

BARVÍTKA S OBSAHEM LANTHANOIDŮ

Petra ŠULCOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, E-mail: Petra.Sulcova@upce.cz

ÚVOD

Prostředí, které nás obklopuje, je barevné především díky pigmentům. Oblast anorganických pigmentů je velice aktuální a zajímavá, především pak v posledních letech, kdy dochází k výrazné spotřebě pigmentů, k čemuž přispívá jejich stále širší použití např. pro vybarvování nátěrových hmot, plastů a výrazně i možnost použití v nových aplikacích ve stavebnictví (tj. betony, fasádní hmoty, zámková dlažba, barevné střešní krytiny), včetně i použití v keramice pokud to termická a chemická stabilita pigmentů dovolí. Použití pigmentů je tedy velmi široké a v tomto směru se také odvíjí výzkum našeho pracoviště.

V oblíbenosti barev svou roli hraje psychologie. Každá barva působí jinak a lidé tak podvědomě cítí potřebu hledat další pigmenty, aby mohli uspokojovat stále náročnější potřebu sebevyjádření a také poptávku uživatelů v případě výrobců pigmentů.

Postupně tedy byla zaváděna sériová výroba pigmentů, přičemž první byly zaznamenány již ve starém Egyptě. Největší rozvoj nastal od 18. století a rychlý rozvoj těchto výroben následoval. Přitom se jednalo o výrobu pigmentů všech barevných odstínů tak, aby mohly pokrýt široký barevný sortiment.

BARVÍTKA

Výzkum našeho pracoviště je dlouhodobě zaměřen na syntézu a testování tzv. keramických pigmentů, které se někdy označují také jako barvítka, a patří mezi speciální anorganické pigmenty. Jejich úkolem je, stejně jako v případě základních pigmentů, vybarvovat prostředí, ve kterých jsou dispergovány, avšak oproti základním pigmentům mají dvě speciální vlastnosti, a to je vysoká termická stabilita a chemická odolnost. Barvítka jsou využívány především pro vybarvování keramických glazur, které jsou nanášeny na povrch keramických výrobků, s cílem vytvořit ochranný skelný povlak, který je vybarven právě těmito pigmenty. Jejich použití se však neomezuje pouze pro keramické glazury, v posledních letech jsou tyto pigmenty s oblibou používány také pro vybarvování nátěrových hmot, plastů a stavebních hmot.

Podstatou keramických pigmentů je termicky stabilní struktura, která musí být stabilní i při teplotách nad 1000 °C, a musí při těchto teplotách odolávat silně agresivnímu prostředí roztavené glazury. Základními představiteli těchto hostitelských struktur jsou vysoce stabilní minerály, které jsou však ve své čisté podobě nebarevné a protože cílem je připravovat tyto pigmenty barevné, je do této nosné struktury včleňována chromoforová příměs, která je nositelem barevnosti. Chromoforem jsou většinou ionty s nezaplňenými d či f orbitaly [1].

Keramické pigmenty jsou výrobky v podobě jemných prášků s převážující střední velikostí částic v intervalu 5 až 15 μm, jestliže jsou používány pro vybarvování keramických glazur. Pokud mají být tyto pigmenty využity pro vybarvování organických pojiv, je třeba jejich zrnitost upravit mletím tak, aby střední velikost částic byla menší než 2 μm. Barvítka jsou chemicky a termicky stabilní sloučeniny, ve vodném prostředí nerozpustné a nerozpustné jsou také v organických rozpouštědlech a organických pojivových systémech.

