

VLIV VÝCHOZÍCH SUROVIN NA BAREVNÉ VLASTNOSTI PIGMENTU $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_3$

Jana, LUXOVÁ, Petra ŠULCOVÁ

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

Úvod

Směsné oxidy kovů s chemickým složením AMO_3 patří k perovskitovým oxidickým sloučeninám, kde A představuje velký kation, zatímco M je substituován malým kationtem. Perovskity s kyslíkem mají stechiometrii se strukturou, která se skládá z trojrozměrné nosné konstrukce sdílené rohy oktaedru MO_6 . V ideální perovskitové struktuře se A kation nachází na dodekahedrálním místě obklopeném 12 ionty kyslíku [1]. Bude-li M ve struktuře perovskitu obsazen Fe^{3+} kationty, nazývají se tyto sloučeniny ferity, resp. orthoferity.

Orthoferity s obecným vzorcem RFeO_3 , kde R-prvky jsou vzácné zeminy nebo yttrium, tvoří zvláštní podskupinu perovskitů a jsou zkoumány z mnoha hledisek. Jsou testovány například jako materiály se slabým feromagnetickým uspořádáním [2], polovodiče pro detekci alkoholu [3,4] nebo materiály vhodné pro zpracování tenkých vrstev [5-8].

Četné studie věnující se feritům, se zabývají možnostmi přípravy jejich čistých fází. Jedním z nejvíce zkoumaných multiferoických materiálů je BiFeO_3 a důvody komplikací přípravy jednofázového produktu během syntézy BiFeO_3 nebyly dosud zcela pochopeny. Autoři prací [9,10] tento problém vysvětlili termodynamickou příčinou spojenou se zvláštními rysy BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Podle nich je nejen důvodem prakticky stejná velikost Gibbsovy energie při tvorbě BiFeO_3 i směsi $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, ale také strukturální rozdíly mezi výchozí kompozicí a reakčním produktem (BiFeO_3) komplikují nukleační proces.

Na základě termodynamických výpočtů bylo prokázáno, že syntéza jednofázového BiFeO_3 by neměla být prováděna při teplotě vyšší než je fázový přechod $\alpha \rightarrow \beta$ Bi_2O_3 (cca 727 °C), protože vysoká entropie neuspořádaného β - Bi_2O_3 prudce snižuje absolutní hodnotu Gibbsovy energie tvorby BiFeO_3 [11]. Avšak termodynamická analýza oblasti stability BiFeO_3 ukázala, že příznivá teplota syntézy je nižší než 447 °C nebo vyšší než 767 °C [12]. To je v souladu se závěrem autorů práce, kteří se zabývali existencí oblasti tepelné nestability BiFeO_3 [9].

Mnoho autorů se zabývá způsobem syntézy BiFeO_3 . Může být připraven například společným srážením z roztoku a následným žíháním [13], sol-gel procesem [14] či hydrotermálním způsobem [15], spalováním glycin-nitrátů Bi^{3+} a Fe^{3+} [16] nebo vysokoteplotními metodami spojenými s mechanickou aktivací [17]. Bez ohledu na způsob přípravy orthoferitu bismutu, je jeho proces tvorby komplikován zejména vysokou těkavostí oxidu bismutitého během vysokoteplotní syntézy díky defektnosti způsobené změnou oxidačního stavu železa a bismutu [16].

V rámci této práce byly testovány prášky odpovídající chemickému složení $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_3$ jako anorganické pigmenty, tj. byly podrobeny stanovení termické stability, velikosti částic a identifikaci fázového složení. Orthoferity byly

syntetizovány klasickou keramickou metodou, tj. za použití reakcí v pevné fázi pomocí kalcinace výchozích iniciačních směsí. Úkolem bylo posoudit vliv výchozí železité suroviny na výsledné barevné vlastnosti, které byly studovány pro práškové pigmenty a po jejich aplikaci do různých pojivových prostředí.

