

APLIKAČNÍ MOŽNOSTI ORTHOFERRITOVÝCH PIGMENTŮ TYPU $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$

Jana LUXOVÁ, Bernadeta BARANOVÁ, Petra ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko - technologická, Univerzita
Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ČR,
E-mail: Jana.Luxova@upce.cz*

Úvod

Perovskitové typy oxidů přechodných kovů jsou zkoumány více než padesát let a výzkumné aktivity jsou soustředěny na širokou škálu jejich atraktivních vlastností (např. magnetická odolnost či superkonduktivita), díky nimž našly uplatnění v různých technologických aplikacích jako polovodiče pro detekci alkoholu [1,2] nebo materiály vhodné pro zpracování tenkých vrstev [3-6], atd. Obecně perovskitové sloučeniny směsných oxidů kovů odpovídající chemickému složení ABO_3 jsou tvořeny velkým kationtem A a malým kationtem B. Oxidické perovskity mají stechiometrii se strukturou, která se skládá z trojrozměrné nosné konstrukce sdílené rohy oktaedru BO_6 [7]. V případě, že B je tvořen přechodným prvkem železem, jsou tyto sloučeniny nazývány orthoferrity.

Předmětem zájmů mnoha výzkumných pracovišť jsou i orthoferrity prvků vzácných zemín LnFeO_3 jakožto nových magnetoelektrických materiálů. Sledují se různé strukturální, magnetické či elektromagnetické změny, ke kterým dochází vlivem různých substitucí v základní mřížce LnFeO_3 . Dopováním některými kationty, např. Ca^{2+} , na místě Ln^{3+} , dochází ke dvěma efektům: 1) efekt změny počtu elektronů, vlivem kterého se mění elektronová konfigurace v základní mřížce; 2) efekt velikosti krystalu, kdy se vlivem substituce mění vazebné úhly a meziatomové vzdálenosti [8]. V závislosti na typu a množství dopantu zabudovaného do mřížky, se změny objevují v lokálním prostředí a rozšiřují (či zužují) celou mřížku ferritu. Tyto změny se odrážejí ve vzdálenostech Fe-O vazeb a velikostech Fe-O-Fe vazebních úhlů, které hrají klíčovou roli ve výsledných fyzikálních vlastnostech sloučenin. Očekávalo se, že částečnou substitucí Ca^{2+} na místě Pr^{3+} , dojde k tomu, že některé Fe^{3+} kationty budou z důvodu nábojové kompenzace převedeny na Fe^{4+} . Nicméně pomocí rentgenové absorpční spektroskopie bylo zjištěno, že iontový stav Fe atomu ve sloučeninách $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x=0-0,2$) odpovídal Fe^{3+} [8].

Úkolem této práce bylo připravit a otestovat prášky odpovídající chemickému složení $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ (kde $x=0-0,2$) s ohledem na jejich barevné a optické vlastnosti. Další důležité informace nutné pro studium těchto sloučenin byly získány z rentgenové difrakční analýzy a ze žárové mikroskopie používané ke zjištění termické stability studovaných sloučenin. Ferrity byly připraveny kalcinací zhomogenizovaných výchozích surovin za vyšší teploty. Cílem bylo posoudit vliv částečné substituce vápenatých iontů zejména na barevné vlastnosti orthoferritu PrFeO_3 a soustředit se na posílení jeho vybarvovacích a krycích schopností v keramické glazuře.

Experimentální část

Pro přípravu pigmentů chemického složení $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, kde $x=0-0,2$ byly použity suroviny o analytické čistotě, a to CaCO_3 (Merck Group KGaA, SRN), Pr_6O_{11} (ML chemika, Troubsko) a Fe_2O_3 (Precheza, a.s., Přerov). Tyto výchozí látky byly ve stechiometrickém poměru odpovídající danému složení zhomogenizovány v třecí misce a následně kalcinovány při teplotách 1000 – 1200 °C po dobu 3 hodin s výdrží na maximální teplotě. Rychlost ohřevu elektrické pece byla 10 °C/min. Po ochlazení kalcinátů na teplotu místnosti byly výpalky rozmělněny v achátové třecí misce a připraveny pro následné studium.

