

STUDIUM BAREVNÝCH VLASTNOSTÍ PIGMENTŮ $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{CeNbO}_7$ PYROCHLOROVÉHO TYPU

Těšitelová K., Šulcová P.

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10, Pardubice, tel.: 466 037 181, e-mail: katerina.tesitelova@student.upce.cz

Abstrakt

Výzkum anorganických pigmentů je v současnosti zaměřen na hledání nových barevně zajímavých sloučenin, které by splňovaly zpřísňující se ekologické požadavky. Cílem této práce je prozkoumat barevné možnosti pyrochlorových sloučenin typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{CeNbO}_7$ v závislosti na obsahu bismutu a zinku a také teplotě výpalu. Připravené žluté a žlutě-oranžové pigmenty lze použít k vybarvování nátěrových hmot a středněteplotních keramických glazur jako náhradu za toxické žluté a oranžové kadmiové a chromanové pigmenty.

Klíčová slova: žluté pigmenty; pyrochlor; systém BZ;, barevnos;, velikost částic

Úvod

Výzkumu speciálních anorganických keramických pigmentů, jejichž hostitelská mřížka je tvořena oxidem bismutitým (Bi_2O_3), je věnována na pracovišti autorů v posledních letech zvýšená pozornost [1]. Samotný Bi_2O_3 je světle žlutý nevýrazný prášek. Zabudováním prvků vzácných zemin do jeho struktury, resp. kombinací prvků vzácných zemin a přechodných prvků, lze přispět k výraznému zvýšení termické stability a změně barevných vlastností. Vysokoteplotní modifikací Bi_2O_3 je δ -fáze s teplotou tání 824 °C, která je považována za jeden z nejlepších vodičů kyslíkových iontů [1,2].

Keramické materiály na bázi Bi_2O_3 -ZnO-Nb₂O₅ jsou charakterizovány vysokou hodnotou dielektrické konstanty a nízkou teplotou slinování. Nejvýznamnějším zástupcem tohoto systému je sloučenina $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92}$ (BZN) s kubickou pyrochlorovou strukturou [3]. Díky svým pozoruhodným vlastnostem je BZN pyrochlor slibným materiálem pro mikroelektronický průmysl a mikrovláknové komunikace. Dopováním různých iontů (např. Cu^{2+} , Sr^{2+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} a Ti^{4+}) do struktury BZN lze výrazně zlepšit dielektrické vlastnosti, a to především zvýšit hodnotu dielektrické konstanty [4].

Cílem této práce bylo zhodnotit barevné možnosti, velikost pigmentových částic a aplikační vlastnosti pigmentů obecného vzorce $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{CeNbO}_7$ ve smyslu jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů, resp. keramických glazur.

Materiál a metody

Směsné oxidické pigmenty $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{CeNbO}_7$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75$ a 2) byly připraveny syntézou v tuhé fázi při teplotě výpalu 900, 950 a 1000 °C z oxidu bismutitého Bi_2O_3 (99,8%, Lachema Pliva, a.s., Brno, ČR), zinečnatého ZnO (>99%, The Shepherd Color Company, USA), ceričitého CeO_2 (99,9%, ML-Chemica, Troubsko, ČR) a niobičného Nb_2O_5 (99,8%, Bochemie, a.s., ČR). Navážky výchozích práškových surovin byly nejprve zhomogenizovány v porcelánové třecí misce, následně byly připravené reakční směsi převedeny do vypalovacích korundových kelímků a vypáleny v elektrické laboratorní peci při dané teplotě po dobu 2 hodin s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Po samovolném zchladnutí a opětovném rozmělnění ve třecí misce byly takto vzniklé pigmenty aplikovány do organického pojivového

systemu v plném tónu (disperzní akrylátový lak Parketol, Balakom, a.s., Opava, ČR). Připravené pigmenty byly také testovány z hlediska jejich vybarvujících možností vnášením do anorganického systému - středněteplotní křemičitanové keramické glazury (G 070 91, Glazura, s.r.o. Roudnice nad Labem, ČR).

Barevné vlastnosti nátěrových filmů a vybarvených glazur na keramických střepech byly změřeny spektrofotometrem ColorQuest XE (HunterLab, USA), který poskytuje hodnoty spektrálních dat i trichromatických hodnot. Pro naše účely měření byl využíván kolorimetrický prostor CIE $L^*a^*b^*$ (1976), který je popsán barevnými souřadnicemi a^* (diference mezi zelenou a červenou) a b^* (diference mezi modrou a žlutou). Hodnota L^* (jasová složka) vystihuje světlost či tmavost barvy a nabývá hodnot od 0 (černá) do 100 (bílá). Ke kompletnímu popisu barvy je vedle již uvedených barevných souřadnic používána tzv. sytost S , která je dána dle vzorce: $S = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ a také barevný odstín H° , jenž je definován podle následujícího vztahu: $H^\circ = \arctan b^*/a^*$. Barevný odstín H° má pro červenou barvu hodnotu 350-35°, pro oranžovou 35-70°, pro žlutou 70-105°, pro zelenou 105-195°, pro modrou 195-285° a pro fialovou 285-350° [5].