Experimentální část

V rámci této práce byly připraveny orthoferitové pigmenty charakterizované chemickým složením $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_3$. Pro přípravu byly použity komerčně dostupné prášky, a to Fe_2O_3 a FeOOH (Precheza, a.s., Přerov, čistota 99,6 % a 86,6 %), Bi_2O_3 (Lachema Pliva, a.s., Brno, čistota 99,8 %) a Pr_6O_{11} (dovozce – ML chemika, Troubsko, čistota 99 %). Homogenizace výchozích surovin v odpovídajícím stechiometrickém složení byla uskutečněna v hmoždířovém mlýnku Pulverisette 2 (Fritsch, SRN) po dobu 25 minut. Kalcinace homogenizovaných směsí byla uskutečněna v korundových kelímcích při teplotách 1000 a 1100 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min.

Termická stabilita byla studována pomocí žárového mikroskopu s automatickým záznamem obrazu EM 201-12 (Hesse-Instruments, SRN), pracujícím na principu sledování dilatometrického chování prášků během jejich zahřívání. Studované ferity 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.

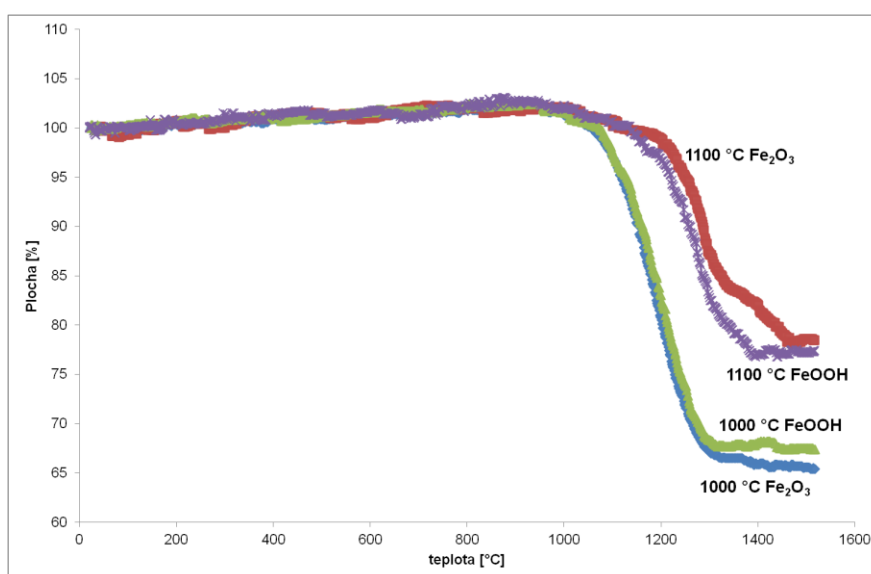
Velikost částic byla studována pomocí přístroje Mastersizer 2000/MU (Malvern Instr., VB), který umožňuje hodnocení na základě Fraunhoferova ohybu nebo Mieho teorie. V tomto případě bylo hodnocení prováděno na základě Fraunhoferova ohybu. Vhodnou charakteristikou popisující míru šířky distribuční křivky je hodnota SPAN, kterou je možné vypočítat ze vztahu $\text{SPAN}=(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ [18].

Složení studovaných pigmentů bylo ověřeno difrakční rentgenovou analýzou, tj. difraktometrem Miniflex (Rigaku, Japonsko). Identifikace fází byla uskutečněna s využitím programu, který používá vyhledávání shody pomocí databáze ICDD-PDF2.

