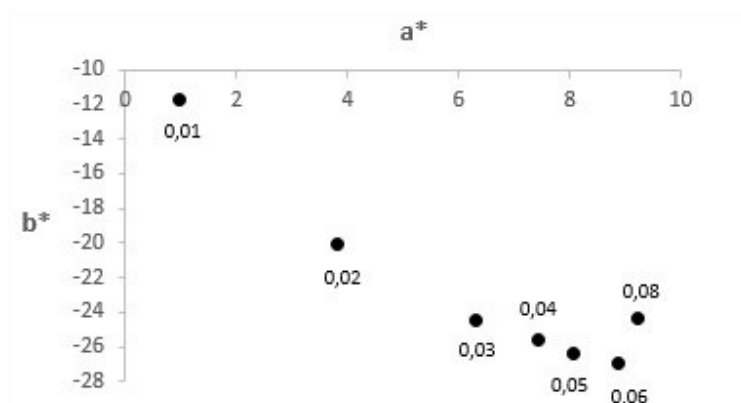
## Výsledky a diskuse

Hlavním záměrem této práce bylo posoudit vliv složení ( $x = 0,01 - 0,06$ ; a 0,08) a teploty syntézy na barevné vlastnosti a distribuci velikosti částic pigmentů typu  $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ . Byl prokázán pozitivní vliv rostoucí teploty syntézy. Vliv obsahu iontů kobaltu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$  syntetizovaných při teplotě 1500°C a aplikovaných do keramické glazury znázorňuje *Tabulka 1* a *Obrázek 1*, ze kterých je patrné, že rostoucí obsah kobaltnatých iontů  $x$  způsobuje nárůst souřadnice  $a^*$ . Barevná souřadnice  $b^*$  se s rostoucím množstvím iontů kobaltu  $x$  posouvá stále výrazněji do modré oblasti. Nárůst obsahu chromoforu a zvyšující se teplota syntézy způsobuje, že jasová složka  $L^*$  klesá, což se projevuje postupným tmavnutím

pigmentů. Jako barevně nejzajímavější se pro aplikace do keramické glazury jeví pigment o složení  $x = 0,06$  a  $0,08$ . Pigment  $Sn_{0,82}Co_{0,06}P_{0,12}O_2$  disponuje nejvyšší sytostí ( $S = 28,41$ ) a nejvyšším zastoupením modrého odstínu ( $b^* = -26,99$ ), kdežto pigment  $Sn_{0,76}Co_{0,08}P_{0,16}O_2$  disponuje nejvyšším podílem žádaného červeného odstínu ( $a^* = 9,24$ ) a nejvyšší hodnotou  $H^\circ$  ( $H^\circ = 290,50^\circ$ ), která posouvá výslednou barvu k modrofialovým odstínům.

**Tabulka 1.** Vliv obsahu iontů kobaltu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $Sn_{1-(x+y)}Co_xP_yO_2$  syntetizovaných při teplotě  $1500^\circ\text{C}$  a aplikovaných do keramické glazury

x	L*	a*	b*	S	H°
0,01	68,71	0,96	-11,73	11,77	274,68
0,02	60,35	3,82	-20,03	20,39	280,80
0,03	53,98	6,30	-24,50	25,30	284,42
0,04	51,37	7,44	-25,61	26,67	286,20
0,05	48,97	8,07	-26,38	27,51	287,06
0,06	46,42	8,86	-26,99	28,41	288,17
0,08	45,38	9,24	-24,36	26,00	290,50



**Obrázek 1.** Vliv obsahu iontů kobaltu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $Sn_{1-(x+y)}Co_xP_yO_2$  syntetizovaných při teplotě  $1500^\circ\text{C}$  a aplikovaných do keramické glazury

Střední velikost částic  $d_{50}$  se pohybovala v rozmezí  $2 - 14 \mu\text{m}$  a pro uvažované použití v keramickém průmyslu se jeví jako ideální. Nejvyšší hodnoty  $d_{50}$  je dosaženo u pigmentu s nejvyšším zastoupením iontů kobaltu syntetizovaného při teplotě  $1500^\circ\text{C}$  ( $d_{50} = 13,73 \mu\text{m}$ ). Z hodnot uvedených v *Tabulce 2* je patrné, že se zvyšující se teplotou syntézy dochází ke znatelnému nárůstu střední velikosti částic.

**Tabulka 2.** Vliv teploty syntézy na velikost částic pigmentu typu  $Sn_{0,76}Co_{0,08}P_{0,16}O_2$  připravených klasickou keramickou metodou

Teplota/°C	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
1200	0,75	5,68	28,11
1300	0,79	6,13	30,93
1400	1,02	8,31	41,62
1500	1,21	13,73	75,63

### Závěr

Byly připraveny vzorky pigmentů typu  $Sn_{1-(x+y)}Co_xP_yO_2$ . Z použitých koncentrací chromoforu Co se ukázala jako nejvhodnější pro aplikace do keramické glazury koncentrace odpovídající  $x = 0,08$ . Při této koncentraci chromoforu je výsledný barevný odstín pigmentu posunut nejvíce do modrofialové oblasti ( $H^\circ = 290,50$ ). Aplikací do organického pojivového systému byly získány šedofialové až fialové barevné odstíny ( $H^\circ = 290,16 - 305,23^\circ$ ) zejména při koncentracích chromoforu  $x \geq 0,05$ . Z použitých teplot syntézy se jako vhodný ukázal prakticky celý zvolený rozsah teplot (1200 – 1500°C). Přitom jako neoptimálnější se ukazuje teplota 1500°C. Příhodná střední velikost částic ( $d_{50} = 2 - 14\mu\text{m}$ ) a vysoká termická odolnost připravených pigmentů je předurčuje pro použití v keramickém průmyslu. Pro aplikaci do plastů a nátěrových hmot by pak zejména v horních hranicích těchto intervalů byla nutná úprava velikosti částic poletím.

### Poděkování

Tato práce vznikla za podpory IGA Univerzity Pardubice SGSFChT\_2015005.

### Literatura

- [1.] ŠOLC, Z., TROJAN, M. *Speciální anorganické pigmenty*, Univerzita Pardubice, 1987. 1. vydání, s. 9. ISBN 55-705-86.
- [2.] BATZILL, M., DIEBOLD, U. *The Surface and Materials Science of Tin Dioxide*, Progress in Surface Science, 2005, roč. 79, č. 51, s. 47-50.
- [3.] CPMA, *Classification and Chemical descriptions of the complex inorganic color pigments*. Fourth Ed. Alexandria, Virginia: Color Pigments Manufacturers Association, 2010, s. 22.
- [4.] CERRI, J.A., LEITE, E.R., GOUVEA, D., LONGO, E., VARELA, J.A. *Effect of cobalt (II) oxide and manganese oxide on sintering of tin (IV) oxide*, Journal of American Ceramic Society, 1996, roč. 79, č. 3, s. 799-804.
- [5.] ŠULCOVÁ P. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Univerzita Pardubice, 2008. 2. vydání, s. 23 – 31. ISBN 978-80-7395-057-6.

### Abstract

By classic ceramic method, which is based on the solid state reaction, blue and blue-violet ceramic pigments of general formula  $Sn_{1-(x+y)}Co_xP_yO_2$  were synthesized. Synthesized pigments were applied into the organic matrix in mass tone and into medium-temperature ceramic glaze. The aim of this work was to assess the effect of the content of the chromophore, which were in this case cobalt ions and the effect of synthesis temperature on the colour properties and particle size distribution.