Fázové složení připravených prášků bylo ověřeno rentgenovou difrakční analýzou pomocí stolního difraktometru Miniflex 600 (Rigaku, Japonsko). Přístroj pracuje s geometrií $\Theta/2\Theta$ a za využití vysokorychlostního 1D detektoru D/teX Ultra a $\text{K}\beta$ filtru. Data byly získány ve formě 2Θ v rozmezí úhlů od 10° do 80° s krokem měření 0,02° a rychlostí měření 10 °/min. Pro měření byla použita radiace mědi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15418$ nm). Identifikace fází byla uskutečněna s využitím programu, který používá vyhledávání shody pomocí databáze ICDD-PDF2.

Velikost částic byla zjištěna za využití přístroje Mastersizer model 2000/MU (Malvern Instr., VB) umožňující hodnocení distribuce velikosti částic na základě Fraunhoferova ohybu nebo Mieho teorie. V našem případě byla veškerá hodnocení prováděna na základě Fraunhoferova ohybu

Z důvodu volby vhodné keramické glazury pro budoucí studium aplikačních vlastností, bylo nutné zjistit termickou stabilitu studovaných ferritů. Pro tuto analýzu byl použit žárový mikroskop EM 201-12 (Hesse-Instruments, SRN) s automatickým záznamem obrazu, který pracuje na principu sledování dilatometrického chování prášků během jejich zahřívání. Studované prášky stlačené do tablet tvaru válce o velikosti 3 mm průměru a 6 mm výšky, byly zahřívány do teploty 1500 °C rychlostí ohřevu 10 °C/min. Výsledkem této analýzy bylo stanovení charakteristických teplot spojených s termickým chováním prášků.

Hlavní pozornost byla soustředěna na stanovení barevných vlastností studovaných pigmentů. Barevné vlastnosti byly sledovány u práškových pigmentů a po dispergaci do různých pojivových prostředí, a to v organické matici, kam byly pigmenty aplikovány v plném tónu a ředěném tónu 1/1 a 1/4 s TiO_2 . Byly ale aplikovány také do komerčních glazur G 02816 a G 07016, kam byly pigmenty dávkovány v množství 7 hm. %. Barevné vlastnosti byly zjištěny pomocí spektrofotometru ColourQuest XE (HunterLab, USA). Barva byla hodnocena v barevném prostoru $\text{CIEL}^*a^*b^*$. Pro lepší popis barevných vlastností byly vypočítány další charakteristické veličiny, pomocí nichž lze lépe vyhodnotit barevnost dané látky. Jedná se o sytost barvy S ($S=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$) a barevný odstín H° ($H^\circ=\arctg(b^*/a^*)$). Důležité regiony barevných odstínů, ve kterých se pohybují hodnoty H° studovaných aplikací, byly 105°-70° (žlutě), 70°-35° (oranž), 35°-350° (červeň), 350°-285° (violet) a 285°-195° (modř) [9].

Výsledky a diskuze

Syntetizované prášky byly podrobeny stanovení velikosti částic. Aplikační a optické vlastnosti pigmentů jsou velmi závislé na vhodné velikosti částic. Pro keramické účely je doporučena velikost částic anorganických pigmentů pohybující se v rozmezí 5-15 μm [10], ale pro aplikace do nátěrových hmot či plastů musí být střední velikost okolo 2 μm . Z údajů uvedených v tabulce 1 je patrné, že obě

podmínky aplikovatelnosti byly splněny pouze do teploty 1100 °C. Při teplotě 1200 °C byly připraveny ferrity, které svou velikostí přesahovaly požadovanou hranici 15 μm. Pro lepší aplikovatelnost do nátěrových hmot pigmentů s obsahem Ca by bylo vhodné doporučit úpravu velikosti částic na požadovanou mez. Při posouzení vlivu dopujícího prvku a jeho množství na velikost částic PrFeO₃ je možné konstatovat, že vápenaté ionty podporují růst částic.

Tab. 1: Distribuce velikosti částic studovaných pigmentů (vliv teploty výpalu, resp. množství dopantu na PrFeO₃)

Teplota kalcinace [°C]	Ca _{0,1} Pr _{0,9} FeO _{3-δ}		Ca _{0,2} Pr _{0,8} FeO _{3-δ}		PrFeO ₃	
	d ₅₀ [μm]	d ₁₀ - d ₉₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₁₀ - d ₉₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₁₀ - d ₉₀ [μm]
1000	1,81	0,67-5,15	2,31	0,85-9,45	1,84	0,54 - 4,51
1100	2,50	0,98-11,40	2,71	1,03-13,73	2,60	0,81-13,96
1200	4,27	0,98-31,65	11,26	1,72-50,84	2,79	1,12-26,31

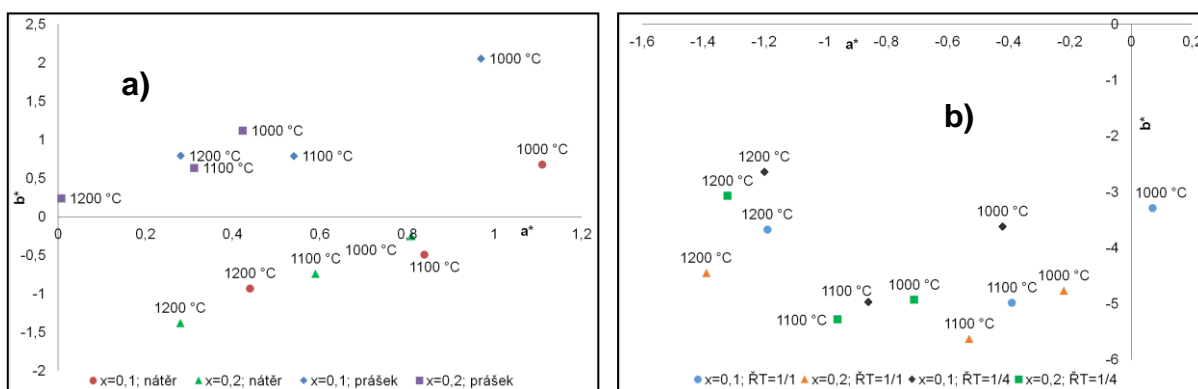
Fázové složení připravených prášků bylo ověřeno rentgenovou difrakční analýzou. Získané rentgenové záznamy potvrdily vznik jednofázových sloučenin v případě ferritů s vápníkem již od 1100 °C a v případě PrFeO₃ až při 1200 °C. U prášků kalcinovaných při 1000 °C se vedle majoritní fáze identifikovaných sloučenin Ca_{0,1}Pr_{0,9}FeO₃ (JPDF 01-074-9455), Ca_{0,2}Pr_{0,8}FeO₃ (JPDF 01-074-9456) a PrFeO₃ (JPDF 01-072-6639) vyskytovaly nezreagované Pr₆O₁₁ a Fe₂O₃. Hlavní pík s nejvyšší intenzitou se objevoval v rozmezí od 2θ=32,47° do 2θ=32,61°, přičemž v souladu s prací autorů Pandey a spol. i v našem případě byl u vzorků s vápníkem zaznamenán posun k vyšším hodnotám 2θ oproti záznamům pro PrFeO₃ [8]. Všechny studované orthoferrity krystalizovaly v orthorhombické krystalové struktuře s Pbnm prostorovou skupinou. Navíc mřížkové parametry (tab. 2) námi připravených orthoferritů byly velmi blízké mřížkovým parametrům uvedeným v práci [8].

Tab. 2: Mřížkové parametry pigmentů Ca_xPr_{1-x}FeO_{3-δ} (x=0-0,2)

Vzorek	Mřížkové parametry [Å]		
	PrFeO ₃	Ca _{0,1} Pr _{0,9} FeO _{3-δ}	Ca _{0,1} Pr _{0,9} FeO _{3-δ}
Lit. data [8]	a=5,4832	a=5,4773	a=5,4658
	b=5,5722	b=5,5519	b=5,5236
	c=7,7866	c=7,7735	c=7,7504
1200 [°C]	a=5,4852	a=5,4767	a=5,4526
	b=5,5803	b=5,5408	b=5,5390
	c=7,7894	c=7,7615	c=7,7592

Připravené orthoferritové pigmenty byly podrobeny studiu termické stability pomocí žárového mikroskopu. Bylo zjištěno, že vlivem částečné substituce vápníku na místo praseodymu docházelo ke snížení termické stability původní sloučeniny PrFeO₃. Nicméně tvary žárových mikroskopických křivek jednotlivých vzorků vypovídaly o relativně dobré termické stabilitě a veškeré změny, které tyto křivky zaznamenaly, byly spojeny pouze se slinováním. Analýzou bylo zjištěno, že do teploty 1060 °C byly pigmenty plně stabilní a nedocházelo k žádným významným dilatačním změnám. Proto pro účely aplikace do keramické glazury bylo možné doporučit glazury s teplotou glazování do 1050 °C.

Největší pozornost této práce byla soustředěna na stanovení barevných vlastností připravených orthoferritů. Ty byly sledovány nejen pro práškové sloučeniny, ale také pro aplikace v různých pojivových prostředích. Obrázek 1a znázorňuje vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů $\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$ a $\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$ ve formě prášku a po dispergaci v akrylátovém pojivu v plném tónu. Z obrázku je patrné, že s rostoucí teplotou kalcinace se u obou vyšetřovaných sloučenin barevné souřadnice posouvaly co nejbližší středu barevného kříže. To bylo v souladu s vizuálním vzhledem prášků, které byly černé. Barevné souřadnice pigmentů po aplikaci v organickém pojivu v plném tónu kopírovaly trend zjištěný u prášků a je tedy zřejmé, že s pojivem nedocházelo k žádné nežádoucí reakci. Je nutné podotknout, že barevné souřadnice a charakteristiky pigmentu PrFeO_3 jako srovnávací sloučeniny, který byl oranžově hnědý, uvedené nejsou. Barevné souřadnice a^* (od 16,02 do 20,58) a b^* (od 20,69 do 28,71) jsou oproti souřadnicím ostatních orthoferritů velké a vliv teploty výpalu sledovaný u vápenatých orthoferritů by byl zkreslen. Poměrně nízké hodnoty jasové souřadnice (tabulka 3) naznačily, že pigmenty po aplikaci v organickém pojivu byly tmavé. Velmi malé hodnoty sytosti S byly v souladu s a^*b^* souřadnicemi. Barevný odstín černých pigmentů nelze hodnotit jednoznačně. Hodnoty H° se s teplotou výpalu posouvaly z oblasti červené ($31,49^\circ/x=0,1$), přes fialovou (např. $329,74^\circ/x=0,1$ nebo $308,57^\circ/x=0,2$) do modré ($281,47^\circ/x=0,2$). Proto je u těchto pigmentů doporučováno sledovat jejich barevný odstín ve zředěném tónu s TiO_2 . Barevné souřadnice ředěných tónů v hmotnostním poměru 1/1 a 1/4 jsou uvedeny v obrázku 1b. Z obrázku je zřejmé, že u ředěných aplikací docházelo s teplotou kalcinace k poklesu a^* (získávání zeleného podtónu) i b^* (nárůst modrého podtónu), což se u hodnot H° (tab. 3) projevilo přechodem z červenomodré oblasti ($H^\circ=271,22$; $x=0,1$; 1000°C ; ředěný tón (ŘT)=1/1) do modré (ostatní vzorky). U vzorků kalcinovaných při 1200°C se více prosazovala nižší hodnota a^* , a proto se tyto vzorky blížily k oblasti, kde se začínal více projevovat zelený podtón. Obecně lze konstatovat, že nejmodřejší odstín vykazovaly vzorky připravené při 1100°C . Při této teplotě byly získány také vzorky s největšími hodnotami sytosti S . Nicméně, je důležité připomenout, že barevné vlastnosti vzorků připravených při 1200°C mohly být zkresleny ne příliš vhodnou velikostí částic.

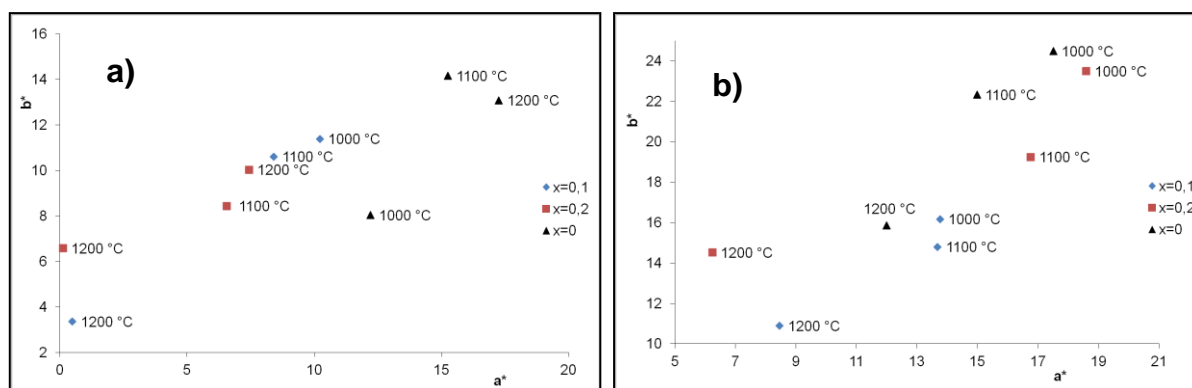


Obr. 1: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0,1$ a $0,2$); a) pro práškové pigmenty a po aplikaci v org. pojivu- plný tón; b) po aplikaci v org. pojivu – ředěný tón (ŘT) s TiO_2 1/1 a 1/4

Tab. 3: Vliv teploty výpalu na barevné charakteristiky pigmentů $\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$ a $\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$ aplikovaných do organického pojiva

Tepl. kal. [°C]	$\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$								
	Plný tón			Ředěný tón TiO_2 1/1			Ředěný tón TiO_2 1/4		
	L*	S	H° [°]	L*	S	H° [°]	L*	S	H° [°]
1000	28,71	1,30	31,49	48,56	3,29	271,22	65,62	3,64	263,38
1100	27,41	0,97	329,74	49,54	5,00	265,52	66,55	5,04	260,18
1200	26,77	1,02	295,32	58,77	3,86	252,03	74,92	2,90	245,59
Tepl. kal. [°C]	$\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$								
	Plný tón			Ředěný tón TiO_2 1/1			Ředěný tón TiO_2 1/4		
	L*	S	H° [°]	L*	S	H° [°]	L*	S	H° [°]
1000	28,10	0,85	342,85	47,92	4,78	267,36	54,12	4,98	261,80
1100	27,89	0,95	308,67	48,56	5,65	264,62	64,80	5,37	259,70
1200	27,12	1,41	281,47	63,14	4,66	252,65	77,78	3,34	246,73

Na základě výsledků termické stability byly pro účely zkoumání barevných vlastností zvoleny olovnaté glazury G 02891 (obsah PbO 51 %) a G 07016 (obsah PbO 52,6 %). Bezolovnaté glazury byly z této studie vyloučeny na základě dřívějších negativních výsledků. Z hlediska hodnocení vlivu částečné substituce Ca za Pr v mřížce PrFeO_3 je možné konstatovat, že touto substitucí nedošlo k posílení kryvosti a ani ke zlepšení vybarvovacích schopností ve zvolených glazurách. Tento negativní vliv se projevil nejen poklesem obou barevných souřadnic oproti původnímu PrFeO_3 , a to jak v případě glazury G 02891 (obr. 2a), tak i G 07016 (obr. 2b). Ale také postupným snižováním hodnot S, které souvisí s čistotou barvy. Největší hodnoty S byly zjištěny při 1000 °C a glazuru G 07016: pro PrFeO_3 $S=30,09$; $\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$ $S=21,23$ a $\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$ $S=29,97$.



Obr. 2: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0-0,2$); a) aplikace glazura G 02891; b) aplikace glazura G 07016

Závěr

Cílem této práce bylo připravit sloučeniny typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, kde $x=0-0,2$ a zaměřit se na posouzení vlivu částečné substituce na barevné vlastnosti studovaných orthoferritů. Tyto sloučeniny byly připraveny reakcí v pevné fázi při teplotě 1000 – 1200 °C. Fázovou analýzou bylo zjištěno, že jednofázový produkt v případě vápenatých orthoferritů byl připraven již při 1100 °C a složení odpovídalo požadovaným sloučeninám. Jednofázový PrFeO_3 byl připraven až při

1200 °C. Všechny vzorky měly ortorhombickou strukturu, která je typická pro orthoferrity. Žárovou mikroskopií bylo zjištěno, že částečnou náhradou Ca na místě Pr dochází ke snížení termické stability původního PrFeO_3 . Z hlediska posouzení barevných vlastností je možné konstatovat, že částečná substituce vápenatých iontů na místě Pr ovlivnila výslednou barvu. PrFeO_3 se pohyboval v různých odstínech oranžově hnědé barvy v závislosti na teplotě výpalu, avšak $\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$ a $\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$ byly černé prášky. Barevný podtón těchto prášků byl modrý až modrozelený, a byl závislý na teplotě výpalu. Pigmenty v akrylátovém pojivu vykazovaly velmi dobrou kryvost a dispergovatelnost, a proto jsou vhodné pro vybarvování těchto pojivových systémů. Nicméně ani vlivem částečné substituce nedošlo k posílení vybarvovacích schopností orthoferritu PrFeO_3 ve zvolených glazurách.

Tato práce byla podporována GAČR projektem č. 16-06697S.

LITERATURA

- [1] Arakawa T., Kurachi H., Shiokawa J.: J. Mater. Sci. 20 (1985) 1262.
- [2] Mitsuoka M., Otofujii A., Arakawa T.: Sens. Actuators B 205 (1992) 205.
- [3] Schmool D.S., Keller N., Guyot M., Krishnan R., Tessier M.: J. Appl. Phys 86 (1999) 5712.
- [4] Schmool D.S., Keller N., Guyot M., Krishnan R., Tessier M.: J. Magn. Magn. Mater. 195 (1999) 291.
- [5] Krishnan R., Lisfi A., Guyot M., Cagan V.: J. Magn. Magn. Mater. 147 (1995) L221.
- [6] Rajendran M., Ghanashyam K.M., Bhattacharya A.K.: Thin Solid Films 385 (2001) 230.
- [7] Mizoguchi H., Woodward P.M., Byeon S.H., Parise J.B.: J. Am. Ceram. Soc. 126 (2004) 3175.
- [8] Pandey S.K., Bindu R., Bhatt P., Chaudhari S.M., Pimpale A.V.: Physica B 365 (2005) 47.
- [9] Šulcová P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení, Pardubice 2008.
- [10] Swiler D. R.: Pigments, Inorganic, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th ed., Wiley and Sons, Inc., New York 2005.