Mezi nejpoužívanější barvítka pro aplikace do plastů či nátěrových hmot se řadí zejména spinelové pigmenty odvozené od přírodního minerálu spinelu $MgAl_2O_4$. Tato skupina pokrývá především různé odstíny modré, zelené, hnědé a černé barvy. Jejich výhodou je jejich vzájemná mísitelnost, která tak dovoluje získat velmi rozmanitou barevnou škálu těchto odstínů. Dále se velmi často používají také rutilové pigmenty odvozené od přírodního rutilu (TiO_2), kdy tato skupina poskytuje odstíny žluté (Ti-Sb-Ni), okrové až oranžové (např. Ti-Sb-Cr), hnědé (Ti-Sb-Mn) či černé (Ti-Sb-V).

PERSPEKTIVY VE VÝZKUMU BARVÍTEK

Důležitým faktorem v oblasti barvitek je také stále zmiňovaná problematika ekologické a hygienické nezávadnosti pigmentů. V tomto směru je třeba připomenout, že řada dosud používaných pigmentů tyto „problematické“ prvky obsahuje [1]. Mezi problémové (nežádoucí) prvky v těchto pigmentech je řazeno především olovo, dále chróm (6+), kadmium a antimon. Pro keramické pigmenty je velkým problémem především olovo, které spolu s antimonem tvoří žlutý pyrochlorový pigment $Pb_2Sb_2O_7$. Antimon je součástí také řady žlutých, okrových, hnědých a černých pigmentů odvozených od rutilu, které jsou využívány nejen pro keramiku a smalty, ale také pro vybarvování nátěrových hmot a plastů. Velkým otazníkem je chróm. Jako Cr^{6+} je dnes nepřijatelný. V případě Cr^{3+} je problémem možnost jeho oxidace na Cr^{6+} v malé míře při vysokoteplotních reakcích Cr_2O_3 a možnost jeho vyluhování z kalcinátů. Úplné vynechání sloučenin chrómu (tj. včetně trojmocného) by tedy znamenalo výrazné zúžení sortimentu keramických pigmentů, a to především o řadu odstínů zelených a také o jediný fialový odstín kassiteritové violeť (SnO_2-Cr).

Tato skutečnost se odráží také ve výzkumu anorganických pigmentů, kdy se zejména v posledním desetiletí začaly objevovat takové pigmenty, jejichž podstatou jsou sloučeniny, které byly v dřívější době cenově nepřijatelné. Jedná se především o sloučeniny s obsahem prvků vzácných zemin. Stále aktuální je také snaha připravit vysokoteplotní pigment s červeným odstínem, který by vedl k rozšíření barevné palety pigmentů a stále více se ukazuje, že jednou z možností by mohlo být využití právě prvků vzácných zemin.

BARVÍTKA S LANTHANOIDY

Mezi první barvítka, která se mohou pyšnit lanthanoidy ve funkci chromoforu, patří zirkonové pigmenty, které jsou charakterizovány vysokou termickou stabilitou a chemickou odolností a jsou odvozeny od minerálu zirkonu. Existence nejvýznamnějších zirkonových pigmentů se datuje do roku 1948, resp. 1950, kdy byly syntetizovány pigmenty poruchového typu. Prvním byl pigment s příměsí iontů vanadu, který poskytuje modré odstíny. Poté následoval pigment, který už v hostitelské mřížce $ZrSiO_4$ obsahoval ionty praseodymu způsobující vznik intenzivní žluté barvy. Tento pigment je v mezinárodní klasifikaci DCMA uveden pod číselným označením 14-43-4 [2]. Mezi další ionty lanthanoidů, které jsou schopné vytvářet "barvící" poruchy, lze zařadit např. La, který poskytuje také žlutý odstín [3-5] a lze použít také vzájemnou kombinaci Pr a Ce, kdy výsledný odstín je také žlutý (banánový).

Tento typ pigmentu se tedy řadí mezi první, které obsahují lanthanoidy, ovšem výzkum posledního desetiletí jasně ukazuje, že takovéto sloučeniny jsou objektem zájmu všech pracovišť, které se výzkumem anorganických pigmentů zabývají. Přitom se může jednat o pigmenty, jejichž podstatou jsou buď zcela sloučeniny lanthanoidů, ať již oxidické (CeO_2) nebo sulfidické (Ce_2S_3) či sloučeniny, které jsou tvořeny hostitelskou krystalovou strukturou bez přítomnosti

lanthanoidů (ZrO_2 , Al_2O_3), v níž ovšem ionty lanthanoidů plní např. funkci chromoforů. Přitom lze předpokládat, že cenová úroveň těchto případných produktů bude zcela vyvážena jejich ekologickou nezávadností a samozřejmě také zachováním nebo i rozšířením barevné palety pigmentů s dostatečnou termickou stabilitou.

Do první skupiny perspektivních pigmentů, tj. pigmentů, jejichž podstatou jsou zcela sloučeniny lanthanoidů lze zařadit fluoritový typ pigmentu, jehož hostitelskou mřížkou je CeO_2 , do kterého jsou včleňovány ionty praseodymu, které vystupují na místě chromoforu. Jedná se o sloučeniny typu $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, jejichž odstín se podle obsahu Pr pohybuje od růžově oranžového, přes červeně hnědý až po hnědý [6].

Podstatou tohoto pigmentu s netradiční nosnou strukturou jsou krystaly fluoritové mřížky, které jsou tvořeny pevným roztokem oxidů ceru a praseodymu $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, který vzniká při vysokoteplotní kalcinaci reakčních směsí sestávajících z CeO_2 a Pr_6O_{11} , kdy se oxid praseodymu rozpouští v CeO_2 .

Ze získaných výsledků vyplynulo, že pro dosažení sytých odstínů lze použít teplotu výpalu 1300, resp. 1350 °C, a pro dosažení sytého odstínu růžově oranžové barvy pigmentu v keramické glazuře postačuje obsah 10 mol. % Pr, tedy pigment popsaný vzorcem $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$ ($L^*=60.23$, $S=33.47$, $H^\circ=46.38$), jehož částice jsou charakterizovány hodnotou $d_{50}=12.87 \mu m$. Dále bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem praseodymu dochází k posunu od růžově oranžové barvy k barvě červenohnědé, neboť zvyšující se obsah praseodymu způsobuje nárůst hnědého odstínu v konečné barvě pigmentu [7]. Z výsledků rentgenové difrakční analýzy sloučenin typu $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x=0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ a 0.9) kalcinovaných při teplotě 1300 °C bylo prokázáno, že připravené vzorky až do obsahu $x=0.6$ jsou jednofázové, neboť obdržené difraktogramy vykazovaly pouze linie odpovídající kubické mřížce CeO_2 . Při vyšším obsahu Pr jsou již vzorky dvoufázové, neboť vedle linií příslušejících CeO_2 , byly identifikovány také difrakční linie odpovídající volnému PrO_2 . Z hlediska barevných vlastností těchto pigmentů v glazuře se přítomnost volného PrO_2 projevuje výraznou změnou barvy, a to ze sytých hnědých červených ($x=0.6$) ve světlou hnědě žlutou ($x=0.7$ a 0.8) až světlou žlutě hnědou ($x=0.9$).

Byla ověřována také možnost přidavku dalších lanthanoidů, tj. příprava sloučenin tvořených systémem $Ce_{1-(x+y)}Pr_xLn_yO_{2-y/2}$ ($Ln=La, Nd, Sm, Gd, Tb, Y, Eu, Er$), kde $x=0.05, y=0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75$ a 0.85 , a pro teplotu syntézy 1350 °C [8]. Studium barevných vlastností sloučenin typu $Ce_{0.95-y}Pr_{0.05}Ln_yO_{2-y/2}$ po jejich aplikaci do středně teplotní glazury bylo prokázáno, že obsahem jednotlivých lanthanoidů lze výrazně měnit barevný odstín pigmentů, a to od růžově oranžového, přes oranžový, žlutě oranžový až žlutý, přičemž nejvýraznější oranžový odstín v glazuře poskytuje terbium ($y=0.45$). V případě vzorků systémů $Ce_{0.95-y}Pr_{0.05}Ln_yO_{2-y/2}$, kde $Ln=La, Nd, Sm, Y, Gd$ a Tb , bylo zjištěno, že oblast tvorby tuhého roztoku všech tří oxidů, tedy CeO_2 , PrO_2 a Ln_2O_3 při teplotě výpalu 1350 °C, závisí na druhu a také na obsahu jednotlivých lanthanoidů, přičemž ve všech případech, kdy již dochází ke vzniku dvou fází, tj. tuhého roztoku $Ce_{0.95-y}Pr_{0.05}Ln_yO_{2-y/2}$ a volného Ln_2O_3 , se tato skutečnost vždy projevuje výraznou změnou barevných vlastností např. změnou syté růžově oranžové barvy v barvu světle žlutou. Např. v případě lanthanu a samaria se tuhý roztok tvoří až do hodnoty $y=0.55$, u neodymu a gadolinia je to do $y=0.65$, v případě yttria pouze do $y=0.25$ a u terbia do $y=0.45$.

Vzhledem k tomu, že nejlépe se z barevnostního pohledu projevila přítomnost Tb, byla dále ověřována také možnost použít místo praseodymu do hostitelské mřížky CeO_2 přímo ionty terbia a jedná se tak o sloučeniny typu

$Ce_{1-x}Tb_xO_2$ ($x=0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ a 0.9), ovšem kalcinovaných při teplotách 1300 až 1600 °C [9]. U tohoto typu pigmentů byl opět sledován vliv rostoucího obsahu Tb na konečné vybarvení pigmentu a také vliv teploty výpalu. Bylo prokázáno, že nejlepší barevné vlastnosti poskytuje pigment s obsahem terbia $x=0.1$, který je pro nejvyšší teplotu výpalu a po aplikaci do keramické glazury charakterizován sytou oranžovou barvou ($L^*=50.92, S=37.85, H^\circ=46.28$), přičemž střední velikost částic $d_{50}=10.72$ μm . Vyšší obsah terbia pak podporuje vznik hnědě oranžových až hnědých odstínů. Také u tohoto typu pigmentu bylo ověřováno fázové složení a bylo prokázáno, že tuhý roztok $Ce_{1-x}Tb_xO_2$ se tvoří již při teplotě 1400 °C, při teplotě 1300 °C byla vedle tuhého roztoku identifikována druhá fáze volného Tb_2O_3 . Při teplotě výpalu 1600 °C se tuhý roztok obou oxidů tvoří v rozmezí $x=0.1$ a 0.2 , pro vyšší hodnoty x byly vzorky opět dvofázové, tj. doprovázené přítomností volného Tb_2O_3 . Dále byla studována také možnost přípravy sloučenin typu $Ce_{1-(x+y)}Tb_xLn_yO_{2-y/2}$ s cílem prozkoumat jejich barevné možnosti s ohledem na přítomnost dalších lanthanoidů. Ze všech použitých Ln (kromě Pr a Pm) byl pozitivní vliv na barevný odstín zaznamenán pouze v případě přídavku yttria, kdy se podařilo připravit pigment, který po aplikaci do glazury poskytoval také sytý oranžový odstín ($L^*=60.80, S=42.29, H^\circ=52.02$).

Druhou skupinu nových perspektivních pigmentů pak představují pigmenty, jejichž hostitelská mřížka sama o sobě neobsahuje žádný lanthanoid (např. ZrO_2, Al_2O_3), ale lanthanoidy jsou do této mřížky dopovány např. jako nositelé barevnosti, tj. chromofory.

Za zajímavé jak z hlediska barvy, tak i z hlediska hygienicko-ekologické bezproblémovosti lze označit sloučeniny, jejichž podstatou je Bi_2O_3 . Samotný Bi_2O_3 má nevýraznou žlutou barvu, která je velmi světlá, do jejíž krystalové mřížky lze zabudovat prvky vzácných zemin, čímž dochází k výrazné změně barevných vlastností. Jedná se o sloučeniny typu $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$, u kterých navíc přítomnost lanthanoidů ovlivňuje nejen barevný odstín, ale také přispívá k výraznému zvýšení termické stability těchto sloučenin. Přitom samotný Bi_2O_3 taje při teplotě cca 820 °C, ovšem dopování lanthanoidy posouvá tut o hodnotu nad 1000 °C a rozšiřuje tak oblast použití těchto sloučenin i pro keramické glazury. Teplota syntézy těchto pigmentů se pohybuje v rozmezí 700 až 850 °C a dopováním mřížky Bi_2O_3 ionty lanthanoidů lze získat intenzivní barvy, které poskytují tolik žádaný sortiment odstínů od světle žlutých, přes zlatožluté až po syté oranžové. Sytý oranžový odstín má pigment obsahující Er ($L^*=64.21, S=59.22, H^\circ=63.10$), Y ($L^*=66.48, S=58.71, H^\circ=68.04$) a Ho ($L^*=70.34, S=59.71, H^\circ=71.68$), přičemž optimální obsah Ln je v těchto případech $x=0.5$. Oranžové odstíny poskytují také pigmenty s Eu a Gd (pro $x>0.8$ žlutý odstín), Lu, Dy i Tb ovšem pouze pro $x=0.2$ (vyšší hodnoty x podporují vznik hnědého odstínu). Sytý žlutý odstín vykazují pigmenty s Ce či Sm (pro vyšší hodnoty x až oranžový odstín). Z hlediska barevnosti se jako nejméně zajímavé jeví sloučeniny s obsahem La, které jsou charakterizovány velmi světlou a málo sytou žlutou barvou a dále také s Nd, kdy pro $x=0.1$ až 0.3 vzniká žlutě zelený odstín a pro $x>0.4$ okrový odstín [10,11].

Podobné vlastnosti poskytují také sloučeniny, jejichž podstatou je opět Bi_2O_3 , který je opět dopován lanthanoidy ovšem v kombinaci s ionty Zr^{4+} , tj. sloučeniny typu $Bi_{2-x}Ln_{x/2}Zr_{3x/8}O_3$. Nejlepší barevné odstíny byly získány s obsahem Er a Y, přičemž teplota syntézy se u tohoto typu pigmentů pohybuje kolem 800 °C. Pigment s Er ($x=0.2$) je syté oranžové barvy ($L^*=56.78, S=55.56, H^\circ=70.70$) a pigment s Y oranžově žluté barvy ($L^*=64.14, S=53.37, H^\circ=75.78$). Termická stabilita těchto sloučenin se pohybuje kolem 950 °C [12].

Intenzivně studovanou skupinou jsou dále pyrochlorové sloučeniny, kdy jejich základním pigmentovým představitelem je pyrochlorová žlut' ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), která je v klasifikaci DCMA uváděna pod číselným označením 10-14-4. Svým složením se však v současné době řadí mezi problematické díky obsahu Pb a také Sb. Pyrochlorové sloučeniny s obecným vzorcem $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ jsou zajímavou skupinou produktů především z hlediska celé řady substitučních možností, které se mohou uplatňovat jak u kationů (A i B), tak i u anionů (X). Vhodnou substitucí lze získat celou řadu pestrých odstínů žlutých, oranžových až fialových. Při syntéze lze využívat také sloučeniny lanthanoidů, které spolu s oxidy SnO_2 či ZrO_2 velmi ochotně poskytují pyrochlorovou strukturu. Téměř na všech výzkumných pracovištích je těmto sloučeninám v posledním desetiletí věnována značná pozornost [13,14].

Výzkum byl soustředěn na studium možnosti přípravy pyrochlorových sloučenin typu $\text{Ln}_2\text{Zr}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Er}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Sm}, \text{Gd}$), kdy ve funkci chromoforu vystupují ionty V^{5+} [15]. Byla ověřována syntéza sloučenin typu $\text{Ln}_2\text{Zr}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$, kde $x=0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ a 0.5 . Příprava těchto sloučenin je založena na reakcích v pevné fázi při teplotách výpalu 1300 až 1500 °C. Bylo zjištěno, že barevný odstín produktů se v závislosti na obsahu V, daného Ln a teplotě výpalu posouvá od světlého růžového přes oranžový až po žlutý. Nejlepší syté odstíny byly získány při teplotě výpalu 1500 °C. Jako nejlepší z hlediska odstínu lze označit sloučeniny s Er, které jsou charakterizovány sytou oranžovou barvou, ostatní lanthanoidy v kombinaci s vanadem poskytují různé žluté odstíny.

Do skupiny studovaných pyrochlorů patří také sloučeniny typu $\text{Ln}_2\text{Sn}_x\text{V}_x\text{O}_7$, kde $\text{Ln}=\text{Er}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}$ a Dy , přičemž $x=0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ a 0.5 [16]. U těchto sloučenin byly ověřovány jejich barevné vlastnosti v závislosti jednak na použitém lanthanoidu, na obsahu V a také teplotě výpalu. Ze získaných výsledků vyplynulo, že přítomnost Ln se projevuje příznivě na barevných odstínech těchto sloučenin, neboť se podařilo připravit vzorky v široké škále žlutých, žlutě oranžových až sytých oranžových odstínů. U všech uvedených sloučenin byly ověřovány jejich aplikační možnosti pro vybarvování všech typů komerčně dostupných keramických glazur. Jako barevně nejzajímavější lze označit sloučeniny popsané vzorcem $\text{Ln}_2\text{Sn}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_7$, které byly charakterizovány nejsytějšími barevnými odstíny, a to většinou při teplotě výpalu 1400, resp. 1500 °C. Bylo také ověřeno, že za daných podmínek syntézy, tj. klasický suchý způsob (reakce v tuhé fázi), se podařilo tyto sloučeniny připravit vždy jako jednofázové.

Poslední skupinou pyrochlorů jsou sloučeniny obsahující titan [17]. Podstatou těchto sloučenin je v případě žlutých pigmentů pyrochlorová mřížka $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, která spolu s příměsí V^{5+} poskytuje intenzivní žlutý až žlutě oranžový odstín. V případě modrých až fialových pigmentů pak bylo využito stabilní mřížky $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, jež byla dopována ionty W^{6+} . Všechny pigmenty byly připravovány opět reakcemi v tuhé fázi, přičemž jako výchozí suroviny byly používány oxidy a teplota syntézy byla volena v intervalu 1200 až 1500 °C. V případě pyrochlorů typu $\text{Gd}_2\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ či $\text{Sm}_2\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ bylo prokázáno, že při teplotě 1250 °C dochází ke vzniku vícefázového systému, který se skládá z převážné části z fáze pyrochlorové, a dále z vanadičnanu a titaničitanu příslušného prvku vzácné zeminy. Zvýšením teploty kalcinace na 1300 °C přichází systém o jednu fázi ve formě titaničitanu a teprve zvýšení teploty na 1350 °C vede ke vzniku jednofázového systému. Dále bylo prováděno také stanovení stupně zreagování v závislosti na teplotě výpalu, které potvrdilo, že stupeň zreagování u pigmentů obsahujících samarium se při teplotě kalcinace 1400 °C pohybuje kolem 99 % a u pigmentů s gadolinem kolem 98 %. Pro získání sytých žlutých odstínů postačuje

teplota výpalu 1350 °C, další zvýšení teploty výpalu v kombinaci s vyšším obsahem vanadu ($x > 0.2$) podporuje vznik žlutě oranžových odstínů. V případě pyrochloru $\text{Nd}_2\text{Ti}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_7$ bylo prokázáno, že jednofázové vzorky obsahující pouze pyrochlorovou sloučeninu $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ byly připraveny kalcinací již při teplotě 1300 °C, přičemž stupeň zreagování se při této teplotě pohybuje kolem 99%.

ZÁVĚR

Doposud získané informace dokazují, že používání lanthanoidů v pigmentech se jeví jako nadějně, neboť tyto nově připravené sloučeniny jsou svým složením ekologicky přijatelné, mají odpovídající pigmentové vlastnosti a přitom jsou barevně zajímavé. Zároveň se také ukazuje, že získání sloučenin se žlutými a oranžovými odstíny je zatím stále snazší než příprava sloučenin s červenými či fialovými odstíny. Zde se jako možný směr jeví např. vhodná substituce anionů kyslíku většinou dusíkem např. v perovskitech, tj. sloučeniny typu CaTaO_2N či LaTaON_2 , které poskytují i syté červené barvy [18], ovšem jejich syntéza je komplikována nutností dlouhodobého výpalu (20 až 60 hodin) v atmosféře amoniaku. Navíc termická stabilita těchto sloučenin nedovoluje jejich použití pro glazurové aplikace. Sytou červenou barvou je dále charakterizován Ce_2S_3 , jehož syntéza probíhá při teplotách 700 až 1000 °C v atmosféře H_2S . Termická stabilita tohoto typu pigmentů na vzduchu však dosahuje nejvýše 400 °C [19].

Výzkum anorganických pigmentů je na pracovišti autorů podporován GAČR (projekt č. 104/08/0289) a MSM (záměr č. 0021627501).

LITERATURA

- [1] Trojan M., Šolc Z., Novotny M.: Pigments, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Technol., Vol. 19, J. Wiley and Sons Inc., New York (1996).
- [2] DCMA - Classification and Chemical Description of the Complex Inorganic Color Pigments, Complex Inorganic Color Pigments Committee DCMA, 1991.
- [3] Trojan M.: Dyes and Pigments, 9 (1988) 221.
- [4] Trojan M.: Dyes and Pigments, 9 (1988) 261.
- [5] Trojan M., Svobodová I.: Dyes and Pigments, 8 (1987) 129.
- [6] Tumanov S.O., Pavlova V.A.: Steklo i keramika, 2 (1974) 28.
- [7] Šulcová P., Trojan M., Šolc Z.: Dyes and Pigments, 37 (1998) 65.
- [8] Šulcová P., Trojan M.: Dyes and Pigments, 40 (1998) 87.
- [9] Šulcová P., Vitásková L.: Sci. Pap. University of Pardubice, Ser. A13 (2007) 121.
- [10] Šulcová P., Trojan M.: Ceramika/Ceramics, 96 (2006) 575.
- [11] Šulcová P., Proklešková E., Sci. Pap. Univ. Pardubice, A13 (2007) 105.
- [12] Šulcová P., Trojan M.: J. Thermal Anal. and Calorimetry, 91 (2008) 805.
- [13] Pavlov R.P., Carda J.B., Marzá V.B., Hohemberger J.M.: J. Am. Ceram. Soc., 85 (2002) 1197.
- [14] Marinova Y., Hohemberger J.M., Cordoncillo E., Escribano P., Carda J.B.: J. Eur. Ceram. Soc., 23 (2003) 213.
- [15] Vondrášek M.: Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2007.
- [16] Fukalová P.: Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2006.
- [17] Jarešová M.: Disertační práce, Univerzita Pardubice, 2005.
- [18] Jansen M., Letschert H.P.: Nature, 404 (2000) 980.
- [19] Berte J.: Cerium Pigments, High Performance Pigments, Wiley-VCH, 4 (2002) 27.