

# VLIV OBSAHU $\text{Sn}^{4+}$ NA BAREVNÉ VLASTNOSTI PIGMENTŮ TYPU $\text{YFeO}_3$

Aneta BURKOVIČOVÁ, Žaneta DOHNALOVÁ, Petra ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko - technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2, ČR,  
E-mail: Aneta.Burkovicova@student.upce.cz*

## Úvod

$\text{YFeO}_3$  patří do skupiny orthoferitů vzácných zemin, často je však také řazen mezi perovskity díky  $\text{ABO}_3$  struktuře. Tyto materiály mají vynikající magnetické a optické vlastnosti a často jsou využívány také jako katalyzátory a povrchově aktivní látky [1].  $\text{YFeO}_3$  krystalizuje nejčastěji v orthorombické krystalové mřížce, ale v závislosti na podmínkách syntézy může mít i hexagonální mřížku ( $\text{YAIO}_3$ -typ). Výzkumy ukázaly, že  $\text{YFeO}_3$  není termicky stabilní a při vysokoteplotní syntéze těchto sloučenin dochází v malé míře ke vzniku stabilnějších látek, nejčastěji  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  nebo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [2]. Pro přípravu těchto sloučenin se proto stále častěji využívají energeticky méně náročné způsoby syntézy jako například sol-gel, hydrotermální metody nebo příprava pomocí mikrovlnných technik [3]. V posledních letech je rovněž zkoumána možnost využití tohoto druhu sloučenin jako anorganické pigmenty, jejichž barva závisí na druhu použitého chromoforu [4].

Cílem výzkumu bylo připravit a zhodnotit vliv narůstajícího množství  $\text{Sn}^{4+}$  na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{YFeO}_{3\pm\delta}$ . V systému bylo postupně nahrazováno 10, 30 a 50 molárních procent  $\text{Fe}^{3+}$  za  $\text{Sn}^{4+}$ . Nábojová nerovnováha byla vyrovnána přidáním odpovídajícího množství  $\text{Mg}^{2+}$ . Pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému v plném a ředěném tónu. Rovněž bylo zkoumáno, jaký vliv má náhrada kationtů na distribuci velikosti částic a fázové složení.

## Experimentální část

Pigmenty typu  $\text{YFe}_x(\text{SnMg})_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$ , kde  $x = 1; 0,9; 0,7$  a  $0,5$  byly připraveny mechanickou aktivací v kapalném médiu, které tvořila destilovaná voda a ethanol v poměru 1:1. Vzorky byly připraveny z výchozích látek  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99,99%, Alfa Aesar, SRN),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99%, Precheza a.s., ČR),  $\text{SnO}_2$  (99%, Sigma Aldrich, s.r.o.; ČR) a  $\text{MgCO}_3$  (98%, Sigma-Aldrich s.r.o. ČR). Výchozí suroviny byly po navážení smíseny 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  $700\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 6 hodin. Po vychladnutí byl meziprodukt homogenizován v třecí misce a vypálen v druhém kroku při teplotách 900, 1000, 1100, 1200 a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  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  $\text{TiO}_2$  – RG-15 (Precheza a.s., 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,  $H^\circ = 35-70^\circ$  pro oranžovou,  $H^\circ = 70-105^\circ$  pro žlutou,  $H^\circ = 105-195^\circ$  pro zelenou,  $H^\circ = 195-285^\circ$  pro modrou a  $H^\circ = 285-350^\circ$  pro fialovou barvu.

Fázové složení vybraných vzorků bylo zkoumáno rentgenovou difrakční analýzou pomocí přístroje MiniFlex 600 (Rigaku, Japonsko). Měření probíhalo v rozsahu  $10 - 80^\circ$  ( $2\theta$  geometrie) s rychlostí  $10^\circ/\text{min}$ . Jako zdroj rentgenového záření sloužila měděná katoda a vysokorychlostní detektor byl použit k zachycení měřeného signálu. K vyhodnocení výsledků byla použita databáze PDXL. Distribuce velikosti částic byla měřena přístrojem Mastersizer 2000 MU (Malvern Instruments, Ltd. VB). Analýza je založena na měření intenzity rozptýleného světla od částic dispergovaných v kapalném médiu. He-Ne laser (633 nm) a modrá dioda (466 nm) byly použity jako zdroj světla. Produkt byl před analýzou homogenizován pomocí ultrazvuku po dobu 120 s.

### Výsledky a diskuze

Hodnoty barevných souřadnic pigmentů typu  $YFe_x(SnMg)_{1-x}O_{3\pm\delta}$  naměřené po aplikaci do organického pojivového systému v plném a ředěném tónu jsou zaznamenány v tab. 1. Vzorky  $YFeO_3$  ( $x = 1$ ) jsou použity jako standard pro posouzení vlivu vzrůstajícího obsahu  $Sn^{4+}$  na barevné vlastnosti. S rostoucí teplotou výpalu dochází k postupnému úbytku červeného tónu z hodnoty 20 až na 12,5. Barevná souřadnice  $b^*$  (žlutý tón) roste až do teploty  $1100^\circ\text{C}$  ( $b^* = 24,4$ ). Po dalším zvýšení teploty však podíl žluté barvy prudce klesá až na hodnotu 10,3 ( $1300^\circ\text{C}$ ). Nejvyšší sytost  $S$  (29,8) byla vyhodnocena u vzorku vypáleného při teplotě  $1100^\circ\text{C}$ , který byl zároveň i nejsvětlejší. Barevný úhel  $H^\circ$  se pohybuje v rozmezí 31 – 55, tedy v oblasti červeně-oranžových odstínů.

Tab. 1: Barevné vlastnosti pigmentů typu  $YFe_x(SnMg)_{1-x}O_{3\pm\delta}$  aplikovaných do organického pojivového systému v plném a ředěném tónu.

x	T ( $^\circ\text{C}$ )	Plný tón					Ředěný tón				
		$L^*$	$a^*$	$b^*$	S	$H^\circ$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	S	$H^\circ$
1	900	38,51	20,00	12,37	23,52	31,74	54,06	17,47	7,85	19,15	24,20
	1000	41,66	17,11	18,10	24,91	46,61	59,79	12,56	10,81	16,57	40,72
	1100	43,19	17,08	24,40	29,78	55,01	66,10	10,28	14,21	17,54	54,12
	1200	38,64	17,25	19,63	26,13	48,69	66,01	9,20	7,33	11,76	38,55
	1300	34,52	12,53	10,32	16,23	39,48	71,45	5,77	4,30	7,20	36,69
0,9	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
0,7	900	40,73	22,09	16,50	27,57	36,76	58,78	19,12	14,65	24,09	37,46
	1000	46,44	17,52	25,93	31,29	55,95	65,35	12,43	22,33	25,56	60,90
	1100	48,83	16,58	32,06	36,09	62,65	68,05	11,20	25,41	27,77	66,21
	1200	47,34	15,77	31,53	35,25	63,43	69,05	9,16	19,08	21,16	64,36
	1300	46,44	18,93	31,90	37,09	59,31	72,71	9,65	15,90	18,60	58,75
0,5	900	44,94	21,17	19,64	28,88	42,85	65,74	14,96	16,75	22,46	48,23
	1000	51,93	15,62	30,64	34,39	62,99	71,37	9,23	24,61	26,28	69,44
	1100	49,38	12,64	31,50	33,94	68,14	70,52	8,26	23,52	24,93	70,65
	1200	49,24	11,95	30,71	32,95	68,74	69,86	6,32	20,91	21,84	73,18
	1300	49,56	13,99	33,05	35,89	67,06	72,80	6,51	19,24	20,31	71,31

Nahrazením 10 mol. %  $\text{Fe}^{3+}$  dochází k výraznému zvýšení obsahu červeného odstínu především u vzorků vypálených při nejvyšších teplotách. Rostoucí charakter má i žlutý odstín a to až na hodnotu 32 při teplotě 1200 °C. Nárůst barevných souřadnic  $a^*$  i  $b^*$  má za následek zvýšení sytosti a posun úhlu  $H^\circ$  více do žluté oblasti.

Dalším zvýšením obsahu  $\text{Sn}^{4+}$  na 30 mol. % již nebylo dosaženo nárůstu barevné souřadnice  $a^*$ . Červený odstín má střídavě klesající a rostoucí tendenci a jeho hodnoty se pohybují na úrovni standardu. Žlutý odstín má rostoucí charakter až do teploty 1100 °C, kdy  $b^* = 32$ . Nižší hodnoty červené souřadnice  $a^*$  zapříčinily zvýraznění žlutých odstínů, tomu také odpovídají vyšší úhly barevného tónu, které jsou v rozmezí 36 – 63,5°.

Zvýšení obsahu  $\text{Sn}^{4+}$  až na úroveň 50 mol. % nezpůsobilo další výrazný posun hodnot barevných souřadnic. Žlutý odstín dosahuje nejvyšší naměřené hodnoty při teplotě 1300 °C a jedná se o nejvyšší obsah žluté barvy u všech zkoumaných vzorků. Posun do žluté oblasti je u pigmentů s  $x = 0,5$  znatelný i při nižších teplotách. Nejvyšší úhel  $H^\circ$  (68,74) byl zaznamenán při 1200 °C a tento pigment je proto v barevném prostoru CIE  $L^*a^*b^*$  umístěn nejdále ve žluté oblasti.

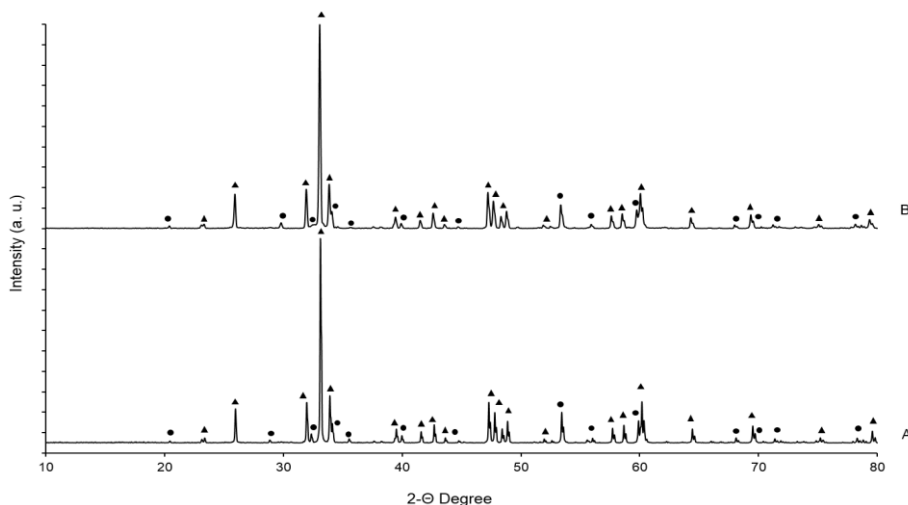
Po aplikaci do ředěného tónu došlo u všech vzorků kromě zvýšení jasu i k výraznému poklesu hodnot barevných souřadnic  $a^*$  i  $b^*$  a tím i k snížení sytosti připravených aplikací. Vzorky mají v ředěném tónu růžové, světle hnědé až žluté zbarvení, což je potvrzeno hodnotami úhlů odstínu  $H^\circ$  v rozsahu od 25° do 73°.

U připravených pigmentů byla rovněž změřena i distribuce velikosti částic. Výsledky této analýzy jsou znázorněny v tabulce 2. Všechny vzorky mají podobný trend stoupající velikosti částic s rostoucí teplotou výpalu. Střední velikost  $d_{50}$  se pohybuje v rozmezí 1,2 – 7,3  $\mu\text{m}$ , což je oblast, kdy je vhodné pigmenty aplikovat do keramických glazur. Pro aplikace do pojiv a plastů by velikost musela být snížena mletím pod hodnotu 2  $\mu\text{m}$ . Vysoké hodnoty u  $d_{90}$  jsou způsobeny malou smáčivostí vzorků a měření je tak ovlivněno vznikem vzduchových bublin na povrchu nesmáčivých částic.

Tab. 2: Distribuce velikosti částic pigmentů typu  $\text{YFe}_x(\text{SnMg})_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$ .

T (°C)	$\text{YFeO}_{3\pm\delta}$					$\text{YFe}_{0,9}(\text{SnMg})_{0,1}\text{O}_{3\pm\delta}$				
	900	1000	1100	1200	1300	900	1000	1100	1200	1300
$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,58	0,74	0,99	1,59	1,80	0,43	0,54	0,57	1,02	1,40
$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	1,75	2,67	3,58	4,55	5,92	1,31	1,79	2,45	3,43	3,99
$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	5,16	6,70	8,33	18,96	35,96	4,37	4,94	6,07	7,88	12,84
T (°C)	$\text{YFe}_{0,7}(\text{SnMg})_{0,3}\text{O}_{3\pm\delta}$					$\text{YFe}_{0,5}(\text{SnMg})_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$				
	900	1000	1100	1200	1300	900	1000	1100	1200	1300
$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,40	0,43	0,44	0,54	1,37	0,39	0,41	0,44	0,47	0,49
$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	1,21	1,39	1,72	2,51	4,00	1,23	1,26	1,59	1,99	7,37
$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	4,28	4,78	7,17	6,36	30,62	5,04	4,63	5,23	7,37	7,95

Standardní pigment  $\text{YFeO}_3$  a vzorek  $\text{YFe}_{0,9}(\text{SnMg})_{0,1}\text{O}_3$  vypálené při teplotě 1300 °C byly podrobeny rentgenové difrakční analýze (obr. 1). Bylo ověřeno, že v obou případech vzniká dvou fázový systém: produkt  $\text{YFeO}_3$  (PDF No. 00-039-1489)[5] a termicky stabilnější fáze  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (PDF No. 00-043-0507). Z difraktogramů je patrné, že dopovaný vzorek vykazuje nižší intenzitu vedlejší fáze než standard. Nahrazení 10 molárních procent  $\text{Fe}^{3+}$  tak vede k částečné stabilizaci pigmentu a k lepšímu proreagování vzorku.



Obr. 1: Difraktogramy vzorků  $YFeO_{3\pm\delta}$  (A) a  $YFe_{0,9}(SnMg)_{0,1}O_{3\pm\delta}$  (B) vypálených při teplotě 1300 °C ( $\blacktriangle YFeO_3$ ;  $\bullet Y_3Fe_5O_{12}$ ).

## Závěr

Mechanickou aktivací v kapalném médiu byly připraveny anorganické pigmenty  $YFe_x(SnMg)_{1-x}O_3$ , kde  $x = 1; 0,9; 0,7; 0,5$ . Práškové vzorky byly aplikovány do organického pojivového systému v plném a ředěném tónu a byly proměřeny jejich barevné vlastnosti, distribuce velikosti částic a u vybraných vzorků i fázové složení. Bylo zjištěno, že nahrazením 10 mol. %  $Fe^{3+}$  došlo k výraznému posunu barevných souřadnic ve žluté i červené oblasti a získané aplikace tak mají vyšší sytost. Při dalším zvyšování obsahu  $Sn^{4+}$  a  $Mg^{2+}$  již nedochází ke skokovému nárůstu hodnot barevných souřadnic. Žlutý odstín je nejvíce zřetelný u pigmentů s  $x = 0,5$ , kde úhel  $H^\circ$  dosahuje nejvyšších hodnot. Výsledná barva aplikací se pohybuje od červené přes hnědou do žluté. Střední velikost částic  $d_{50}$  se u vzorků pohybovala v rozmezí 1,2 – 7,3  $\mu m$ . Rentgenová difrakční analýza u vybraných vzorků potvrdila vznik produktu  $YFeO_3$  a malého množství vedlejší fáze  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Syntetizované pigmenty jsou svými vlastnostmi vhodné pro aplikace do keramických glazur, pro aplikace do org. pojiv je nutné nejdříve snížit velikost částic.

*Výzkum anorganických pigmentů je na pracovišti autorů podporován IGA Univerzity Pardubice (SGS\_2017\_007).*

## LITERATURA

- [1] Racu A.V., Ursu D.H., Kuliukova O.V., Logofatu C., Leca A., Miclau M.: Mater Lett 140 (2015) 107–110.
- [2] Zhang W., Fang C., Yin W., Zeng Y.: Mater Chem Phys 137 (2013) 877-883.
- [3] Stevens F., Cloots R., Poelman D., Vertuyen B., Henrist C.: Mater Lett 114 (2014) 136–139.
- [4] Han A., Ye M., Zhao M., Liao J., Wu T.: Dyes and Pigments 99 (2013) 527-530.
- [5] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre of Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA.