

# VLIV RŮZNÝCH METOD PŘÍPRAVY NA BAREVNÉ VLASTNOSTI PIGMENTŮ TYPU $Ce_{1-(x+y)}Tb_xTi_yO_2$

STRNADLOVÁ L., VEČEŘA J., ŠULCOVÁ P.

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Lucie.Strnadlova@upce.cz

*Historie anorganických pigmentů je velmi bohatá. Naši předci využívali různých přírodních hlinek k jeskynním malbám již v pravěku. V období antiky byly pigmenty už běžně používány k dekoraci keramiky. Dodnes dochované dávné malby tak svědčí o dlouhotrvající stabilitě těchto pigmentů. V dnešní době se výzkum zaměřuje hlavně na rozšíření barevné škály anorganických pigmentů, které neobsahují toxické prvky a nejsou zdraví škodlivé. Velký důraz je kladen na vysokou chemickou odolnost a termickou stabilitu [1].*

Sloučeniny na bázi  $CeO_2$  jsou barevně zajímavé vysokoteplotní pigmenty, jejichž podstatou je hostitelská mřížka oxidu ceričitého, která je fluoritového typu [2, 3]. Materiály založené na  $CeO_2$  mají rozsáhlé možnosti použití díky vysoké chemické aktivitě a vodivosti. Tyto vlastnosti mohou být v mnoha případech ještě zvýšeny zabudováním různých prvků (Zr, Ca, Ti, Tb, atd.) do hostitelské mřížky oxidu ceričitého [4].

V této studii se jedná o ekologický anorganický pigment směsných oxidů na bázi Ce-Tb-Ti. Výchozími surovinami k přípravě pigmentů typu  $Ce_{1-(x+y)}Tb_xTi_yO_2$  jsou kromě  $CeO_2$  také podvojný oxid terbia, kde se ionty terbia nacházejí ve dvou oxidačních stavech (tj.  $2TbO_2$ ,  $Tb_2O_3$ ) a různé titaničité suroviny, např.  $TiO_2$ ,  $Na_2Ti_4O_9$  a  $TiOSO_4$ . Výsledný barevný odstín pigmentů pak závisí na obsahu jednotlivých složek, teplotě kalcinace a způsobu aplikace.

K tvorbě tuhého roztoku  $Ce_{1-(x+y)}Tb_xTi_yO_2$  dochází během vysokoteplotní kalcinace. V našem případě se teplota pohybovala v rozmezí od 1100–1400 °C. Pigment byl připraven kromě klasického keramického způsobu, tj. metoda reakce v tuhé fázi, také suspenzním mísením surovin.

## Experimentální část

Pigmenty typu  $Ce_{1-(x+y)}Tb_xTi_yO_2$ , kde množství terbia bylo  $x = 0,05$  a obsah titanu byl volen z koncentrační řady pro  $y = 0,05, 0,15, 0,25, 0,35$  a  $0,45$ , byly syntetizovány dvěma způsoby, tj. reakcí v tuhé fázi a suspenzním mísením surovin. Výchozí suroviny pro přípravu pigmentů byly pro oba způsoby stejné, tj.  $CeO_2$  (TRADING BOCHEMIE s.r.o., ČR),  $Tb_4O_7$  (TRADING BOCHEMIE s.r.o., ČR) a jako zdroj titanu byly použity anatasová a rutilová pasta,  $Na_2Ti_4O_9$ ,  $TiO_2$  AV-01 (Precheza a.s.) a  $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$  VKR 611 (Heubach GmbH & CO.KG, Německo). Tyto sloučeniny lze dle čistoty zařadit mezi technické. V případě klasického keramického způsobu byly výchozí suroviny homogenizovány v porcelánové třecí misce. Vzniklá homogenní směs byla rozdělena do korundových kelímků a následně kalcinována při teplotách 1100, 1200, 1300 a 1400 °C po dobu 1 hodiny s rychlostí ohřevu 7 °C/min. Druhý způsob syntézy pigmentu, tzv. suspenzní mísení surovin, představuje dvoustupňový proces. V první fázi jsou za mokra homogenizovány výchozí látky, výsledná směs je následně převedena na přehřátý ocelový plech (cca 400 °C), kde je po dobu několika minut tepelně zpracovávána. Druhá fáze pak představuje kalcinaci získaného práškového poloproduktu při požadovaných teplotách v elektrické peci za stejných podmínek jako u klasického keramického způsobu. Získaný finální produkt byl v obou případech syntézy aplikován do organického pojivového systému (parketol) a keramické glazury (Glazura s.r.o., Roudnice nad Labem, CZ) v množství 5 hm.% pigmentu a teplotou glazování 1050 °C po dobu 20 minut.

Takto upravené pigmenty byly hodnoceny z hlediska barevnosti, velikosti částic a také fázového složení.

Barevnost pigmentů byly proměřena pomocí spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA) v oblasti viditelného světla (400–700 nm, po 10 nm). Geometrie měření použitého přístroje je  $d/8^\circ$ , což znamená, že vzorek je osvětlován difúzně a odražený

světlo je snímáno pod úhlem nepřevyšujícím  $8^\circ$  od kolmice. Pro osvětlení bylo použito standardizované denní světlo D 65. Barevné vlastnosti pigmentů byly vyhodnoceny pomocí barevného prostoru CIE  $L^*a^*b^*$  (1976). Tento prostor je popsán barevnými souřadnicemi  $a^*$  [osa zelená ( $-a^*$ ) – červená ( $+a^*$ )] a  $b^*$  [osa modrá ( $-b^*$ ) – žlutá ( $+b^*$ )], které popisují barevný odstín. Hodnota  $L^*$  (jasová složka) vystihuje světlost či tmavost barvy a pohybuje se v rozmezí hodnot od 0 (černá) do 100 (bílá). Ke kompletnímu popisu barvy se vedle již zmíněných barevných souřadnic používá také tzv. sytost  $S$ , která se počítá podle vzorce:

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

a barevný odstín  $H^\circ$ , jenž je definován podle své úhlové polohy v cylindrickém barevném prostoru a jehož hodnota se vypočítá podle následujícího vztahu:

$$H^\circ = \arctg(b^*/a^*) \quad (2)$$

Pro červený odstín se hodnota  $H^\circ$  nachází v rozsahu  $0^\circ$ – $35^\circ$ , pro oranžový  $H^\circ = 35^\circ$ – $70^\circ$  a pro žlutý  $H^\circ = 70^\circ$ – $105^\circ$  [5].

Měření velikosti částic získaných pigmentů bylo provedeno na přístroji Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments, VB). Tento přístroj představuje kompaktní laserový měřicí systém, který se zjištění velikosti částic využívá rozptylu dopadajícího světla na částicích a umožňuje vyhodnotit měřený signál buď na základě Mieho rozptylu nebo Freunhoferova ohybu. Tento přístroj umožňuje měření velikosti částic v rozmezí 0,02–2000  $\mu m$ . Zdrojem monochromatického záření je He-Ne laser (633 nm) a laserová dioda (tzv. modré světlo). Pro samotné měření se vzorek pigmentu upravuje pomocí ultrazvukového generátoru na kapalnou disperzi, a to rozptýlením v dostatečném množství kapaliny. Přístroj je propojen s počítačem a lze tak ihned získat informace o velikosti částic v systému buď přímo v podobě hodnot  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$  nebo v podobě frekvenční či kumulativní funkce [6].

Difraktogramy pigmentů byly získány za použití vertikálního difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, VB) a poloměru goniometru 17 cm. Bylo použito rentgenové záření mědi a sekundární monochromátor. Vlnová délka použitého záření je  $K_{\alpha 1} = 0,15418$  nm pro úhly  $2\theta < 35^\circ$  a  $K_{\alpha 2} = 0,15405$  nm pro úhly  $2\theta > 35^\circ$ . Detekce difraktovaného záření byla prováděna scintilačním detektorem. Rozsah měření byl od  $10^\circ$  po  $80^\circ$   $2\theta$  při nulovém pohybu vzorku.

## Výsledky a diskuze

Cílem této studie bylo sledovat vliv způsobů přípravy na barevné vlastnosti pigmentů typu  $Ce_{1-(x+y)}Tb_xTi_yO_2$  a také na fázové složení.

