

BAREVNÉ VLASTNOSTI SMĚSNÝCH OXIDICKÝCH SLOUČENIN S OBSAHEM Ce, Er a Zr

Blanka HABLOVIČOVÁ, Petra ŠULCOVÁ

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

Úvod

Mnoho anorganických pigmentů obsahuje přechodné či těžké kovy (např. Pb, Hg, Cd, Sb, As, Cr atd.), proto zájem o pigmenty bez těchto prvků stále stoupá [1]. Sloučeniny pyrochlorového typu mají obecný vzorec $A_2B_2O_7$, kde kation A má převážně náboj 3+ (lanthanoidy) a kation B je nejčastěji prvek 4+ (Zr, Ti, Hf apod.) [2]. Tyto sloučeniny jsou odvozeny od minerálu pyrochloru, přičemž je skupina rozlišena na tři podskupiny dle množství atomu B: pyrochlorovou, mikrolitovou a betafitovou [3]. Velké množství pyrochlorových sloučenin již bylo studováno, avšak nikoli pro pigmentové vlastnosti. Byla prozkoumána elektrická vodivost $Ln_2Ce_2O_7$ [2], kalorimetrické vlastnosti $Ln_2Zr_2O_7$ [4] či struktury $Ln_2Hf_2O_7$, $Nd_2Ru_2O_7$, $Nd_2Sn_2O_7$ [5-8]. Lanthanoidy byly zvoleny pro skvělé chemické a fyzikální vlastnosti [9, 10]. ZrO_2 byl použit kvůli excelentním optickým vlastnostem, vyskytuje se ve třech formách: monoklinické, tetragonální a kubické [11, 12].

Experimentální část

Bylo syntetizováno šest sloučenin z oxidů Er_2O_3 (Alfa Aesar, 99,9 %), CeO_2 (Bochemie, 99,5 %) a ZrO_2 (Glazura, 98,5 %), jejich množství je uvedeno v tabulce 1 (vzorek č. 3 = pyrochlor Er_2CeZrO_7). Následoval postupný výpal, vždy s mezikrokem homogenizace. Jednotlivé kroky jsou zaznamenány v tabulce 2. Připravené práškové materiály byly po druhém kroku výpalu aplikovány do organického pojivového systému (Parketol, Balakom a.s.) v plném tónu. Barevné vlastnosti byly změřeny na přístroji ColorQuest XE (HunterLab, USA), velikost částic byla proměřena pro vzorky po druhém a pátém kroku výpalu na přístroji Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments, GB) a fázové složení bylo ověřeno přístrojem Empyrean (Pananalytical, NL).

Tabulka 1: Množství výchozích oxidů pro syntézu sloučenin.

Označení sloučeniny	mol. %		
	Er_2O_3	CeO_2	ZrO_2
Vzorek č. 1	45	10	45
Vzorek č. 2	37,5	24,5	38
Vzorek č. 3	33,5	33	33,5
Vzorek č. 4	25	50	25
Vzorek č. 5	20	60	20
Vzorek č. 6	7,5	85	7,5

Tabulka 2: Podmínky výpalu vzorků.

Krok výpalu	Teplota výpalu (°C)	Doba zádrže (h)	Rychlost ohřevu (°C/min)
1	1050	8	5,72
2	1300	6	7,11
3	1500	6	6,17
4	1600	3	5,85
5	1600	3	6,58

Výsledky a diskuze

Barevné vlastnosti syntetizovaných sloučenin jsou uvedeny v tabulce 3. Nejmenších hodnot barevné souřadnice a^* dosahují samozřejmě vzorky s nejmenším obsahem Er ($a^* = 7,01-9,35$). Hodnoty souřadnice b^* se s navyšujícími kroky výpalů pro jednotlivé vzorky vyrovnávají. S rostoucím počtem kroků výpalů dochází k poklesu jasové složky, ovšem sytost a stupeň barevného odstínu narůstají. Po druhém kroku výpalu bylo dosaženo růžových a světle oranžových odstínů, přičemž po pátém kroku výpalu byly vzorky oranžové až hnědé.

Tabulka 3: Barevné vlastnosti připravených sloučenin aplikovaných do organického pojivového systému v plném tónu.

po 2. kroku výpalu	a^*	b^*	L^*	S	H°	po 3. kroku výpalu	a^*	b^*	L^*	S	H°
Vzorek č. 1	11,65	5,40	86,71	12,84	24,87	Vzorek č. 1	14,11	8,34	83,44	16,39	30,59
Vzorek č. 2	12,44	7,67	85,21	14,61	31,66	Vzorek č. 2	14,16	13,42	78,84	19,51	43,46
Vzorek č. 3	12,14	8,41	85,42	14,77	34,71	Vzorek č. 3	15,68	13,17	80,28	20,48	40,03
Vzorek č. 4	10,62	9,60	85,67	14,32	42,11	Vzorek č. 4	13,65	13,97	82,40	19,53	45,66
Vzorek č. 5	10,21	10,28	84,47	14,49	45,20	Vzorek č. 5	12,08	13,86	83,52	18,39	48,93
Vzorek č. 6	7,01	11,16	85,79	13,18	57,87	Vzorek č. 6	9,35	19,00	83,56	21,18	63,80
po 4. kroku výpalu	a^*	b^*	L^*	S	H°	po 5. kroku výpalu	a^*	b^*	L^*	S	H°
Vzorek č. 1	14,87	12,26	80,13	19,27	39,51	Vzorek č. 1	14,92	14,20	76,05	20,60	43,58
Vzorek č. 2	14,65	14,36	77,57	20,51	44,43	Vzorek č. 2	14,55	14,17	76,33	20,31	44,24
Vzorek č. 3	13,76	13,56	82,27	19,32	44,58	Vzorek č. 3	14,38	13,83	80,08	19,95	43,88
Vzorek č. 4	12,67	14,48	83,37	19,24	48,81	Vzorek č. 4	13,77	15,98	81,79	21,09	49,25
Vzorek č. 5	12,38	15,52	82,61	19,85	51,42	Vzorek č. 5	13,83	18,17	80,96	22,83	52,72
Vzorek č. 6	8,57	17,25	84,83	19,26	63,58	Vzorek č. 6	7,67	16,15	85,66	17,88	64,60

Syntetizované práškové materiály po druhém a pátém kroku výpalu byly podrobeny měření velikosti částic, výsledky jsou shrnuty v tabulce 4. S rostoucím obsahem Ce ve vzorcích narůstá také velikost částic. Výpal po více krocích nevykazuje žádný trend, dochází k nárůstům i poklesům velikostí částic.

Tabulka 4: Velikost částic vzorků po druhém a pátém kroku výpalu.

po 2. kroku	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	po 5. kroku	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Vzorek č. 1	0,43	1,92	8,56	Vzorek č. 1	0,42	2,04	5,05
Vzorek č. 2	0,45	2,04	8,98	Vzorek č. 2	0,57	3,56	11,62
Vzorek č. 3	0,47	2,39	11,93	Vzorek č. 3	0,56	3,52	12,44
Vzorek č. 4	0,53	3,63	20,60	Vzorek č. 4	0,62	4,05	15,15
Vzorek č. 5	0,46	2,47	11,24	Vzorek č. 5	0,66	4,79	15,74
Vzorek č. 6	0,44	3,24	20,09	Vzorek č. 6	0,69	6,40	24,75

Fázové složení bylo ověřeno pro všechny syntetizované sloučeniny. V tabulce 5 je zaznamenáno fázové složení vzorku č. 3. Je vidět, že teplota 1050 °C po dobu 8 h nestačí ani k částečnému proreagování sloučenin. Po dalších krocích výpalů se podařilo připravit směsné oxidy. Ve všech vzorcích se prokázala přítomnost volného ZrO_2 , který se nepodařilo zcela zabudovat.

Tabulka 5: Fázové složení vzorku č. 3 (Er_2CeZrO_7).

Krok výpalu	Fázové složení
1	CeO_2 , Er_2O_3 , ZrO_2
2	Er_2O_3 , ZrO_2 , $Ce_2Er_2O_7 + Ce_2Zr_2O_7$
3	Er_2O_3 , ZrO_2 , $Ce_2Zr_2O_{7,5} + Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_2$
4	ZrO_2 , $Ce_2Zr_2O_{7,5}$
5	ZrO_2 , $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$

Závěr

Smísením oxidů Er_2O_3 , CeO_2 a ZrO_2 bylo připraveno šest základních směsí sloučenin, které byly postupně vypalovány v pěti krocích. Po aplikaci do organického pojivového systému získaly práškové materiály růžové, světle i tmavě oranžové až hnědé odstíny. Z proměřených velikostí částic je patrné, že vzorky by bylo vhodné před aplikacemi podrobit úpravě mletím. Při ověřování fázového složení bylo zjištěno, že všechny vzorky obsahují ZrO_2 a že se zvoleným způsobem syntézy nepodařilo připravit jednofázové systémy.

Výzkum anorganických pigmentů je na pracovišti autorů podporován projektem SGS_2016_014.

LITERATURA

- [1] Luz, V.D.I., Prades M., Beltrán H., Cordoncillo E.: J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013), 3359-3368.
- [2] Yamamura H., Nishino H., Kakinuma K., Nomura K.: J. Ceram. Soc. Jpn. 111(12) (2003), 902-906.
- [3] Hogarth D.D.: Am. Mineral. 62 (1977), 403-410.
- [4] Fabrichnaya O., Kriegel M.J., Seidel J., Savinykh G., Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Seifert H.J.: Thermochim. Acta 526 (2011), 50-57.
- [5] Blanchard P.E.R., Liu S., Kennedy B.J., Ling C.D.: J. Phys. Chem. C 117 (2013), 2266-2273.
- [6] Gaultois M.W., Barton P.T., Birkel C.S., Misch L.M., Rodriguez E.E., Stucky G.D., Seshadri R.: J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013), 186004-186013.
- [7] Kolekar Y.D., Kulkarni S.B., Chakraborty K., Das A., Paranjpe S.K., Joshi P.B.: Pramana-J. Phys. 63(2) (2004), 189-197.
- [8] Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sakharov K.A., Kuznetsov N.T.: Mendeleev Commun. 23 (2013), 17-18.
- [9] Zinkevich M.: Prog. Mater. Sci. 52 (2007), 597-647.
- [10] Adachi G., Imanaka N.: Chem. Rev. 98 (1998), 1479-1514.
- [11] Berlin I.J., Sujatha lekshmy S., Ganesan V., Thomas P.V., Joy K.: Thin Solid Films 550 (2014), 199-205.
- [12] Khan S.A., Fu Z., Rehman S.S., Asif M., Wang W., Wang H.: Powder Technol. 256 (2014), 71-74.