

# METODY PŘÍPRAVY A HODNOCENÍ PIGMENTOVĚ-APLIKAČNÍCH VLASTNOSTÍ KASITERITOVÝCH PIGMENTŮ

Lucie KAROLOVÁ, Žaneta DOHNALOVÁ

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

Mezi nejznámější kasiteritové pigmenty patří kasiteritová žlutě, kasiteritová šedě a kasiteritová violeť. V klasifikaci anorganických pigmentů CPMA se kasiteritové pigmenty spolu s rutilovými pigmenty řadí do jedenácté skupiny [1]. Díky své vysoké chemické a termické stabilitě nacházejí kasiteritové pigmenty uplatnění v keramickém průmyslu (zakalování glazur a smaltů) a pro svůj vysoký index lomu také v nátěrových hmotách. Základ kasiteritových pigmentů tvoří tetragonální mřížka oxidu cínitého, přesněji tvoří ditetragonální dipyramidy [2]. Parciální substitucí iontů  $\text{Sn}^{4+}$  ionty vhodných chromoforů se z původně nebarevného pigmentu stává vysoce termicky stabilní pigment s charakteristickým zbarvením [3].

V rámci tohoto výzkumu byly studovány možnosti a podmínky syntézy vysokoteplotních kasiteritových pigmentů obecného vzorce  $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$  a  $\text{Sn}_{1-(x+y+z)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{Z}_z\text{O}_2$ . Motivem práce bylo navrhnout a rozpracovat podmínky syntézy pigmentů, jež využívají ionty kobaltu jako chromoforové složky a ionty fosforu jako nábojově-kompenzační prvek. Hlavním cílem práce bylo především posílení červené barevné složky ve výsledném pigmentovém zbarvení a docílení zisku sytých modrofialových až fialových odstínů, zejména v aplikaci v keramické glazuře. K tomuto účelu byl navržen postup využívající začlenění dalších chromoforových složek do struktury pigmentu. Jako chromoforové složky byly zvoleny ty, které se mohou vyskytovat ve čtyřmocném oxidačním stavu, neboť tak nabízejí možnost substituce za ionty  $\text{Sn}^{4+}$  v mřížce tetragonálního oxidu cínitého.

Nejprve byl zkoumán vliv rostoucího množství iontů kobaltu a teploty syntézy na barevné vlastnosti pigmentů obecného vzorce  $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ . Množství iontu kobaltu bylo zvoleno následovně:  $x = 0,01 - 0,06$  a  $0,08$  a  $0,1$ . Syntéza výchozích surovin probíhala při teplotách  $1200, 1300, 1400$  a  $1500$  °C s řízenou rychlostí ohřevu  $10$  °C.min<sup>-1</sup> a výdrží 3 hodiny na finální teplotě. Jako způsob přípravy byla zvolena klasická keramická metoda. Syntetizované pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému (Luxol, Balakom a.s., ČR) a do transparentní bezolovnaté glazury s označením P 074 91 (Glazura, s.r.o., ČR) v množství 10 hm. % pigmentu.

U všech pigmentů se jednalo o jednofázové systémy s jedinou krystalickou fází odpovídající tetragonálnímu oxidu cínitému. Z hlediska velikosti částic byl prokázán vliv rostoucí teploty syntézy na zvyšující se hodnoty  $d_{50}$ , kdy se interval středních velikostí částic  $d_{50}$  pohyboval v rozmezí  $2 - 14$  μm. Neoptimálnějším řešením se z hlediska získaných výsledků barevnosti a fázového složení prokázala syntéza tohoto typu pigmentů při teplotách vyšších než  $1300$  °C. V aplikaci do organického pojivového systému se příznivě projevilo složení, kde  $x \geq 0,05$  a v aplikaci do transparentní keramické glazury složení  $x = 0,08$ . Při této koncentraci chromoforu je výsledný barevný odstín pigmentu posunut nejvíce do modrofialové oblasti ( $H^\circ = 290,50$ ). Aplikací do organického pojivového systému byly získány šedofialové až fialové barevné odstíny ( $H^\circ = 290,16 - 305,23^\circ$ ). Fialové odstíny byly