Barevné vlastnosti připravených pigmentů se nejvíce mění s teplotou kalcinace. U pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému výsledný barevný odstín přechází se zvyšující se teplotou výpalu ze světla hnědého přes oranžové hnědý na tmavě hnědý. Méně výrazný je barevný přechod u pigmentů aplikovaných do keramické glazury. Vlivem stoupající teploty kalcinace se barva pigmentů aplikovaných na keramické střepy posouvá od smetanové po slabě oranžovou. Nevýrazná smetanová barva pigmentů je charakterizována velmi nízkými hodnotami barevné souřadnice  $a^*$  (tabulka 1), které se pohybují okolo hodnoty  $a^* = 3$  pro teploty

výpalu 1100 a 1200 °C a vysokými hodnotami jasové složky  $L^*$  (cca 86). U pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému jsou při takto nízkých teplotách výpalu hodnoty barevné souřadnice  $a^*$  vyšší, tj.  $a^* = 6-9$  a naopak hodnoty jasů  $L^*$  jsou nižší (cca 68), což potvrzuje tmavší zabarvení pigmentů.

**Tab. 1 – Vliv způsobu aplikace na barevné vlastnosti pigmentu  $Ce_{1-(x+y)}Tb_xTi_yO_2$  připraveného suspenzním mísením surovin (SMS, zdroj Ti: rutilová pasta) a kalcinovaného při teplotě 1100 °C**

y	Organický pojivový systém				
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	S	$H^0$
0,05	63,98	8,26	12,97	15,38	57,51
0,15	65,80	7,85	12,90	15,10	58,68
0,25	67,70	7,47	12,84	14,85	59,81
0,35	70,85	6,77	12,81	14,49	62,14
0,45	72,62	6,28	11,90	13,46	62,18
Keramická glazura					
0,05	85,77	4,40	21,49	21,94	78,43
0,15	86,18	3,72	21,57	21,89	80,21
0,25	86,23	2,84	21,21	21,40	82,37
0,35	86,14	2,90	22,43	22,62	82,63
0,45	85,52	3,01	23,59	23,78	82,73

Z tabulky 1 je také patrný vliv obsahu titanu na barevnost vzorků. U obou způsobů aplikace se hodnoty barevné souřadnice  $a^*$  postupně snižují se zvyšujícím se obsahem titanové složky. U pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému dochází zároveň k poklesu hodnot barevné souřadnice  $b^*$  a sytosti S. Naopak hodnoty barevného odstínu  $H^0$  a jasů  $L^*$  se zvyšují, což znamená, že s přibývajícím zastoupením titanové složky v pigmentu dochází k zesvětlení výsledného barevného odstínu vzorku. Tento trend je patrný při všech teplotách kalcinace, kdy nejlepších barevných výsledků dosahují pigmenty s nejnižší koncentrací titanové složky, tj.  $y = 0,05$ .

Jako zdroj titanové složky v pigmentu byly použity různé titaničité sloučeniny: anatasová a rutilová pasta,  $Na_2Ti_4O_9$ ,  $TiO_2$  AV-01 a  $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$  VKR 611. Při nejnižší teplotě výpalu, tj. 1100 °C, nejlepší výsledky týkající se barevnosti poskytuje pigment připravený z výchozí látky  $TiO_2$  AV-01, a to při obou způsobech syntézy. Při vyšších teplotách kalcinace se jako nejvhodnější zdroj titanu projevuje sloučenina  $Na_2Ti_4O_9$ , jenž dosahuje nejvyšších hodnot obou barevných souřadnic  $a^*$  i  $b^*$  (tabulka 2).

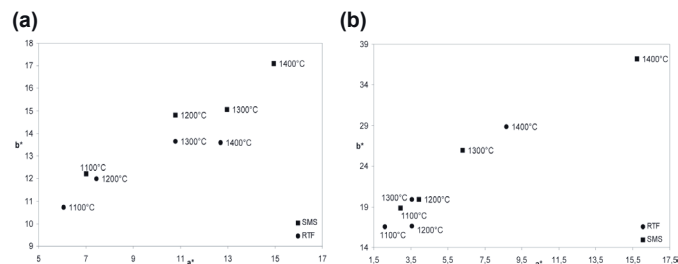
**Tab. 2 – Vliv výchozích surovin na barevné vlastnosti pigmentu  $Ce_{0,9}Tb_{0,05}Ti_{0,05}O_2$  připraveného suspenzním mísením surovin a kalcinovaného při teplotě 1400 °C po aplikaci do organického pojivového systému**

Výchozí sloučenina Ti	$L^*$	$a^*$	$b^*$	S	$H^0$
$TiO_2$ AV-01	54,29	10,72	13,94	17,59	52,44
rutilová pasta	48,25	13,25	15,25	20,20	49,01
anatasová pasta	46,89	12,84	14,00	19,00	47,47
$Na_2Ti_4O_9$	43,45	14,95	17,08	22,70	48,80
$TiOSO_4$ VKR 611	46,99	12,32	13,27	18,11	47,13

Použitím  $Na_2Ti_4O_9$  při přípravě vzorku bylo dosaženo také nejvyšší hodnoty sytosti S ( $S = 22,70$ ) a současně nejnižší hodnoty jasové složky  $L^*$  (43,45). Při teplotě výpalu 1400 °C nehorší barevné vlastnosti poskytuje pigment syntetizovaný ze suroviny  $TiO_2$  AV-01. Z tabulky 2 je patrné, že tento vzorek se vyznačuje nejnižšími hodnotami barevné souřadnice  $a^*$ , sytosti S a naopak jeho hodnoty jasové složky  $L^*$  a barevného odstínu  $H^0$  jsou oproti ostatním vzorkům vyšší.

Jak vyplývá již z předchozích výsledků, výsledná barva syntetizovaných pigmentů výrazně závisí na teplotě kalcinace. Nejmenší zajímavé barevné odstíny byly získány výpalem při nižších teplotách, tj. 1100 a 1200 °C (obr. 1). V případě aplikace do organického pojivového systému je zabarvení vzorků světlé hnědé. U pigmentů aplikovaných do keramické glazury byly při takto nízkých teplotách získány smetanové odstíny. Nejvyšší hodnoty barevných souřadnic  $a^*$  a  $b^*$  se objevují u pigmentů vypálených při nejvyšší možné teplotě, tj. 1400 °C. Tyto vzorky zároveň prezentují i nejzajímavější barevné vlastnosti.

**Obr. 1 – Vliv teploty kalcinace a způsobu přípravy na barevné vlastnosti pigmentu  $Ce_{0,9}Tb_{0,05}Ti_{0,05}O_2$  aplikovaného do organického pojivového systému (a) a keramické glazury (b)**



Vliv způsobů přípravy pigmentů na jejich barevné vlastnosti je rovněž znázorněn na obrázku 1. Vzorek připravený suspenzním mísením surovin (SMS) a vypálený při 1400 °C jednoznačně vykazuje nejvyšší hodnoty obou barevných souřadnic  $a^*$ ,  $b^*$  a také má vyšší hodnotu sytosti S (22,70) oproti druhému způsobu přípravy (reakce v tuhé fázi, RTF). Jak je z obrázku 1a patrné, hodnoty barevných souřadnic  $a^*$  a  $b^*$  jsou u způsobu přípravy pigmentů klasickou keramickou metodou (RTF) v celém rozsahu použitých teplot nižší (v porovnání s hodnotami SMS procesu). Stejný trend se objevuje i u pigmentů aplikovaných do keramické glazury (obr. 1b), kde je však mnohem větší rozdíl mezi hodnotami barevných souřadnic při teplotní změně ze 1300 °C na 1400 °C, což se odráží přechodem ze smetanového na světle oranžový odstín. Tato změna je doprovázena i velkým navýšením hodnoty sytosti S ( $S$  1300 °C = 26,66 /  $S$  1400 °C = 40,34), a také snížením hodnoty barevného odstínu  $H^0$  ( $H^0$  1300 °C = 76,27 /  $H^0$  1400 °C = 67,03), jehož konečná hodnota se nachází již v intervalu pro oranžový odstín, tj. 35–70.

Všechny syntetizované vzorky byly podrobeny měření velikosti pigmentových částic, které bylo sledováno u nemletých pigmentů, a to v závislosti na způsobu syntézy sloučeniny  $Ce_{1-(x+y)}Tb_xTi_yO_2$ , teplotě výpalu a obsahu titanu. Z hodnot uvedených v tabulce 3 je zřejmé, že s rostoucí teplotou výpalu se zvětšuje střední velikost částic  $d_{50}$ . Tyto hodnoty pigmentu se pro jednotlivé teploty od sebe výrazně neliší a leží ve velmi úzkém intervalu 2,84–3,82  $\mu m$  (RTF). Stejně výsledky byly získány i u vzorků připravených suspenzním mísením surovin (SMS).

**Tab. 3 – Vliv teploty kalcinace na velikost částic pigmentu  $Ce_{0,9}Tb_{0,05}Ti_{0,05}O_2$**

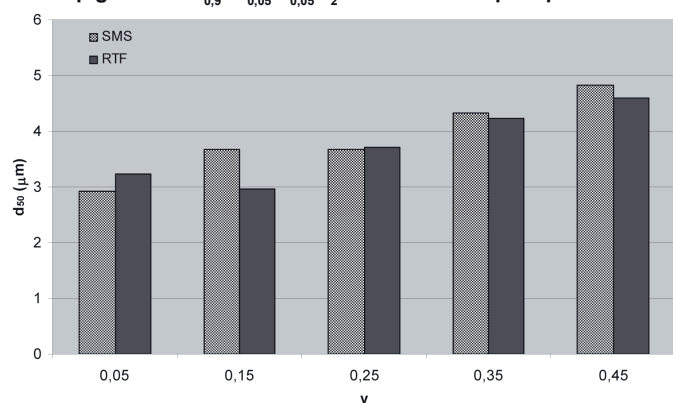
T [°C]	Reakce v tuhé fázi (RTF)			Suspenzní mísení (SMS)		
	$d_{10}$ [ $\mu m$ ]	$d_{50}$ [ $\mu m$ ]	$d_{90}$ [ $\mu m$ ]	$d_{10}$ [ $\mu m$ ]	$d_{50}$ [ $\mu m$ ]	$d_{90}$ [ $\mu m$ ]
1100	0,46	2,84	9,68	0,42	2,37	7,85
1200	0,50	2,93	9,26	0,46	2,99	10,84
1300	0,56	3,23	10,12	0,49	2,92	9,34
1400	0,71	3,82	10,77	0,68	3,96	12,07

Dále bylo zjištěno, že způsob přípravy pigmentů nemá vliv na střední velikost částic  $d_{50}$  (tabulka 3). Z obrázku 3 lze vypozorovat, do jaké míry ovlivňuje velikost pigmentových částic obsah titanu ve vzorku. Se zvyšujícím se obsahem titanové složky v pigmentu dochází k nárůstu střední hodnoty  $d_{50}$ . Tyto hodnoty se však pohybují ve velmi malém rozsahu cca 2  $\mu m$ , a to u obou způsobů přípravy pigmentů. Hodnoty  $d_{50}$  u vzorků syntetizovaných pomocí

Dokončení na další straně

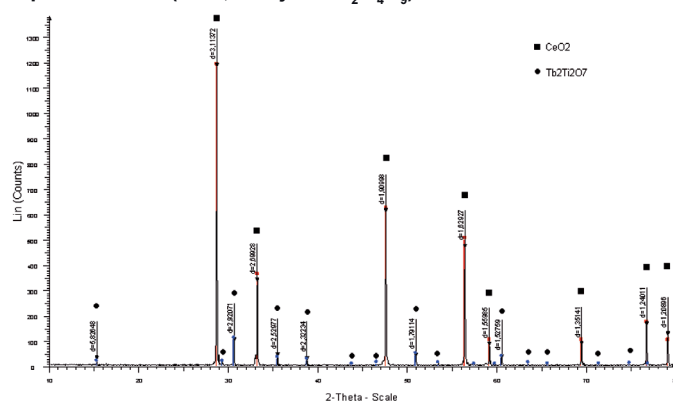
SMS procesu (suspenní mísení surovin) jsou nepatrně vyšší než u způsobu RTF (reakce v tuhé fázi).

**Obr. 2 – Vliv obsahu Ti (y) a způsobu přípravy na střední velikost částic pigmentu  $Ce_{0,9}Tb_{0,05}Ti_{0,05}O_2$  kalcinovaného při teplotě 1300 °C**



Pigment  $Ce_{0,9}Tb_{0,05}Ti_{0,05}O_2$  byl také studován z pohledu strukturní analýzy. Bylo ověřeno, že sloučeniny připravené při nižších teplotách (1100 a 1200 °C) jsou třífázové. Kromě kubické fáze  $CeO_2$  obsahují navíc fázi  $Tb_2Ti_2O_7$ , která je rovněž kubická a tetragonální fázi  $TiO_2$ . Po kalcinaci při teplotách 1300 a 1400 °C byly vzorky pouze dvoufázové (obr. 3). Majoritní fází je zde  $CeO_2$  s kubickou mřížkou, který krystalizuje v prostorové grupě symetrie Fm-3m (225) a v malém množství se vedle této fáze navíc objevuje kubická fáze  $Tb_2Ti_2O_7$  (227). Výsledky rentgenově difrakční analýzy jsou takřka stejné pro oba způsoby přípravy pigmentů. Rozdíly jsou pouze ve vyšší intenzitě piků, ale i ty se pohybují pouze v rozmezí několika desítek.

**Obr. 3 – Difraktogram pigmentu  $Ce_{0,9}Tb_{0,05}Ti_{0,05}O_2$  kalcinovaného při teplotě 1300 °C (SMS, zdroj Ti:  $Na_2Ti_4O_9$ )**



## Závěr

Cílem této práce bylo ověřit různé způsoby přípravy pigmentů typu  $Ce_{1-(x+y)}Tb_xTi_yO_2$  a porovnat získané výsledky z hlediska jejich vlivu na barevné vlastnosti pigmentů. Pro syntézu vzorků byla použita klasická keramická metoda, tj. reakce v tuhé fázi (RTF) a metoda suspenního míchání surovin (SMS). Jako zdroj titanu byly použity rozdílné titaničité suroviny a výchozí směsi byly kalcinovány při různých teplotách.

Bylo zjištěno, že při nižších teplotách výpalu, tj. 1100 a 1200 °C, připravené pigmenty dosahují při obou způsobech syntézy (RTF, SMS) velice nízkých hodnot barevných souřadnic  $a^*$ ,  $b^*$  a naopak velice vysokých hodnot jasu  $L^*$ , což se odráží na nevýrazných a světlých barevných odstínech. Nejlepší barevné vlastnosti poskytuje pigment  $Ce_{0,9}Tb_{0,05}Ti_{0,05}O_2$  připravený suspenním mísením surovin a kalcinovaný na teplotu 1400 °C, kde výchozí sloučeninou obsahující  $Ti^{4+}$  ionty byl  $Na_2Ti_4O_9$ . Po aplikaci do organického pojivového systému je pro tento vzorek charakteristická tmavě hnědá barva, v případě aplikace do keramické glazury je výsledné zbarvení světle oranžové.

Velikost pigmentových částic se u obou použitých metod (SMS, RTF) vlivem zvyšující se teploty výpalu sice zvětšuje, ale jen nepatrně. Při nejvyšší použité teplotě 1400 °C má pigment s obsahem

titanu  $y = 0,05$  maximální hodnotu  $d_{50} = 4,82 \mu m$ , což je z hlediska aplikovatelnosti pigmentu velice pozitivní výsledek.

## Literatura

- [1] Novotný M., Šolc Z., Trojan M.: *Inorganic Pigments*, Kirk-Othmer Enc. of Chem. Technology, V. 19 (1996)
- [2] Llusar M., Vitásková L., Šulcová P., Tena M.A., Badenes J.A., Monrós G.: *J. Cer. Eur. Soc.*, 30 (2010), 37
- [3] Tumanov S.O., Pavlova V.A.: *Steklo i keramika*, 2 (1974) 28
- [4] Wang X., Hanson J.C., Liu G., Rodriguez J. A., Iglesias-Juez A., Fernández-García M.: *J. Chem. Phys.*, 121 (2004) 5434
- [5] Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, Univerzita Pardubice, 2000
- [6] Šulcová P., Beneš L.: *Experimentální metody v anorganické technologii*, Univerzita Pardubice, 2002

*Poděkování: Tato práce vznikla s podporou Grantové agentury ČR (projekt č. 104/08/0289), MSM č. 0021627501, a také IGA Univerzity Pardubice (SGFChT04).*

## Abstract:

INFLUENCE OF THE PREPARATION METHODS ON THE COLOR PROPERTIES OF THE TYPE OF THE  $Ce_{1-(x+y)}Tb_xTi_yO_2$  PIGMENTS

**Summary:** Compounds have been synthesized by using the solid state reaction and suspension mixing of raw materials. The goal was to develop conditions for the synthesis of this type of pigments and to determine the influence of preparation methods on the colouring effects of these compounds. Their colour properties were investigated depending on method of preparation, calcination temperature and concentration of  $Ti^{4+}$  ions. All prepared pigments were applied into organic matrix and ceramic glaze. The pigments were evaluated from the standpoint of their structure, colour properties and particle sizes. Our results indicated that these compounds can provide light orange colour hues that are stable in ceramic glazes and dark brown color shades in organic matrix.

**Key words:** pigment, color properties, ceramic glaze, particle size