Velikost pigmentových částic, respektive distribuce velikosti částic, byla měřena s využitím laserového granulometru Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments Ltd., VB), který využívá rozptylu záření dopadajícího na částice dispergované v daném prostředí a umožňuje vyhodnotit měřený signál na základě Mieho teorie rozptylu nebo Fraunhoferovy teorie difrakce. Přístroj tak umožňuje měřit velikost částic v rozmezí od 20 nm do 2 mm, která je vyhodnocována pomocí červeného světla (He-Ne laser, $\lambda = 633$ nm) a modrého světla (laserová dioda, $\lambda = 466$ nm) [5].

Výsledky a diskuse

Barevný odstín pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{CeNbO}_7$ (kde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75$ a 2) kalcinovaných při teplotě 900 °C a následně aplikovaných do organického pojivového systému v plném tónu přechází v závislosti na rostoucím obsahu zinku ze žlutého tónu na žlutě-zelený, což koresponduje s hodnotami barevného odstínu H° v intervalu od 80,97 do 97,10. Současně dochází s rostoucí koncentrací zinečnatých iontů k poklesu hodnoty barevné souřadnice b^* (48,71-10,92), která odpovídá příspěvku žlutého zbarvení (Tab. 1). Vzorky s obsahem zinku $x = 0; 0,25$ a 0,5 se vyznačují nejvyšší hodnotou barevné souřadnice a^* (5,34-7,51) a sytosti S (47,87-49,00). Tyto pigmenty poskytují sytou žlutou barvu. Zbylé pigmenty (kde $x = 0,75-2$) mají nepatrný příspěvek zeleného zbarvení, a to v důsledku záporných hodnot barevné souřadnice a^* . Jasová souřadnice L^* se pohybuje ve vysokých hodnotách (90,63-94,62), proto jsou žlutě zelené odstíny velmi světlé.

Hodnota barevné souřadnice b^* se s rostoucí kalcinační teplotou o 50 °C zvýšila, a to v celém rozsahu koncentrační řady $x = 0-2$ s krokem 0,25. Výjimku tvoří pouze pigment $\text{Zn}_2\text{CeNbO}_7$, jehož hodnota klesla z 10,92 na 8,37 (Tab. 1). Teplota výpalu 950 °C způsobila také nárůst hodnot sytosti S , a proto jsou tyto pigmenty sytější ve srovnání s předchozí teplotou kalcinace. Pigmenty s obsahem zinku $x = 0,75-2$ poskytují záporné hodnoty barevné souřadnice a^* , což koresponduje opět s příspěvkem zeleného zbarvení. Připravené pigmenty poskytují sytější žluté, žlutě-oranžové a žlutě-zelené odstíny.

Nejlepší výsledky barevných vlastností pigmentu $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{CeNbO}_7$ poskytla nejvyšší teplota výpalu 1000 °C (Tab. 1), neboť byly získány kladné hodnoty obou dvou souřadnic a^* a b^* (výjimkou je pigment s $x = 2$). Skupina pigmentů s $x = 0; 0,25$ a 0,5 je charakterizována sytější žlutě-oranžovou barvou, v důsledku hodnot barevného odstínu H° , který se pohybuje v úzkém rozsahu 75,09-75,46. K úbytku žlutého a červeného odstínu dochází v celém rozsahu koncentrační řady. Naopak jasová složka L^* se s rostoucím obsahem zinku zvyšuje (76,54-

91,14). Nejvyšší zastoupení žlutého odstínu ($b^* = 56,99$) a sytosti ($S = 58,88$) poskytuje pigment $\text{Bi}_{1,75}\text{Zn}_{0,25}\text{CeNbO}_7$.

Pigmenty aplikované do keramické glazury vykazují v celém teplotním rozsahu od 900-1000 °C velmi podobné žluté odstíny, které korespondují s hodnotami barevného odstínu H° v poměrně úzkém intervalu 83,78-88,90. Jako barevně nejzajímavější žlutý pigment v glazurové aplikaci byl vyhodnocen vzorek $\text{Bi}_{0,75}\text{Zn}_{1,25}\text{CeNbO}_7$, který má nejvyšší hodnotu barevné souřadnice b^* (53,62) a sytosti S (53,80).

