

# ANORGANICKÉ PIGMENTY TYPU $YFeO_{3\pm\delta}$ dopované $Sn^{4+}$

Aneta BURKOVIČOVÁ, Žaneta DOHNALOVÁ, Petra ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko - technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, ČR.*

*E-mail: aneta.burkovicova@student.upce.cz*

## Úvod

Materiály s obecným vzorcem  $RFeO_3$ , kde R je trivalentní iont prvku vzácných zemin, jsou známy jako orthoferity vzácných zemin. Mezi ně patří i  $YFeO_3$ , který má velký význam v oblasti průmyslu a výzkumu díky svým magnetickým a magneto-optickým vlastnostem. Má perovskitovou strukturu s orthorombickou krystalovou mřížkou [1]. Tento strukturální typ je mezi oxidy typu  $ABX_3$  relativně vzácný, neboť kationty na B-místě tvoří trigonální bipyramidy [2]. Čistý  $YFeO_3$  je rovněž polovodič typu p se šířkou zakázaného pásu 2,58 eV. Nejčastěji nalézá využití jako katalyzátor, senzor plynů, v palivových článcích a fotokatalyzátor pro oxidaci CO [3].  $YFeO_3$  lze připravit mnoha metodami. Nejjednodušší je reakce v pevné fázi z oxidů, ale byly publikovány i syntézy pomocí sol-gel techniky, alkoxidová, mikrovlnná metoda i pulsní laserová depozice [4].

Cílem tohoto výzkumu byla příprava a hodnocení vlastností anorganických pigmentů typu  $YFeO_{3\pm\delta}$  dopovaných kationty  $Sn^{4+}$ . Vzhledem k nábojové nerovnováze byl použit při syntéze nábojově kompenzační prvek (NKP) v molárním poměru 1:1 vzhledem k  $Sn^{4+}$ . Jako NKP byly použity kationty  $Mg^{2+}$  nebo  $Ni^{2+}$ . Pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému i keramické glazury a bylo zkoumáno, jaký vliv má složení a teplota výpalu především na barevné vlastnosti, velikost částic a fázové složení.

## Experimentální část

Pigmenty typu  $YFe_{0,9}(SnM)_{0,1}O_{3\pm\delta}$ , kde M = Ni nebo Mg byly připraveny mechanickou aktivací v kapalném médiu, které tvořila destilovaná voda a ethanol v poměru 1:1. Vzorky byly připraveny z výchozích látek  $Y_2O_3$  (99,99%, Alfa Aesar, SRN),  $Fe_2O_3$  (99%, Precheza a.s., ČR),  $SnO_2$  (99%; Sigma Aldrich, s.r.o.; ČR)  $MgCO_3$  (98%, Sigma-Aldrich s.r.o. ČR) a  $NiCO_3$  (99%, Sigma-Aldrich, s.r.o. ČR). Výchozí suroviny byly naváženy a smíšeny ve vhodných molárních poměrech a byly homogenizovány po dobu 5 hodin v planetárním mlýnu Pulverisette 5 (FRITSCH, GmbH, SRN). Po mechanické aktivaci byla reakční směs vypálena v prvním stupni při teplotě 700 °C po dobu 6 hodin. Po vychladnutí byl meziprodukt homogenizován v třecí misce a vypálen v druhém kroku při teplotách 900, 1000, 1100, 1200 a 1300 °C rovněž po dobu 6 hodin. Výsledný produkt byl homogenizován a aplikován do organického pojivového systému (uretano-akrylátový kopolymer Parketol, Balakom, a.s., ČR) v plném i ředěném tónu za použití titanové běloby  $TiO_2$  – RG-15 (Precheza a.s., ČR). Pigmenty byly rovněž aplikovány do keramické glazury G 028 91 (Glazura, s. r. o., ČR).

Barevnost pigmentů aplikovaných do organického pojiva byla měřena na přístroji ColorQuest XE (HunterLab, USA). Výsledky byly vyjádřeny v systému CIE  $L^*a^*b^*$ . Souřadnice  $a^*$  vyjadřuje diferenci zelené a červené barvy, souřadnice  $b^*$  diferenci modré a žluté barvy. Hodnota  $L^*$  vyjadřuje jas. Ze získaných údajů byla vypočítána sytost S a úhel odstínu  $H^\circ$ , kde  $H^\circ = 350-35^\circ$  pro červenou,  $H^\circ = 35-$

70° pro oranžovou, H° = 70-105° pro žlutou, H° = 105-195° pro zelenou, H° = 195-285° pro modrou a H° = 285-350° pro fialovou barvu.

Přístroj Mastersizer 2000 MU (Malvern Instruments, Ltd. VB) byl použit pro měření distribuce velikosti částic (PSD). Analýza je založena na měření intenzity rozptýleného světla od částic dispergovaných v kapalném médiu. Měření je vyhodnoceno na základě Fraunhoferovy difrakce a teorie Mieho ohybu. Jako zdroj světla byl použit He-Ne laser (633 nm) a modrá dioda (466 nm). Produkt byl před analýzou homogenizován pomocí ultrazvuku po dobu 120 s. Fázové složení bylo ověřeno rentgenovou difrakční analýzou (D8 Advance, Bruker, VB).

## Výsledky a diskuze

Naměřené hodnoty barevných souřadnic pigmentu  $YFeO_{3\pm\delta}$  dopovaného kationty  $Sn^{4+}$  a  $Ni^{2+}$  (celkový obsah 10 mol. %) jsou uvedeny v tabulce 1. Tmavě červené zbarvení vzorku získaného výpalem při nejnižší teplotě (900 °C) je způsobeno přítomností nezreagované výchozí suroviny  $Fe_2O_3$ . Navýšením teplot výpalu nastal nejprve pokles červené souřadnice  $a^*$  na hodnotu 13,20, ale dále již vzorky vykazovaly rostoucí trend až do teploty 1300 °C ( $a^* = 21,59$ ). Žlutá barevná souřadnice  $b^*$  má s rostoucí teplotou kalcinace střídavě rostoucí a klesající charakter a nejvyšší hodnota byla naměřena u vzorku vypáleného při 1100 °C ( $b^* = 23,36$ ). Barevná škála se pohybuje v tmavých odstínech červené a hnědé díky nízkým hodnotám jasu  $L^*$  v rozsahu cca 35 – 40.

Po aplikaci do ředěného tónu došlo kromě zvýšení jasu vzorků i k výraznému poklesu hodnot barevných souřadnic  $a^*$  i  $b^*$  a tím i k snížení sytosti připravených aplikací. Vzorky mají v ředěném tónu růžové až světle hnědé zbarvení, což je potvrzeno hodnotami úhlů odstínu  $H^\circ$  v rozsahu od 22° do 52°.

Tab. 1: Barevné vlastnosti pigmentů typu  $YFe_{0,9}(SnNi)_{0,1}O_{3\pm\delta}$  aplikovaných do organického pojivového systému v plném a ředěném tónu.

T (°C)	Plný tón					Ředěný tón				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
900	35,84	17,03	9,81	19,65	29,94	51,09	14,78	6,09	15,99	22,39
1000	36,29	13,20	13,63	18,97	45,92	54,45	10,08	7,07	12,31	35,05
1100	40,12	14,85	23,36	27,68	57,56	62,06	9,38	11,85	15,11	51,64
1200	37,08	14,70	17,03	22,50	49,20	62,50	8,86	7,10	11,35	38,71
1300	36,64	21,59	20,04	29,46	42,87	67,95	10,51	5,43	11,83	27,32

Do plného i ředěného tónu byly aplikovány rovněž pigmenty, u kterých byl jako NKP použit  $Mg^{2+}$ . Naměřené hodnoty pro oba typy aplikací jsou uvedeny v tabulce 2. Na rozdíl od pigmentů dopovaných  $Ni^{2+}$  byly v plném tónu získány světlejší vzorky s vyšším obsahem červené i žluté barvy. Se zvyšující se teplotou hodnoty  $a^*$  i  $b^*$  převážně rostou a tím je způsoben i nárůst sytosti S, která dosahuje nejvyšší hodnoty u pigmentu vypáleného při teplotě 1200 °C ( $S = 38,18$ ). Úhly odstínů  $H^\circ$  v rozsahu od cca 30° do 59° prozrazují, že byly připraveny žlutší odstíny než v případě vzorků dopovaných  $Ni^{2+}$ . Barva po aplikaci do plného tónu přechází od červené do červeně hnědé až hnědé.

V ředěném tónu vykazují naměřené hodnoty podobný trend jako aplikace pigmentů  $YFe_{0,9}(SnNi)_{0,1}O_{3\pm\delta}$ . Opět došlo kromě nárůstu jasu  $L^*$  k výraznému poklesu červené i žluté souřadnice a tím i k snížení sytosti S vzorků. Růžové až světle hnědé zbarvení je potvrzeno naměřenými hodnotami  $H^\circ$ .

Tab. 2: Barevné vlastnosti pigmentů typu  $YFe_{0,9}(SnMg)_{0,1}O_{3\pm\delta}$  aplikovaných do organického pojivového systému v plném a ředěném tónu.

