

LANTHANOIDY JAKO PIGMENTY?

PETRA ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
petra.sulcova@upce.cz*

Došlo 25.1.19, přijato 12.2.19.

Klíčová slova: lanthanoidy, anorganické pigmenty, ekologické pigmenty, Ce_2S_3

Obsah

1. Úvod
2. Lanthanoidy
3. Co jsou pigmenty?
4. Lanthanoidy v pigmentech
5. Závěr

1. Úvod

Příspěvek je věnován spojení lanthanoidů a pigmentů, konkrétně pigmentů anorganických. V době sestavování periodické soustavy prvků určitě nikoho nenapadlo, že by taková kombinace byla vůbec možná. Pigmenty byly známy, jak anorganické např. v podobě přírodních hlinek nebo postupně byly získávány zpracováním přírodních nerostů (např. auripigment, malachit, azurit, cinabarit), tak organické, které vznikaly přirozenou přeměnou rostlinných nebo živočišných látek. Mezi nejznámější a nejpoužívanější ústrojné pigmenty patřil sytě červený karmín, který se vyráběl z košenily (červce) cizopasícího na mexických kaktusech. Oblíbeným modrým barvivem bylo indigo, jež se získávalo z listů rostlin *Indigofera*, a řada černí se připravovala pálením zvířecích kostí (tzv. kostní černě).

Historie použití anorganických pigmentů je velmi bohatá a její počátky sahají až do pravěku, o čemž svědčí i jeskynní malby z této doby, přičemž nejznámější jsou malby v jeskyních Lascaux (Francie) či Altamira (Španělsko). K těmto kresbám byly používány hlavně anorganické pigmenty, které se jemně rozdrtily a smísily se zvířecím tukem a poté sloužily jako první jednoduché malířské barvy. Dodnes dochované pravěké kresby tak svědčí o vysoké stabilitě těchto pigmentů. V této době člověk využíval právě snadno dostupné přírodní pigmenty

anorganického původu, jako jsou různé hlinky, rudky, okry, sieny, umbry, grafit, burel nebo dřevěné uhlí^{1,2}.

2. Lanthanoidy

Ale vraťme se k názvu příspěvku, který na prvním místě uvádí lanthanoidy. Pokud se podíváme na tento pojem do různých literárních zdrojů, tak najdeme informace, které popisují lanthanoidy jako největší skupinu prvků periodické tabulky, které se vyskytují v přírodě. Také se označují názvem „vzácné zeminy“, kterým byly původně označovány skoro všechny oxidy, které nebyly v přírodě běžné. Okolo roku 1920 se tento název začal používat už pro samotné prvky a omezoval se na skupinu prvků, které od sebe lze jen obtížně oddělit. První rozdělení vzácných zemin bylo podle způsobů chemické separace na „ceritové nebo lehčí zeminy“ (od Lu asi k Eu) a „yttriové nebo těžší zeminy“ (od Gd k Lu). Mezi těžší zeminy je zařazeno i yttrium, i když je mnohem lehčí než ostatní vzácné zeminy, má však iontový poloměr srovnatelný s poloměry těžších zemin a také se s nimi nachází ve stejných rudách, obvykle jako hlavní komponenta. V současnosti se mezi „prvky vzácných zemin“ řadí čtrnáct prvků od Ce po Lu. Obvykle se pod tento název zahrnuje i La, Sc a Y. Mnohé z těchto prvků ale ve skutečnosti nelze považovat za vzácné, a proto se označují jako lanthanidy nebo lanthanoidy³.

Lanthanoidy tvoří skupinu čtrnácti prvků s atomovými čísly od 58 do 71, které následují za lanthanem, a u nichž se doplňuje elektronová konfigurace lanthanu čtrnácti postupně přidávanými elektrony 4f. Proto se jim také říká f-prvky, nebo též klasicky prvky vzácných zemin. Název lanthanoidy naznačuje, že tyto prvky tvoří úzce příbuznou skupinu, pro jejíž chemii je lanthan prototypem. Lanthanoidy mají společnou elektronovou konfiguraci $6s^2$ a proměnlivě zaplněnou sféru 4f. Proto mají všechny lanthanoidy velmi blízké chemické vlastnosti a velmi špatně se od sebe dělí. Podle způsobu zaplňování 4f orbitalů lze lanthanoidy dělit na dvě podskupiny. Na podskupinu ceru – prvních sedm prvků (Ce-Gd), u kterých se 4f orbitály zaplňují v souladu s Hundovým pravidlem po jednom elektronu a podskupinu terbia (Tb-Lu), u kterých nastává zaplňování 4f orbitalů dalšími elektrony⁴.

Lanthanoidy, s výjimkou nestabilního ^{147}Pm , nejsou nijak vzácné. Nejhojněji se vyskytuje cer. Minerálů, které obsahují tyto kovy, je známo více než sto. Pro lanthanoidy je charakteristické, že jsou obsaženy v minerálech, jež vykristalizovaly z magmatu později, protože jejich kationy byly příliš velké na to, aby nahradily jiné trojmocné kationy.

Z hlediska získávání lanthanoidů v průmyslovém měřítku mají význam zejména monazit (směsný fosforečnan lanthanu, thoria a lanthanoidů) a bastnezit (fluorid-uhličitan lanthanu a lanthanoidů: $M^{III}CO_3F$). Zastoupení jednotlivých prvků je v obou minerálech přibližně stejné (hlavní část tvoří cer, lanthan, neodym a praseodym). Monazit na rozdíl od bastnezitu obsahuje kolem 5 až 10 % ThO_2 a 3 % yttriových zemin. Ruda je navíc kontaminována prvky rozpadové řady thoria, zejména silně radioaktivním ^{228}Ra . Zpracování monazitu proto vyžaduje zvýšená bezpečnostní opatření⁵.

Od roku 1960, kdy se staly lanthanoidy dostupné v dostatečné čistotě, byly využívány jako luminofory, jež našly uplatnění např. při výrobě barevných televizorů a monitorů, zářivek a dále pak v lékařství u rentgenografie, kde luminofory na bázi lanthanoidů nahradily $CaWO_4$. Další důležitou oblastí využití lanthanoidů je jejich aplikace v katalyzátorech, které se využívají v rafinériích při zpracování ropy. Lanthanoidy se dále poměrně hojně používají ve sklářství, kde slouží nejen jako výchozí surovina pro vlastní výrobu skelné hmoty. Sloučeniny ceru mají uplatnění také jako katalyzátory, které odstraňují tři hlavní složky výfukových plynů (oxid uhelnatý, oxidy dusíku a uhlovodíky). Dále pak také v kosmetice, a to hlavně při výrobě opalovacích přípravků, neboť CeO_2 velmi dobře absorbuje ultrafialovou oblast záření a v neposlední řadě se sloučeniny lanthanoidů využívají jako pevné elektrolyty⁶.

3. Co jsou pigmenty?

Pokud se zaměříme na pojem anorganický pigment, tak ten je definován jako práškový materiál, který po rozptýlení ve vhodném prostředí má krycí nebo vybarvovací schopnost či jinou speciální vlastnost. V případě, že pigmenty pouze zakalují nebo vybarvují prostředí, ve kterém jsou dispergovány, jedná se o pigmenty základní (klasické), které se dále rozdělují podle výsledného barevného odstínu při vybarvování na bílé (např. zinková běloba či titanová běloba), na barevné (pestré) pigmenty (např. železité pigmenty, oxid chromitý, ultramarín...) a černé (Fe_3O_4 , saze). Jestliže mají pigmenty kromě vybarvovací schopnosti ještě nějakou speciální vlastnost (event. mají jen tuto speciální vlastnost), jsou označovány jako pigmenty speciální. Speciálními vlastnostmi může být např. vysoká termická a chemická stabilita (keramické pigmenty), korozně-inhibiční schopnosti (antikorozní pigmenty: např. fosforečnan zinečnatý, suřík), kovový lesk (např. hliníkové bronze) a perleťový vzhled (např. $BiOCl$, slídy s vrstvou TiO_2), luminiscenční vlastnosti (např. $CaWO_4$, Zn_2SiO_4 , $Y_3Al_5O_{12}$) či vlastnosti magnetické (např. Fe_3O_4 , CrO_2).

Pigmenty se aplikují do pojiv (např. plasty, pryž, sklovina glazur či smaltů, stavební a keramické hmoty), ve kterých se pouze jemně dispergují, avšak nerozpouštějí se, takže pojivo s aplikovaným pigmentem představuje heterogenní směs. Nanášením této heterogenní směsi na vhodný podklad založený např. na keramických nebo kovových

materiálech vznikají ochranné vrstvy, které prodlužují životnost a zefektivňují použití různých výrobků, ovlivňují příznivě vzhled a rozšiřují oblasti použití různých materiálů. Z estetického hlediska pomáhají pigmenty dotvářet životní i pracovní prostředí².

No a nyní se dostáváme ke vzájemnému spojení lanthanoidů (Ln) a pigmentů, protože pokud má být pigment barevný, což je hlavním cílem, musí obsahovat nějakou příměs, která mu tu barvu dodá a k tomu jsou využívány ionty s ne zcela zaplněnými d nebo f orbitaly, a to je právě příležitost pro lanthanoidy. Podstatou pigmentů je hostitelská sloučenina (určuje termickou stálost a chemickou odolnost), ve které je začleněna chromoforová příměs^{2,7}.

4. Lanthanoidy v pigmentech

Mezi první pigment, který využívá lanthanoidy ve funkci chromoforu, patří zirkonový pigment, který je charakterizován vysokou termickou stabilitou a chemickou odolností a je odvozen od minerálu zirkonu ($ZrSiO_4$). Existence tohoto zirkonového pigmentu se datuje do roku 1950. Podstatou pigmentu je hostitelská sloučenina $ZrSiO_4$ (určuje termickou a chemickou odolnost pigmentu a předurčuje tak jeho použití), která obsahuje ionty praseodymu způsobující vznik intenzivní žluté barvy. V mezinárodní klasifikaci CPMA (Color Pigments Manufacturers Association: sdružení výrobců anorganických pigmentů roztrídilo keramické pigmenty do 14 skupin podle krystalové struktury)⁸ je uveden pod číselným označením 14-43-4. Mezi další ionty lanthanoidů, které jsou schopné vytvářet „barvicí“ poruchy, lze zařadit např. La, který poskytuje také žlutý odstín a lze použít také vzájemnou kombinaci Pr a Ce, kdy výsledný odstín je také žlutý (banánový).

Z hlediska použití lanthanoidů v pigmentech tak lze vytvořit dvě skupiny, kdy v první plní lanthanoidy pouze funkci chromoforů, které jsou začleněny do hostitelské sloučeniny, která sama o sobě lanthanoid neobsahuje, jak je zřejmé z uvedeného příkladu zirkonového pigmentu s praseodymem. Do této kategorie lze zařadit také širokou skupinu pyrochlorových sloučenin, ve kterých se ovšem nevyskytuje olovo a antimon, jako tomu bylo v případě pyrochloru $Pb_2Sb_2O_7$ (tzv. Neapolská žlut'). Jedná se o titaničitany lanthanoidů s pyrochlorovou strukturou $Ln_2Ti_2O_7$. Dosud publikované výsledky ukazují, že tyto sloučeniny mohou poskytovat žluté, oranžové a také fialové barevné odstíny. Přitom lze tyto pyrochlorové pigmenty modifikovat také na místě Ti, který lze nahrazovat buď úplně nebo částečně, a to s využitím Sn nebo Zr, resp. Ce (např. sloučeniny⁹ typu $Ln_2Ti_{2-x}Sn_xO_7$ nebo $Ln_2Ti_{2-x}Zr_xO_7$, resp. $Ln_2Sn_{2-x}M_xO_7$ či $Ln_2Zr_{2-x}M_xO_7$, $Ln_2Ce_{2-x}M_xO_7$ ($M = Fe, Ln = Y$)¹⁰ či $Bi_2Ce_{2-x}M_xO_7$). Vedle pyrochlorů jsou intenzivně studovanou skupinou sloučenin také perovskity odvozené od minerálu perovskitu $CaTiO_3$. V tomto případě se jedná o sloučeniny typu $LnAlO_3$, kde jsou opět využívány všechny dostupné lanthanoidy, dále sloučeniny typu $LnGaO_3$, resp. $YGa_{1-x}Mn_xO_3$ (fialový odstín) či

$\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ ($\text{M} = \text{Y}$ a La), $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, a pak také kombinace^{11–15} dvou případně více lanthanoidů (např. $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$).

Druhou skupinu pigmentů pak představují ty, které obsahují lanthanoidy jak v hostitelské sloučenině, tak i ve funkci chromoforů. Mezi takové se řadí sloučeniny, jejichž podstatou je fluoritová mřížka CeO_2 a chromoforem jsou ionty praseodymu. Pigment je tvořen tuhým roztokem oxidu ceru a praseodymu, který vzniká při vysokoteplotní kalcinaci. Jedná se o barevně zajímavé pigmenty použitelné pro vysokoteplotní účely, přičemž první zmínky o tomto typu pigmentu pocházejí z roku 1974 a byly uveřejněny Tumanovem¹⁶. Jejich odstín se podle obsahu praseodymu pohybuje od růžově oranžového, přes červeně hnědý až po hnědý. Vedle těchto sloučenin ($\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$) lze používat také příměs dalších lanthanoidů, kdy se jedná o sloučeniny typu $\text{Ce}_{1-(x+y)}\text{Pr}_x\text{Ln}_y\text{O}_{2-y/2}$, a barevnou paletu lze rozšířit také o odstíny růžově oranžové, žlutě oranžové až žluté^{17,18}.

Sloučeniny tvořené fluoritovou mřížkou CeO_2 , do které jsou vnášeny ionty různých lanthanoidů, zejména Tb, Dy, Y a Eu, které působí jako chromofory, se vyznačují vysokou termickou stabilitou (>1500 °C) a také chemickou odolností, jež je předurčuje i pro nejextrémnější aplikace. Jedná se o sloučeniny popsané vzorcem $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_2$, kdy se jako nejzajímavější jeví použití iontů terbia ve funkci chromoforu, které poskytují syté oranžové odstíny i po aplikaci do keramických glazur. Jako hostitelskou sloučeninu lze použít také Nd_2O_3 , který dopováním ionty Eu^{3+} poskytuje modrý odstín¹⁹.

Z uvedeného přehledu vyplývá, že oblast anorganických pigmentů prochází intenzivním rozvojem. Stále častěji se objevují sloučeniny, které ještě před dvaceti lety byly označovány jako neperspektivní a ekonomicky neakceptovatelné, ovšem hygienicko-ekologický tlak zužující stávající sortiment pigmentů dokázal nasměřovat výzkum a také produkci pigmentů ke sloučeninám se zajímavým složením, ve kterém se stále častěji objevují právě prvky lanthanoidů. Doposud získané informace dokazují, že tato cesta je nadějná, neboť nově připravené sloučeniny jsou svým složením ekologicky přijatelné, mají odpovídající pigmentové vlastnosti a hlavně jsou barevně zajímavé.

Zde je třeba uvést do vzájemného kontextu problematiku ekologické a hygienické nezávadnosti pigmentů. V tomto směru je třeba připomenout, že řada dosud používaných pigmentů obsahuje problematické prvky. Mezi ty se řadí především olovo, kobalt, dále chrom (6+), kadmium a antimon. Pro keramické pigmenty je velkým problémem především olovo, které spolu s antimonem tvoří žlutý pyrochlorový pigment $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (Neapolská žlut¹). Antimon je součástí také řady žlutých, okrových, hnědých a černých pigmentů odvozených od rutilu, které jsou využívány nejen pro keramiku a smalty, ale také pro vybarvování nátěrových hmot a plastů. Velkým problémem je chrom, který je jako Cr^{6+} nepřijatelný. Úplné vynechání sloučenin chromu by znamenalo výrazné zúžení sortimentu keramických pigmentů, a to především o řadu odstínů zelených a také o jediný fialový odstín kasiteritové violetě ($\text{SnO}_2\text{-Cr}$). Podobná situace nastává také pro pigmenty

s modrým odstínem, které obsahují jako chromofor ionty kobaltu začleněné v různých hostitelských strukturách (např. křemičitan kobaltnatý Co_2SiO_4 , cíničitan kobaltnatý Co_2SnO_4 , spinelové sloučeniny (CoAl_2O_4 , CoCr_2O_4 , $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$). Mezi nimi je nejvýznamnější hlinito-kobaltnatý spinel, protože má intenzivní tmavě modrý odstín (jako Thenardova modř byl používán v umělecké tvorbě od r. 1775) a má nejnižší obsah kobaltu, což snižuje náklady. Kobalt a související soli jsou považovány za toxické nebo nebezpečné látky podle platné legislativy. Během několika posledních let bylo provedeno několik pokusů, jak minimalizovat negativní vlivy na životní prostředí a jak snížit náklady při výrobě modrých keramických pigmentů. To lze zajistit optimalizací obsahu kobaltu v některé z výše uvedených struktur nebo hledáním nových forem. Hledání intenzivních modrých anorganických pigmentů, které by byly ekologicky bezproblémové a současně odolné, se tak stává důležitou otázkou a výzvou⁷.

Ale vraťme se k lanthanoidům v pigmentech. Čtenář si určitě pomyslí, že toto spojení je utopií a cenově nemožnou takové pigmenty konkurovat. Opak je pravdou. V dnešní době je dostupnost kvalitních anorganických pigmentů (s termickou a chemickou odolností, světlostálostí) pohybuje se zejména v barevné oblasti od červeného po oranžový odstín velmi malá. Dosud známé a používané pigmenty jako např. sulfid-selenid kademnatý, molybdenan olovnatý, vanadičnan bismutitý, v současné době patří do skupiny nevyhovujících látek a to především z hlediska jejich vysoké toxicity, negativního dopadu na životní prostředí a lidské zdraví.

Díky této skutečnosti společnost Rhodia zahájila výzkum a následně také výrobu nové skupiny pigmentů zvanou NeolorTM, která je založena na obsahu prvků vzácných zemin. Tyto nové pigmenty jsou založeny na sulfidech ceru. Sulfid ceritý Ce_2S_3 jako pigment totiž vykazuje dobrou tepelnou stabilitu, světlostálost a neprůhlednost. Z těchto důvodů mohou tyto nové pigmenty úspěšně nahradit skupiny pigmentů obsahující těžké kovy. Sulfidy lanthanoidů $\text{Ce}_{2-x}\text{Ln}_x\text{S}_3$ jsou využívány jako červené až oranžové pigmenty k aplikacím do plastů. Tyto pigmenty splňují evropská ustanovení a lze je využívat také k vybarvování obalů či hraček. Ovšem jejich syntéza je realizována sulfurizací (CS_2) práškových oxidů (Ln_2O_3 , CeO_2) v grafitovém kelímku v trubkové peci a v argonové atmosféře při teplotě 1000 °C (vznik β -fáze) až 1250 °C (vznik γ -fáze). Jejich nevýhodou je nestálost v oxidačním prostředí, což znemožňuje jejich aplikace do keramických glazur⁷.

Lanthanoidy se uplatňují také v dalších pigmentech, a to luminiscenčních, které jsou schopny emitovat záření (především VIS). Podstatou těchto pigmentů je opět hostitelská krystalová mřížka (např. oxidy, sulfidy, fosforečnany, granáty), ve které je včleněn tzv. aktivátor (uměle vnesená nečistota), který ovlivňuje čas a barvu emitovaného záření. Nejčastěji se jedná opět o ionty přechodných kovů nebo lanthanoidů. Příkladem může být hlinitan ytritý $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ s aktivátorem Ce^{3+} (žlutá barva), Y_2O_3 s aktivátorem Eu^{3+} (červená barva), $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ s aktivátorem Tb^{3+} (zelená, resp. modrá barva)².

5. Závěr

Je tedy zřejmé, že nové sloučeniny se zajímavými barevnými odstíny, ale také dalšími parametry nezbytnými pro pigmentové použití, jsou velmi atraktivní a jednou z možností je právě náhrada přechodných iontů ionty lanthanoidů. Použití lanthanoidů roste vzhledem k jejich nízké toxicitě a jedinečné optické vlastnosti je dělají perspektivními v širokém spektru aplikací. S tím také souvisí skutečnost, že v poslední době se stále více pozornosti zaměřuje také na infračervené (NIR) reflexní pigmenty²⁰. Jsou to speciální pigmenty, které mají vysokou odrazivost pro záření v blízké infračervené oblasti. Použití takových pigmentů např. v aplikacích na střechy povede ke zvyšování odrazivosti záření, a následnému poklesu vnitřní teploty a tím snižování nákladů na chlazení domů a kancelářských budov. A s ohledem na vývoj posledních let je tato možnost velmi zajímavá.

LITERATURA

1. Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R.: *The Pigment Compendium*, Elsevier Butterworth-Heinemann 2004.
2. Buxbaum G.: *Industrial inorganic pigments*, Wiley-VCH Verlag, Město 2005.
3. Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemie prvků* (svazek 1), 1. vydání, Informatorium, Praha 1993.
4. Iharada T., Hammouche A., Foultier J., Kleitz M., Boivin J. C., Mairesse G.: *Solid State Ionics* 48, 257 (1991).
5. Goodenough J. B., Manthiram A., Paranthaman P., Zhen Y. S.: *Solid State Ionics* 52, 105 (1992).
6. Abraham F., Debreuille-Gresse M.F., Mairesse G., Nowogrocki G.: *Solid State Ionics* 28-30, 529 (1988).
7. Faulkner E. B., Schwartz R. J.: *High performance pigments*, Wiley-VCH Verlag, Město 2009.
8. CPMA: *Classification and Chemical Descriptions of the Complex Inorganic Color Pigments*. 4. vyd. Alexandria, Virginia 2013.
9. Pavlov R. P., Carda J. B., Marzá V. B., Hohemberger J. M.: *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 1197 (2002).
10. Zhao M., Han A., Ye M., Wu T.: *Solar Energy* 97, 350 (2013).
11. Foschini C. R., Ramirez M. A., Simoes S. R., Varela J. A., Longo E., Simoes A. Z.: *Ceram. Interfaces* 39, 2185 (2013).
12. Moure A., Tartaj J., Moure C.: *J. Alloys Comp.* 509, 7042 (2011).
13. Lescano G., Figueiredo F. M., Marques F. M. B., Schmidt J.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 2037 (2001).
14. Malo S., Maignan A.: *Mater. Res. Bull.* 47, 947 (2012).
15. Kato M., Takahashi M.: *J. Mater. Sci. Lett.* 20, 413 (2001).
16. Tumanov S. O., Pavlova V. A.: *Steklo i keramika* 2, 28 (1974).
17. Šulcová P., Trojan M., Šolc Z.: *Dyes Pigm.* 37, 65 (1998).
18. Rao P. P., Reddy M. P. L.: *Dyes Pigm.* 73, 292 (2007).
19. Llusar M., Badenes J. A., Calbo J., Tena M. A., Monrós G.: *Br. Ceram. Trans.* 99, 63 (1999).
20. Han A., Zhao M., Ye M., Liao J., Zhang Z., Li N.: *Sol. Energy* 91, 32 (2013).

P. Šulcová (*Department of Inorganic Technology, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*): **Lanthanides as Pigments?**

Inorganic pigments accompany mankind at every step from the very beginning. First, pigments of mineral origin or organic pigments (plant or animal) were used, later the pigments were prepared mainly synthetically with respect to their high demands on their quality. The color palette was wide but people are hard to please and are constantly looking for new shades. Currently, it appears that the use of lanthanides can be an option is. The main reason is hygienic-ecological pressure which narrows the existing range of pigments, especially for high-temperature applications. The newly prepared lanthanide compounds are environmentally acceptable, have the corresponding pigment properties, and are especially colorful.

Keywords: lanthanides, inorganic pigments, environmentally friendly pigments, Ce₂S₃