Tabulka 1. Vliv rostoucího obsahu Zn na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{CeNbO}_7$ připravených při teplotě výpalu 1000 °C a aplikovaných do organického pojivového systému v plném tónu

x	900 °C			950 °C			1000 °C		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	86,87	5,50	47,71	86,61	5,77	57,29	76,63	14,82	53,43
0,25	87,23	5,34	48,71	83,43	10,63	54,18	76,54	14,78	56,99
0,5	85,55	7,51	47,28	86,95	5,20	52,36	76,90	14,22	53,42
0,75	90,63	-0,82	43,55	89,70	-0,48	49,97	79,58	11,27	53,05
1	91,54	-2,19	42,51	91,33	-3,60	48,47	83,08	4,02	52,70
1,25	91,89	-3,02	39,25	91,34	-4,08	47,65	84,10	3,17	54,17
1,5	92,11	-3,75	37,77	91,63	-4,38	45,25	84,34	2,31	53,52
1,75	92,70	-4,34	34,91	92,36	-5,35	41,48	84,81	0,99	46,95
2	94,62	-1,36	10,92	94,90	-1,60	8,37	91,14	-1,58	11,25

Vliv teploty výpalu a rostoucího obsahu zinku na střední velikost pigmentových částic (d_{50}) pigmentů $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{CeNbO}_7$ je zobrazen v Tabulce 2. Se zvyšující se teplotou výpalu dochází u všech připravených pigmentů k nárůstu střední velikosti pigmentových částic. Z tabulky je také zřejmé, že hodnota d_{50} [μm] u vzorků s rostoucím obsahem zinku se snižuje. Při kalcinační teplotě 1000 °C bylo dosaženo $d_{50} = 5,23$ -7,56 μm , tudíž vhodného intervalu i pro aplikaci pigmentů do keramických glazur.

Tabulka 2. Vliv rostoucího obsahu Zn a teploty výpalu na střední velikost částic d_{50} [μm] pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{CeNbO}_7$

x	d_{50} [μm]		
	900 °C	950 °C	1000 °C
0	4,38	5,40	6,11
0,25	4,36	6,19	7,56
0,5	4,22	4,90	6,56
0,75	3,74	5,50	6,48
1	3,84	4,91	5,75
1,25	3,47	4,62	5,92
1,5	2,98	4,32	6,58
1,75	2,74	4,15	6,07
2	2,18	3,38	5,23

Závěr

Cílem této práce bylo připravit bismutité pigmenty obecného vzorce $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{CeNbO}_7$ klasickou keramickou metodou založenou na reakci v tuhé fázi a posoudit vliv složení ($x = 0; 0,25, 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75$ a 2) a teploty výpalu na jejich barevné vlastnosti po aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu a do keramické glazury G 070 91 i na jejich střední velikost částic.

Nejlepších barevných vlastností připravených pigmentů po aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu bylo dosaženo při nejvyšší teplotě výpalu 1000 °C. Barevný odstín studovaných pigmentů se pohybuje od tmavě žlutě-oranžového, žlutého až po světle žlutý. Jako barevně nejzajímavější složení bylo vyhodnoceno $\text{Bi}_{1,75}\text{Zn}_{0,25}\text{CeNbO}_7$, kterému odpovídá žlutě-oranžová barva s nejvyšší sytostí ($S = 58,88$). Sytých žlutých odstínů bylo dosaženo i v keramické glazuře, kde se hodnoty barevného odstínu H° pohybovaly v rozsahu 83,78-88,90 a sytosti $S = 46,33$ -53,80. Ze získaných výsledků vyplynulo, že se podařilo připravit pigmenty s proměnným obsahem bismutu a zinku v sytých barevně zajímavých žlutých odstínech. Vhodná střední velikost při kalcinační teplotě 1000 °C je předurčuje pro použití do keramických glazur.

Poděkování

Tato práce vznikala za podpory IGA Univerzity Pardubice (SGSFCiT_2015005).

Literatura

- [1.] ŠULCOVÁ, P. *Thermal stability and colour properties of new pigments based on BiREO_3* . Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, roč. 109, č. 2, s. 639-642.
- [2.] LING, CH. D., WITHERS, R. L., SCHMID, S., THOMPSON, J. G. *A Review of Bismuth-Rich Binary Oxides in the Systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$* . Journal of Solid State Chemistry, 1998, roč. 137, č. 1, s. 42-46.
- [3.] QASRAWI, A. F., KMAIL, B. H., MERGEN, A. *Synthesis and characterization of $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{6,92-x/2}$ pyrochlore ceramics*. Ceramics International, 2012, roč. 38, č. 5, s. 4181.
- [4.] LI, L., JIN, Y., ZHANG, P. *Improved dielectric properties of $(\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5})(\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5})\text{O}_7$ by the substitution of Zn^{2+} on the A site based on the structure characteristics*. Ceramics International, 2014, roč. 40, 10601-10602.
- [5.] ŠULCOVÁ, P. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, Univerzita Pardubice, 2. vydání, 2008, ISBN 978-80-7395-057-6.

Abstract

The present research of inorganic pigments is focused on looking for new colour interesting compounds which would fulfill tightening environmental requirements. The aim of this contribution is to explore the colour possibilities of pyrochlore compounds $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{CeNbO}_7$ depending on the content of bismuth and zinc and also on the calcination temperature. Prepared yellow and yellow-orange pigments can be used for colouring paints and middle temperature ceramic glaze as a replacement of toxic yellow and orange cadmium and chromate pigments.