získány zejména při koncentracích chromoforu  $x \geq 0,05$ . Jelikož bylo hlavním cílem výzkumu posílit červený odstín ve výsledném zbarvení a připravit především modrofialové až fialové keramické pigmenty, bylo nadále pracováno s pigmentem o složení  $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ . Za tímto účelem bylo využito přídavku dalších chromoforových složek – čtyřmocných iontů ceru, praseodymu, terbia, titanu, zirkonia, křemíku a manganu. Tyto příměsi byly zvoleny na základě předchozích studií pigmentů kasiteritového typu. U příměsí byl prokázán zřejmý vliv na barevnost pigmentů. V tomto výzkumu byly do směsi přidávány v poměru 1:10 k iontům kobaltu, neboť pouze tento poměr působil pozitivně na barevné vlastnosti. Při nižším poměru nedocházelo k výraznějším změnám v barevnosti a při poměru vyšším byly získány obdobné nebo horší výsledky než při použití zvoleného poměru. Jako vhodné teploty pro syntézu pigmentů byly studovány teploty 1350, 1400, 1450 a 1500 °C.

V roli druhotných chromoforových složek u  $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Zr}_{0,008}\text{O}_2$  pigmentů vystupovaly příměsi oxidů lanthanoidů (ceru, praseodymu, terbia), resp. oxidů přechodných kovů (zirkonia, titanu, manganu) a oxidu křemíku. Vliv použité příměsi a teploty syntézy byl zkoumán z pohledu ovlivnění, event. zlepšení barevných vlastností původních pigmentů. Z výsledků hodnocení barevnosti vyplývá, že jednotlivé příměsi barevnost kasiteritových pigmentů ovlivnily ať už pozitivním směrem nebo zcela opačně. Nejprve byly vzájemně srovnávány pigmenty aplikované do organického pojivového systému. Jako nejvhodnější teplota syntézy pro přípravu pigmentů pro tuto aplikaci se prokázala teplota 1450 °C. Při této teplotě docházelo k pozitivnímu ovlivňování barevných vlastností finálního produktu. Připravené pigmenty s příměsemi (s výjimkou pigmentu s příměsí iontů ceru) vynikaly vyšší sytostí než pigmenty standardní ( $S_t$ ) a posouvaly barevnost více do fialové oblasti. Posiloval se příspěvek jak modré, tak červené složky. Nejlépe se z hlediska barevnosti v této aplikaci projeví příměsi iontů manganu, titanu a především terbia. Pigment s příměsí terbia syntetizovaný při teplotě 1450 °C převyšuje ostatní pigmenty především nejvyššími hodnotami sytosti ( $S = 36,33$ ). Nárůst sytosti souvisí se zvýšením příspěvku červené a modré složky. Tento pigment má zajímavý fialový odstín ( $H^\circ = 307,31$ ) a příspěvky obou barevných složek téměř v rovnoměrném rozložení.

V aplikaci do keramické glazury nejlepší výsledky barevnosti poskytovaly pigmenty syntetizované při nejvyšších teplotách syntézy (1450 a 1500 °C). Při teplotě kalcinace 1500 °C se jako barevně nejzajímavější prokázaly příměsi iontů terbia, titanu a praseodymu, u kterých došlo k nejvýraznějšímu posílení červené složky. Pokud jsou připravené pigmenty hodnoceny komplexně s ohledem na výsledky měření distribuce velikosti částic a výsledky rentgenové difrakční analýzy, lze za neoptimálnější teplotu syntézy pro tuto aplikaci označit teplotu kalcinace 1450 °C. Při této teplotě jsou získány pigmenty s nejvyššími intenzitami hlavní krystalické fáze (tetragonální  $\text{SnO}_2$ ) a rovněž téměř všechny příměsi poskytují hodnoty středních velikostí částic  $d_{50}$  do 10  $\mu\text{m}$ . Z hlediska barevnosti se při této teplotě syntézy pozitivně projevovaly všechny použité příměsi. Oproti standardním pigmentům bez příměsí byly získány pigmenty sytější, s vyšším podílem červené i modré složky. Většina příměsí poskytuje velmi obdobné výsledky barevnosti. Výjimku tvoří pigment s příměsí iontů manganu, kde se výrazněji projevuje červená složka. Příspěvek modré složky narůstá nepatrně. Výsledná barva pigmentu se posílením žádané červené složky posouvá více do fialové oblasti ( $H^\circ = 290,02$ ).

Pigmenty o složení  $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$  (kde  $Z = \text{Tb}, \text{Ti}, \text{Mn}$ ) byly podrobeny dalšímu výzkumu, který se týkal změny způsobu přípravy pro možné dosažení dalšího navýšení podílu červeného odstínu ve výsledném zbarvení pigmentu. K tomuto účelu byla zvolena metoda suché a mokré mechanické aktivace. Souběžně byl se stejným cílem studován vliv způsobu syntézy na barevně – aplikační vlastnosti pigmentu  $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ . Při využití metod suché a mokré mechanické aktivace byly výchozí suroviny homogenizovány v porcelánové třecí misce. Po důkladné homogenizaci byla reakční směs převedena do achátových mlecích misek. Ke směsi bylo přidáno dané množství achátových kuliček o průměru 10 mm. Hmotnostní podíl výchozích surovin v mlecí směsi činil 18,5 %. Mletí probíhalo v planetárním mlýnu Pulverisette 5 (FRITSCH GmbH, SRN) po dobu 5 hodin s rychlostí 200 otáček za minutu. V případě mechanické aktivace za mokra, mletí probíhalo v prostředí roztoku ethanol-voda (1:1 obj. %). Poté byla směs vysušena, převedena do korundových kelímků a kalcinována v elektrické peci.

Nejprve byly připraveny pigmenty s příměsí iontů titanu. Využití metody mechanické aktivace vedlo u těchto pigmentů po aplikaci vzorků do organického pojivového systému ke ztrátě sytosti odstínů při všech teplotách syntézy. Při porovnání s pigmenty o stejném složení připravených klasickou keramickou metodou lze konstatovat, že bylo dosaženo nižšího zastoupení obou barevných složek ( $+a^*$ ,  $-b^*$ ) a rovněž výrazně vyšších hodnot jasové složky  $L^*$ . V keramických glazurách byla situace velmi podobná. V porovnání s klasickou keramickou metodou byly získány méně syté odstíny s nižším podílem červené složky. Negativní změny barevných vlastností mohly být u metody suché mechanické aktivace způsobeny pravděpodobně přítomností sekundární fáze – kubického  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ , který byl prokázán při všech teplotách syntézy. Střední velikost částic nově připravených pigmentů se pohybovala v rozmezí 2 – 14  $\mu\text{m}$ .

U pigmentů s příměsí iontů terbia rovněž nebyl prokázán pozitivní vliv přechodu přípravy z klasické keramické metody na metodu mechanické aktivace. Při použití metody suché i mokré mechanické aktivace byly aplikací do organického pojivového systému získány šedé až šedofialové odstíny při všech teplotách syntézy. Šedé zbarvení pigmentů způsobené nízkou sytostí barvy bylo pravděpodobně zapříčiněno přítomností sekundární fáze – kubického  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ , jež prokázala rentgenová difrakční analýza v rozmezí kalcinačních teplot 1350 – 1450 °C. Aplikací do keramické glazury byly při teplotách syntézy 1400 – 1500 °C získány modrofialové pigmenty s nižší sytostí a výrazně nižším podílem červené barevné složky než u pigmentů připravených klasickou keramickou metodou. Rovněž se pigmenty připravené metodami mechanické aktivace jeví světlejší. Střední velikost pigmentových částic se pohybovala v rozmezí 5 – 9  $\mu\text{m}$  a měla rostoucí tendenci se vzrůstající teplotou syntézy.

Při použití iontů manganu jako příměsi byla situace obdobná jako u předchozích příměsí. Ani u těchto pigmentů se příprava mechanickou aktivací neprojevila příznivě. Aplikací do organického pojivového systému i do keramické glazury byly při teplotě syntézy 1350 °C získány téměř totožné barevné odstíny jako u pigmentů připravených keramickou metodou. V aplikacích v organickém pojivu, docházelo s rostoucí teplotou syntézy pigmentů k jejich šednutí. Sytost těchto pigmentů byla velmi nízká, způsobená především velmi nízkými hodnotami barevné souřadnice  $+a^*$ .

Pigmenty připravené mechanickou aktivací, aplikované v keramických glazurách nabízely modrofialové odstíny, které byly ovšem výrazně světlejší a méně syté než

pigmenty připravené keramickou metodou. Rentgenová difrakční analýza prokázala přítomnost hlavní fáze – tetragonálního  $\text{SnO}_2$  a v teplotním rozmezí 1350 – 1400 °C také přítomnost sekundární fáze, kubického  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ . Střední velikost pigmentových částic byla 4 – 8  $\mu\text{m}$ . U všech uvedených příměsí došlo k zúžení distribuce velikosti částic

Syntéza kasiteritových pigmentů probíhá neefektivněji při vysokých teplotách kalcinace (1350 – 1600 °C) a proto jejich výroba může být energeticky a ekonomicky náročná [4]. Za účelem snížení teploty syntézy a podpory reakce v tuhé fázi byly v rámci výzkumu do reakční směsi přidávány látky s mineralizačním účinkem, tzv. mineralizátory. Pigmenty typu  $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$  a  $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$  byly připraveny klasickým keramickým způsobem. Při přípravě pigmentů bylo využito vybraných mineralizátorů ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2\text{--MgO}$  (v poměru 1:1),  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) v množství 5 hm. %. Reakční směsi byly kalcinovány v elektrické peci při teplotách 1200 – 1500 °C po dobu 3 hodin. Po kalcinaci byly připravené pigmenty mlety ve vibračním mlýnu po dobu 30 sekund.

S využitím mineralizátorů byly klasickou keramickou metodou nejprve připraveny pigmenty typu  $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ . V porovnání s pigmenty připravenými bez mineralizátoru lze konstatovat, že přídavek mineralizační přísady více ( $\text{MgCl}_2\text{--MgO}$  a  $\text{CaCl}_2$  - modrozelené, event. červenofialové odstíny) či méně ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - modrofialové až fialové odstíny) ovlivnil barevnost pigmentu v organickém pojivovém systému. Pozitivně se mineralizátory projeví převážně při nejnižší teplotě syntézy. S výjimkou mineralizátoru  $\text{MgCl}_2\text{--MgO}$  byly při teplotě kalcinace 1200 °C získány nejsytější odstíny. To lze hodnotit kladně především z ekonomického hlediska. Jako barevně nejzajímavější lze označit pigmenty připravené při této teplotě s využitím mineralizátoru  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , který v aplikaci poskytuje modrofialové levandulové odstíny a mineralizátor  $\text{CaCl}_2$ , jenž v aplikaci nabízí odstín nazývaný jako červený-lila. Připravené pigmenty s mineralizátory byly rovněž aplikovány do keramické glazury. V porovnání s pigmenty připravenými bez mineralizátoru lze konstatovat, že přídavek mineralizační přísady ovlivnil barevnost pigmentu. Pozitivně se vliv mineralizátorů projevil při nejnižší teplotě syntézy 1200 °C a dále také při teplotě syntézy 1400 °C za využití mineralizátorů  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . To lze opět hodnotit kladně především z ekonomického hlediska. Tyto pigmenty poskytovaly modrofialové odstíny, s vyšším podílem červené složky, než je tomu u pigmentů připravených bez mineralizátoru. Pigmenty s využitím mineralizačních přísad poskytují nižší střední velikosti částic, rovněž dochází k zúžení distribuce velikosti pigmentových částic. Hodnoty středních velikostí částic se ve většině případů pohybovaly do 2  $\mu\text{m}$  a lze konstatovat, že připravené pigmenty jsou vhodné jak pro aplikace do keramické glazury, tak pro aplikace do organického pojivového systému.

Klasickou keramickou metodou byly rovněž s použitím mineralizátorů připraveny pigmenty typu  $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ . Rentgenová difrakční analýza prokázala přítomnost hlavní fáze – tetragonálního  $\text{SnO}_2$ , dále také sekundárních, případně terciárních fází. Výjimku tvořily pigmenty s využitím mineralizátoru  $\text{CaCl}_2$  syntetizované v teplotním rozmezí 1350 – 1450 °C, které prokázaly jedinou krystalickou fázi. Přítomnost dalších fází ovlivnila barevnost finálních aplikací, stejně tak ovlivnila velikost pigmentových částic. V organickém pojivovém systému se pozitivně při nejnižších teplotách syntézy projeví především mineralizátory  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , které poskytují v aplikaci do organického pojivového systému fialové popř. levandulové pigmenty. Naopak jako nejméně vhodný se v této

aplikaci prokázal mineralizátor  $\text{MgCl}_2\text{--MgO}$  (1:1), neboť poskytuje modrošedé odstíny s nízkou sytostí.

Pigmenty připravené s využitím mineralizátoru  $\text{MgO--MgCl}_2$  poskytovaly po aplikaci do keramické glazury modrofialové odstíny s nejnižším podílem červené složky ve výsledné barvě pigmentu, naopak u pigmentů připravených s využitím  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  byl příspěvek červené složky nejvyšší. Pro oba typy mineralizátorů se jeví jako nejvhodnější teplota syntézy  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Při použití mineralizačních přísad  $\text{LiF}$  a  $\text{CaCl}_2$  je nejsytějších odstínů a zároveň odstínů s nejvyšším příspěvkem červené složky dosaženo při teplotě syntézy  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Pokud bylo k přípravě využito jako mineralizátoru boraxu, byly získány modrofialové odstíny pigmentů, které prokazovaly nejvyšší sytost při teplotě  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ . Hodnoty středních velikostí částic připravených pigmentů nabývaly hodnot od 1 do  $5\text{ }\mu\text{m}$ . Z naměřených výsledků lze tedy konstatovat, že použití mineralizátorů mělo za následek také zúžení distribuce velikosti pigmentových částic, které bylo nejvíce patrné u pigmentů připravených s  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

## ZÁVĚR

Nejoptimálnějším řešením, z hlediska získaných výsledků barevnosti a fázového složení, je syntetizovat  $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$  pigmenty při teplotách vyšších než  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . V aplikaci do organického pojivového systému se příznivě prokázalo složení, kde  $x \geq 0,05$ , v aplikaci do transparentní keramické glazury složení  $x = 0,08$ . Jelikož bylo hlavním cílem výzkumu posílit červený odstín ve výsledném zbarvení a připravit především modrofialové až fialové keramické pigmenty bylo nadále pracováno s pigmentem o složení  $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ . Do směsi byly dále přidávány další příměsi v poměru 1:10 k iontům kobaltu. Ze zkoumaných příměsí se nejlépe projeví příměsi čtyřmocných iontů terbia, titanu a manganu. K zvýšení sytosti barvy pigmentů a posílení červené složky docházelo v obou aplikacích zejména při teplotách  $1450\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Rovněž byl v rámci výzkumu zkoumán vliv změny přípravy pigmentů na barevné vlastnosti a fázové složení vybraných pigmentů. Metodou mechanické aktivace za sucha, případně za mokra nebyly získány zajímavé barevné odstíny. U všech pigmentů došlo zejména ke ztrátě sytosti při aplikaci do organického pojiva, k posílení červené složky nedocházelo ani při aplikaci do keramické glazury.

Za účelem snížení kalcinační teploty byl studován vliv mineralizačních přísad na barevnost, distribuci velikosti částic a fázové složení pigmentů. Výzkum prokázal, že příměs mineralizátorů ovlivnila barevnost pigmentů zejména při aplikaci do organického pojiva. Z vybraných mineralizátorů se nejlépe v keramické glazuře projevil borax u  $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$  pigmentů syntetizovaných při teplotě  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , kde došlo k nárůstu sytosti barvy a příspěvku červené složky. U  $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$  pigmentů se z mineralizátorů nejlépe prokázaly  $\text{LiF}$  a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  přísady při teplotě syntézy  $1300$  a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Výzkum anorganických pigmentů je na pracovišti autorů podporován IGA Univerzity Pardubice SGS\_2018\_007.*

## LITERATURA

- [1] *Classification and Chemical Description of the Complex Inorganic Pigments*. 4th ed. Alexandria, VA: Color Pigments Manufacturers Associations, 2010.
- [2] Batzill M., Diebold U.: The surface and material science of tin dioxide, *Progress in Surface Science*, 79 (2005) 47-154.
- [3] Šolc Z., Trojan M.: Speciální anorganické pigmenty, Univerzita Pardubice, (1987) 37-39.
- [4] Cordoncillo E., del Río F., Carda J., Llusar M., Escribano P.: *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998) 1115 – 1120.