Barevné vlastnosti byly sledovány u práškových pigmentů a po dispergaci různých pojivových prostředí, a to jednak do organické matrice, kam byly pigmenty aplikovány v plném tónu a ředěném tónu 1/1 s TiO_2 . Ale také do komerčních glazur G 02816 a G 07016, kam byly pigmenty dávkovány v 7 hm. %. Barevné vlastnosti byly stanoveny pomocí spektrofotometru ColourQuest XE (HunterLab, USA). Barva byla hodnocena v barevném prostoru $\text{CIE}^*a^*b^*$. Pro lepší zhodnocení barevných vlastností byly vypočítány další charakteristické veličiny, pomocí nichž lze vyhodnotit barevnost dané látky. Jedná se o sytost barvy S ($S=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$), celkovou barevnou diferenci ΔE^*_{CIE} ($\Delta E^*_{\text{CIE}}=((\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2)^{1/2}$, kde (ΔL^*) jsou rozdíly v jasové složce a (Δa^*) , (Δb^*) v barevných souřadnicích mezi standardem (PrFeO_3 připraveným ze stejných surovin za stejných podmínek) a studovaným vzorkem. Mezi další charakteristiky patří i barevný odstín H° ($H^\circ=\arctg(b^*/a^*)$). Důležité regiony barevných odstínů, kterých se týkají pigmenty s obsahem chromu, jsou 70-35° (oranž) a 35-350° (červeň) [18].

Výsledky a diskuze

Jelikož sloučenina typu $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_3$ byla studována jako anorganický pigment, bylo nutné zjistit pro aplikaci do keramických glazur jejich termickou stabilitu. Na obrázku 1 jsou znázorněny změny plochy tablet feritů v závislosti na rostoucí teplotě ohřevu a je patrné, že použití vhodné suroviny pro přípravu orthoferitu má vliv na jeho výslednou termickou stabilitu. Nejvyšší termická stálost byla zjištěna u vzorku, který byl připraven z Fe_2O_3 a kalcinován při 1100 °C. Teplota smršťování byla zjištěna při 995 °C. Vzorek připravený při stejné teplotě, avšak z FeOOH má teplotu smršťování posunutou k nižším hodnotám – 970 °C. Nižší termická stabilita vzorku připraveného z FeOOH kalcinací při 1000 °C oproti porovnávanému z Fe_2O_3 (teplota slinování nebyla detekována) byla prokázána i zjištěním teploty slinování při 1381 °C. Teplota smršťování byla pro tyto vzorky stanovena při 980 °C/ Fe_2O_3 a 960 °C/ FeOOH . Na základě výsledků termické stability bylo zjištěno, že pro použití pigmentů jako keramických pigmentů jsou v tomto případě vhodné glazury s teplotou glazování do 1000 °C.



Obr. 1.: Vliv výchozích surovin na termickou stabilitu vzorku $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_3$

Hlavním úkolem tohoto příspěvku bylo posoudit vliv suroviny na barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_3$. Zjištěné barevné charakteristiky uvedené pro prášek a aplikaci do organického pojiva v tónu plném shrnuté v tabulce 1 poukazují na lepší výsledky pro pigment připravený z oxidu železitého. Prášky, u nichž byl jako surovina použit FeOOH , byly tmavší (nižší hodnota L^*) a také barevné souřadnice a^* a b^* , se kterými souvisí hodnota sytosti S , byly oproti porovnávanému prášku z Fe_2O_3 posunuty k nižším hodnotám. Proto jsou hodnoty sytosti prášků z FeOOH výrazně nižší. Pigmenty lze charakterizovat dobrou aplikovatelností do akrylátové vodouředitelné matrice a výbornou kryvostí. Po dispergaci a vytvoření tenké vrstvy nátěru na bílý neabsorbující papír došlo k posunu obou barevných souřadnic k vyšším hodnotám, což se projevilo zvýšením velikosti charakteristiky sytosti oproti práškům. Obecně lze pigment $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_3$ připravený z obou posuzovaných surovin podle hodnot barevného odstínu H° popsat čistými oranžovými odstíny. Avšak pro aplikaci do organického pojiva je patrné, že zvýšením kalcinační teploty o 100 °C došlo k posunu H° směrem do oblasti červeně oranžové. Dle hodnot celkové barevné difference

ΔE^*_{CIE} , kde jsou porovnávány jednotlivé vzorky se standardem bez přídavku prvku Bi ($PrFeO_3$) připraveným stejným postupem, větší rozdíly byly stanoveny pro surovinu Fe_2O_3 a všechny patří do oblastí velkých barevných diferencí.

Tab. 1: Vliv výchozích surovin na barevné charakteristiky pigmentu $Bi_{0,1}Pr_{0,9}FeO_3$

bar. char.	Prášek				Organická matrice – plný tón			
	Fe_2O_3		FeOOH		Fe_2O_3		FeOOH	
	1000°C	1100°C	1000°C	1100°C	1000°C	1100°C	1000°C	1100°C
L*	54,61	52,11	44,93	49,29	46,94	42,32	41,62	36,77
S	31,49	24,51	21,64	18,90	38,30	29,75	28,80	20,59
H° [°]	53,33	54,40	52,97	54,92	53,73	46,43	51,57	48,07
ΔE^*_{CIE}	4,59	4,98	2,25	1,83	4,14	6,82	1,01	4,69

Velmi důležitým parametrem při aplikaci keramických pigmentů je znalost jejich velikosti částic. Proto i v tomto příspěvku byla věnována pozornost vlivu použité železité suroviny na výslednou velikost částic. Stanovené hodnoty velikosti částic včetně hodnot SPANU jsou uvedeny v tabulce 2. Při porovnání hodnot obou porovnávaných vzorků je zřejmé, že při použití FeOOH byl připraven pigment s vyšší hodnotou d_{50} . Toto zjištění se nezměnilo ani po kalcinaci na 1100 °C. Hodnoty SPAN pro 1000 °C ukazují pro oba porovnávané vzorky na poněkud širokou distribuční křivku, která se zvýšením kalcinační teploty zmenšila až skoro dvojnásobně. To znamená, že prášky připravené při 1100 °C vykazovaly lepší distribuci než jejich protějšky připravené při 1000 °C. Podmínku aplikovatelnosti do organického pojiva, pro které je doporučena d_{50} okolo 2 μm splňují všechny posuzované vzorky. Pro použití do keramické glazury je potřebná průměrná velikost mezi 5 až 15 μm [19] a i z tohoto hlediska jsou pigmenty vhodné pro aplikaci.

Tab. 2: Vliv výchozích surovin na velikost částic pigmentu $Bi_{0,1}Pr_{0,9}FeO_3$

Teplota kalcinace [°C]	Fe_2O_3				FeOOH			
	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	SPAN	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	SPAN
1000	0,57	1,69	27,84	16,14	0,71	2,34	37,06	15,53
1100	0,52	2,41	20,64	8,35	0,49	2,65	26,42	9,79

Tab. 3: Vliv výchozích surovin na fázové složení pigmentu $Bi_{0,1}Pr_{0,9}FeO_3$

Teplota kalcinace	Surovina - Fe_2O_3	Surovina - FeOOH
1000 °C	PrFeO ₃ , ICDD: 01-074-1472 BiFeO ₃ , ICDD: 01-078-2600 Bi ₂ O ₃ , ICDD: 00-059-0331 Fe ₂ O ₃ , ICDD: 01-080-5406	PrFeO ₃ , ICDD: 01-074-1472 BiFeO ₃ , ICDD: 01-078-2600 Bi ₂ O ₃ , ICDD: 00-059-0331 Fe ₂ O ₃ , ICDD: 01-089-8103
1100 °C	PrFeO ₃ , ICDD: 01-074-1472 BiFeO ₃ , ICDD: 01-078-2600 Bi ₂ O ₃ , ICDD: 00-059-0331	PrFeO ₃ , ICDD: 01-074-1472 BiFeO ₃ , ICDD: 01-078-2600 Bi ₂ O ₃ , ICDD: 00-059-0331 Fe ₂ O ₃ , ICDD: 01-076-4579

Rentgenovou difrakční analýzou bylo studováno fázové složení prášků $Bi_{0,1}Pr_{0,9}FeO_3$ s ohledem na vliv surovin na výsledné složení orthoferitu. Nalezené fázové sloučeniny pro jednotlivé vzorky jsou shrnuty v tabulce 3. Bylo zjištěno, že

při syntéze $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_3$ dochází ke tvorbě pevných roztoků obou výchozích feritů – PrFeO_3 (ICDD: 01-074-1472) a BiFeO_3 (ICDD: 01-078-2600). Vedle těchto hlavních fází však byly nalezeny i vedlejší fáze, a to Bi_2O_3 (ICDD: 00-059-0331) a Fe_2O_3 , přičemž ICDD karty oxidu železitého jsou uvedeny v tabulce. Ve všech případech se jednalo o strukturu hematitu. Významné rozdíly mezi vzorky žíhanými při 1000 a 1100 °C nebyly nalezeny, jednofázová sloučenina připravena nebyla, avšak intenzity hlavních difrakčních čar vzorků s teplotou kalcinace 1100 °C byly vyšší. Při porovnání vlivu suroviny na strukturu feritu je možné konstatovat, že poněkud čistější, resp. sloučenina s obsahující méně vedlejších produktů byla připravena z oxidu železitého kalcinací při 1100 °C.

Na základě výsledků termické stability bylo zjištěno, že pro pigment $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_3$ jsou vhodné glazury s teplotou glazování do 1000 °C. Proto byly zvoleny olovnaté glazury G 02816 a G 07016 s teplotami glazování 880 °C, resp. 1000 °C. Byl studován vliv výchozí železité suroviny na barevné vlastnosti pigmentů dispergovaných ve výše uvedených glazurách, kam byly orthoferity dávkovány v hmotnostním poměru 7 %. Porovnávané pigmenty připravené ze dvou železitých surovin aplikované do obou použitých glazur vykazovaly podobný trend, a to ztrátu červeného a růst žlutého podílu barvy s rostoucí teplotou kalcinace. Barevný odstín vzorků H° se pohyboval v oblastech od oranžové do žlutě oranžové pro G 02816/1100 °C a od oranžové do červeně žluté pro G 07016/1100 °C. Hodnoty sytosti S obecně rostly s vyšší kalcinační teplotou a vyšší hodnoty byly zaznamenány pro glazuru G 07016. Vliv výchozí suroviny na sytost pigmentů po aplikaci do glazury je nevýznamný. Avšak dle hodnot barevných charakteristik uvedených v tabulce 4 byly příznivější výsledky zjištěny pro surovinu Fe_2O_3 .

Tab. 4: Vliv výchozích surovin na barevné charakteristiky pigmentu $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_3$ aplikovaného do keramických glazur

bar. char.	G 02816				G 07016			
	Fe_2O_3		FeOOH		Fe_2O_3		FeOOH	
	1000°C	1100°C	1000°C	1100°C	1000°C	1100°C	1000°C	1100°C
L^*	47,09	52,98	42,27	49,81	51,23	56,56	51,17	57,99
S	27,92	27,02	22,14	26,33	34,45	36,40	34,01	38,04
$H^\circ [^\circ]$	53,90	64,27	49,27	62,54	58,46	72,08	58,92	72,45
ΔE^*_{CIE}	4,47	14,11	4,61	7,32	2,19	3,89	2,12	11,60

Závěr

V rámci této práce byly diskutovány výsledky zkoumání pigmentu $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_3$, který byl připraven ze dvou železitých surovin (Fe_2O_3 a FeOOH) a při dvou kalcinačních teplotách (1000 a 1100 °C). Žárový mikroskop prokázal, že pro tyto sloučeniny je vhodné použít keramické glazury s teplotou glazování do 1000 °C. Nejvyšší termická stabilita byla stanovena pro vzorek připravený při 1100 °C z Fe_2O_3 . Rentgenovou difrakční analýzou bylo identifikováno fázové složení. Bohužel pomocí reakcí v pevné fázi nebyla připravena jednofázová sloučenina příslušného orthoferitu a bylo zjištěno, že dochází ke tvorbě pevných roztoků feritu bismutu a železa. Vedle hlavních difrakčních čar zmíněných feritů byly identifikovány difrakční linie oxidu bismutitého a železitého. Nejlepší vzorek obsahující pouze tři sloučeniny (BiFeO_3 , PrFeO_3 a Bi_2O_3) byl připraven při 1100 °C za použití Fe_2O_3 . Hodnota d_{50} všech orthoferitů se pohybovala okolo 2,5 μm a dle

této charakteristiky jsou pigmenty aplikovatelné do organických pojiv. Prášky a nátěry v organickém pojivu se podle H° pohybovaly v odstínech oranžové barvy a dispergovatelnost i kryvost pigmentů byla velmi dobrá. Pigmenty aplikované do keramických glazur byly oranžové až žlutě oranžové (G 02816) a oranžové až červeně žluté (G 07016) v závislosti na kalcinační teplotě. Při zhodnocení všech uvedených výsledků, příznivější hodnoty všech charakteristik byly zaznamenány pro surovinu Fe₂O₃ a teplotu kalcinace 1100 °C.

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

LITERATURA

- [1] Mizoguchi H., Woodward P.M., Byeon S.H. Parise J.B.: J. Am. Ceram. Soc. 126 (2004) 3175.
- [2] Kuzmenko A.P., Abakumov M.B., Dobromyslov M.B.: J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 1262.
- [3] Arakawa T., Kurachi H., Shiokawa J.: J. Mater. Sci. 20 (1985) 1262.
- [4] Mitsuoka M., Otofujii A., Arakawa T.: Sens. Actuators B 205 (1992) 205.
- [5] Schmol D.S., Keller N., Guyot M., Krishnan R., Tessier M.: J. Appl. Phys 86 (1999) 5712.
- [6] Schmol D.S., Keller N., Guyot M., Krishnan R., Tessier M.: J. Magn. Magn. Mater. 195 (1999) 291.
- [7] Krishnan R., Lisfi A., Guyot M., Cagan V.: J. Magn. Magn. Mater. 147 (1995) L221.
- [8] Rajendran M., Ghanashyam K.M., Bhattacharya A.K.: Thin Solid Films 385 (2001) 230.
- [9] Valant M., Axelsson A.-K., Alford N.: Chem. Mater. 19 (2007) 5431.
- [10] Phapale S., Mishra R., Das D.: J. Nuclear Mater. 373 (2008) 137.
- [11] Mikhailov A.V., Kaul A.R., Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S., Kolosov E.N.: Russ. J. Phys. Chem. (A) 85 (2011) 26.
- [12] Rojac T., Bencan A., Malic B., Tutuncu G., Jones J.L., Daniels J.E., Damjanovic D.: J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 1993.
- [13] Lomanova N.A., Gusarov V.V.: Russ. J. Gen. Chem. 83 (2013) 2251.
- [14] Xu J.-H., Ke H., Jia D.-Ch., Wang W., Zhou Y.: J. Alloys Compd. 472 (2009) 473.
- [15] Di L.J., Yang H., Xian T., Li R.S., Feng Y.C., Feng W.J.: Ceram. Inter. 40 (2014) 4575.
- [16] Lomanova N.A., Tompovich M.V., Sokolov V.V., Gusarov V.V.: Russ. J. Gen. Chem. 86 (2016) 2256.
- [17] Egorysheva A.V., Volodin V.D., Ellert O.G., Efimov N.N., Skorikov V.M., Baranchikov A.E., Novotortsev V.M.: Inorg. Mater. 49 (2013) 303.
- [18] Šulcová P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení, Pardubice 2008.
- [19] Swiler D. R.: Pigments, Inorganic, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th ed., Wiley and Sons, Inc., New York 2005.