T (°C)	Plný tón					Ředěný tón				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
900	38,52	21,06	12,64	24,56	30,97	55,02	17,78	8,65	19,77	25,94
1000	41,51	17,80	18,02	25,33	45,35	59,75	13,18	11,98	17,81	42,27
1100	46,15	19,07	31,01	36,40	58,41	68,27	12,10	18,83	22,38	57,28
1200	44,74	20,74	32,06	38,18	57,10	68,75	11,92	15,32	19,41	52,11
1300	42,27	22,68	30,19	37,76	53,08	70,56	11,57	10,81	15,83	43,06

Oba typy pigmentů byly rovněž aplikovány do keramické glazury G 028 91. Získané hodnoty barevných souřadnic jsou uvedeny v tabulce 3. Rozdíly mezi vzorky dopovanými  $Ni^{2+}$  nebo  $Mg^{2+}$  jsou méně znatelné než v případě aplikací do organického pojiva. Pigmenty obsahující  $Ni^{2+}$  mají v keramické glazuře tmavší odstíny, ale nižší obsah žluté i červené barvy než vzorky dopované  $Mg^{2+}$ . Ve všech případech byly získány tmavě hnědé aplikace.

Tab. 3: Barevné vlastnosti pigmentů typu  $YFe_{0,9}(SnM)_{0,1}O_{3\pm\delta}$  aplikovaných do keramické glazury typu G 028 91.

T (°C)	$YFe_{0,9}(SnNi)_{0,1}O_{3\pm\delta}$					$YFe_{0,9}(SnMg)_{0,1}O_{3\pm\delta}$				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
900	35,54	7,42	3,37	8,15	24,43	36,42	9,45	4,74	10,57	26,64
1000	35,11	4,75	3,13	5,69	33,38	36,06	8,19	4,31	9,25	27,76
1100	34,97	5,76	2,31	6,21	21,85	37,47	10,58	5,78	12,06	28,65
1200	35,99	7,40	4,31	8,56	30,22	37,34	11,00	6,60	12,83	30,96
1300	36,47	9,64	6,64	11,71	34,56	38,07	11,37	8,04	13,93	35,27

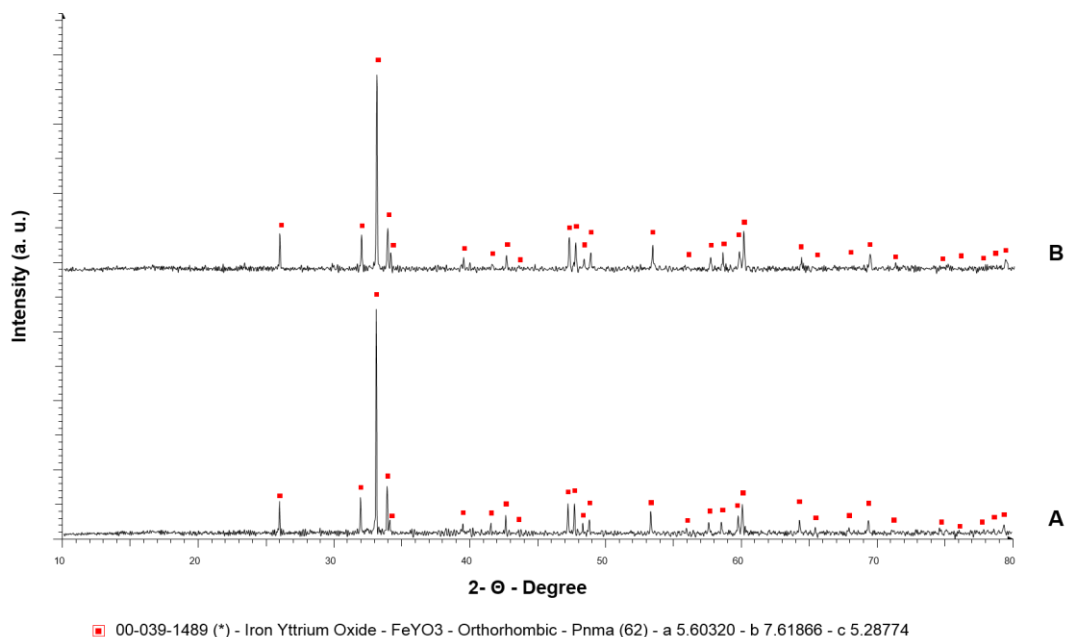
U všech připravených pigmentů byla změřena distribuce velikosti částic na přístroji Mastersizer 2000 MU. Výsledky ve formě hodnot  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$  jsou uvedeny v tabulce 3. Všechny měřené vzorky vykazují zřetelný trend zvyšující se velikosti částic s rostoucí teplotou. V rozsahu od 900 do 1100 °C byly naměřeny nepatrně nižší hodnoty střední velikosti částic  $d_{50}$  u pigmentů dopovaných  $Mg^{2+}$ , naopak při vyšších teplotách byla velikost částic menší u vzorků obsahujících  $Ni^{2+}$ . Avšak rozdíly mezi vzorky, které byly vypáleny při stejné teplotě, jsou minimální. Pigmenty jsou vzhledem k získaným výsledkům vhodné pro aplikace do organických pojiv i keramických glazur.

Tab. 2: Distribuce velikosti částic pigmentů typu  $YFe_{0,9}(SnM)_{0,1}O_{3\pm\delta}$ .

T (°C)	$YFe_{0,9}(SnNi)_{0,1}O_{3\pm\delta}$					$YFe_{0,9}(SnMg)_{0,1}O_{3\pm\delta}$				
	900	1000	1100	1200	1300	900	1000	1100	1200	1300
$d_{10}$ (μm)	0,58	0,64	0,55	0,90	1,45	0,43	0,54	0,57	1,02	1,40
$d_{50}$ (μm)	1,61	2,07	2,54	2,97	3,92	1,31	1,79	2,45	3,43	3,99
$d_{90}$ (μm)	4,24	4,90	5,83	6,79	12,04	4,37	4,94	6,07	7,88	12,84

Vzorky vypálené při nejvyšší teplotě (1300 °C) byly rovněž podrobeny rentgenové difrakční analýze za účelem posouzení vlivu dopujících prvků na fázové složení. Bylo zjištěno, že v obou případech tvoří produkt jediná fáze  $YFeO_3$  (PDF No. 00-039-1489) [5] s orthorombickou krystalovou mřížkou. Z difraktogramů vzorků (Obr. 1) je patrné, že pigment  $YFe_{0,9}(SnNi)_{0,1}O_{3\pm\delta}$  dosahuje vyšší intenzity krystalické fáze než vzorek dopovaný  $Mg^{2+}$ . K rozlišení, zda je s ohledem na

fázové složení vhodnější dopování  $\text{Ni}^{2+}$  nebo  $\text{Mg}^{2+}$ , bude nutné podrobněji prozkoumat i vzorky vypálené při nižších teplotách.



Obr. 1: Difraktogramy vzorků  $\text{YFe}_{0,9}(\text{SnNi})_{0,1}\text{O}_{3\pm\delta}$  (A) a  $\text{YFe}_{0,9}(\text{SnMg})_{0,1}\text{O}_{3\pm\delta}$  (B) vypálených při teplotě  $1300^\circ\text{C}$ .

## Závěr

Mechanickou aktivací v kapalném médiu byly připraveny anorganické pigmenty na bázi  $\text{YFeO}_3$  dopované kationty  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ . Produkty byly aplikovány do organického pojivového systému i keramické glazury a byly proměřeny jejich barevné vlastnosti, distribuce velikosti částic a u vybraných vzorků i fázové složení. Pigmenty dopované  $\text{Sn}^{4+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  poskytují v závislosti na teplotě výpalu červené až hnědé odstíny se střední velikostí částic v rozsahu  $1,5 - 4 \mu\text{m}$ . Při dopování  $\text{Sn}^{4+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  došlo ke vzniku rovněž červených až hnědých pigmentů, ale bylo u nich dosaženo vyšší sytosti a většího obsahu jak červeného tak i žlutého odstínu. Jejich střední velikost  $d_{50}$  se pohybovala v rozmezí  $1,3 - 4 \mu\text{m}$ . Rentgenová difrakční analýza potvrdila vznik jediné fáze  $\text{YFeO}_3$  u obou vzorků vypálených při teplotě  $1300^\circ\text{C}$ . Uvedený způsob syntézy poskytuje pigmenty s vlastnostmi vhodnými pro aplikace do různých druhů pojiv.

*Výzkum anorganických pigmentů je na pracovišti autorů podporován IGA Univerzity Pardubice (SGS\_2016\_014).*

## LITERATURA

- [1] A. V. Racu, D. H. Ursu, O. V. Kuliukova, C. Logofatu, A. Leca, M. Miclau: Materials Letters 140 (2015) 107–110.
- [2] L. Wu, J. C. Yu, L. Zhang, X. Wang, S. Li: Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 3666–3674.
- [3] Y. Zhang, J. Yang, J. Xu, Q. Gao, Z. Hong: Materials Letters 81 (2012) 1–4.
- [4] F. Stevens, R. Cloots, D. Poelman, B. Vertruyen, C. Henrist: Materials Letters 114 (2014) 136–139.
- [5] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre of Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA.