

# Nové speciální pigmenty pro 21. století

Šulcová P., Trojan M.

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, e-mail: petra.sulcova@upce.cz

## Abstrakt

Výzkum našeho pracoviště je zaměřen na speciální anorganické pigmenty, zejména na přípravu nových anorganických sloučenin, které by mohly nalézt uplatnění právě jako barevné světlostálé pigmenty, které mohou být využívány pro vybarvování keramických glazur. Možnosti syntézy těchto sloučenin jsou ověřovány v laboratorních podmínkách. U syntetizovaných pigmentů jsou pak hodnoceny jejich strukturní, fyzikálně-chemické a pigmentově-aplikační vlastnosti včetně jejich použití do běžně vyráběných komerčních glazur.

## 1. Historie pigmentů

Historie pigmentů souvisí s existencí samotného lidstva, neboť co člověk začal vnímat krásu barev, snažil se získávat látky, kterými by mohl ozdobit své tělo, obarvit oděv nebo třeba něco namalovat.

Počátky používání pigmentů sahají až do pravěku, což dokumentují jeskynní kresby z té doby. K tomuto účely byly používány (kromě např. zvířecí krve) už i pigmenty převážně anorganického původu, především hlínky a okry, které po jemném roztlučení a smíšení s tukem, sloužily jako první jednoduché malířské barvy. Červeným a žlutým okrem jsou vymalována těla mamutů a bizonů, koní a jelenů na stěnách prehistorických jeskyní. Například bizon z jeskyně Altamira, který byl namalován před více než patnácti tisíci lety, má tělo vyplněné rozetřenou žlutí a okrem, obrys zvířete je proveden manganovou černí (burel).

Hlínky se vyskytují v přírodě žluté, hnědé, červené, černé a také bílé i zelené. Nejznámější jsou hlínky, kterým barvu dodávají příměsí železných rud. Kde se hlínky těží, lze poznat často už z jejich názvu. Například proslulá siena, která pálením mění barvu ze žluté v ohnivě červenou, pochází z blízkosti italského města Sieny. Mezi hlínky patří také okry, které se nacházejí v nejrůznějších tónech od nejsvětější žlutě přes různé červeně až k nejhlubší červenofialové a sytě hnědé. Jsou to nejstálejší a nejspolehlivější malířské materiály vůbec. Žluté okry obsahují oxid-hydroxid železitý, červené oxid železitý. Pálením žluté okry červenají. Umbra obsahuje kromě oxidu železitého také oxid mangančitý, který jí dává teplou hnědou barvu [1].

Vedle těchto zemitých pigmentů se k barvení různých materiálů používaly také pigmenty organické. Tyto pigmenty vznikají přirozenou přeměnou rostlinných nebo živočišných látek. Dnes se ale nejčastěji vyrábějí uměle. Přírodní organická barviva jsou obvykle méně stálá. Mezi nejznámější a nejpoužívanější ústrojné pigmenty patřil sytě červený karmín, který se vyráběl z košenily (červce) cizopasíciho na mexických kaktusech. Sépie, nahnědlé barvivo (používané v akvarelové technice), se získávalo z vaku mořského měkkýše z rodu hlavonožců. Žlutá, málo stálá gumiguta, se vyráběla z rozemleté zaschlé šťávy stromu „Garcinia morela“, červenohnědá dračí krev z pryskyřice indických palem „Calamus draco“ či „Calamus verus“ aj. Hnědá barva, bistr,

se připravovala ze sazí vzniklých spalováním bukového dřeva. Organického původu jsou také mnohé černé pigmenty, například čern slonovinová, která se původně vyráběla z bělostné slonoviny jejím pálením. Dodnes se tímto způsobem získává řada černí z kostí (kostní černě). Oblíbeným modrým barvivem bylo indigo, které se získávalo z listů rostlin „Indigofera“, a patří k nejstarším barvivům. Do indigem barvených rouch byly zahaleny i mumie nalezené v egyptských hrobkách. V antice se indigo používalo nejen jako textilní barvivo, ale také jako malířský pigment pro temperu.

Již od starověku vedle organických barviv a přírodních hlinek začali lidé pro barvení používat také pigmenty, které získávali zpracováním různých nerostů (ať již jejich pouhou úpravou fyzikálními procesy - mletím, promýváním a sušením, či také následnou chemickou úpravou). Čistá žluť se připravovala z minerálu auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), zelené tóny dával malachit ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), modrá se získávala z azuritu ( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$ ) nebo z horniny lapis lazuli (jejím hnětením se získával přírodní ultramarín), čistá červeně se získávala z přírodního minerálu cinabarit (rumělka  $\text{HgS}$ ). Černá barva se připravovala z uhlí nebo sazí, běloba z vápence nebo sádry, žlutohnědá z přírodních okrů a červená z oxidů železa [2].

Vedle těchto přírodních pigmentů, které se získávaly z různých minerálů a hornin, se od starého Egypta začaly pigmenty připravovat také uměle. Mezi první takto v malém měřítku vyráběné pigmenty se řadí olovnatá běloba ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), suřík ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), neapolská žluť ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) a egyptská modř ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{12}$ ). Průmyslový rozvoj výroby umělých pigmentů je datován od 18. století, kam lze zařadit od roku 1704 berlínskou modř ( $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ ), 1775 kobaltovou modř ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), 1780 Marsovu žluť ( $\text{FeOOH}$ ), 1782 barytovou bělobu ( $\text{BaSO}_4$ ), zinkovou bělobu ( $\text{ZnO}$ ) a 1787 umělou rumělku ( $\text{HgS}$ ).

19. století pak obohatilo lidstvo o řadu dalších pigmentů v nejrůznějších barevných odstínech. V roce 1806 bylo objeveno složení přírodního ultramarínu, ovšem výrobní postup umělého ultramarínu byl publikován až v roce 1828. Největší objev představovala kolem roku 1805 výroba chromové žlutě ( $\text{PbCrO}_4$ ), kterou proslavil na svých obrazech jako první Joseph M. W. Turner a po něm především Vincent van Gogh, pro jehož obrazy byla chromová žluť charakteristická. Chromovou žluť následovaly v roce 1809 chromové oranže a červeně, a dále oxid chromitý. Zelené tóny byly rozšířeny od roku 1814 o svinibrodskou – smaragdovou zeleň ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ ), která byla oblíbená v umělecké tvorbě především impresionisty pro svoji zářivou zelenou barvu, a od roku 1815 ještě o chromovou zeleň (směs berlínské modři a chromové žlutě). Od roku 1817 se datuje výroba kadmiové žlutě a 1835 kobaltové zeleně ( $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$ ), 1847 pak litoponu a 1857 Marsovy červeně ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Už do 20. století se řadí výroba kadmiové červeně (1906), Marsovy černě (1920) a samozřejmě titanové běloby (1920 - anatasová, 1941 - rutilová).

Skutečné průmyslové výroby pigmentů větších rozměrů tedy začaly pracovat před více než 200 lety. Jejich produkce tak postupně vytlačila některé, v minulosti hojně používané přírodní pigmenty, a to zejména díky stále stoupajícím požadavkům na kvalitu pigmentů a také proto, že přírodní zdroje by nemohly rostoucí spotřebu pigmentů pokrýt [3].

## 2. Současnost pigmentů

Existuje velký počet anorganických pigmentů, avšak jen asi dvacet až třicet z nich má obecnější použití a vyrábějí se v tak velkých množstvích, že jejich výroby

patří k základním chemickým technologiím. Světová roční produkce pigmentů v roce 1989 činila čtyři milióny tun, ovšem v roce 1999 se již blížila hodnotě šest miliónů tun. Z toho 96 % produkce tvoří anorganické pigmenty, z toho 69 % světové kapacity připadá na titanovou bělobu, 11 % na syntetické oxidy železa, 9 % na saze a černé pigmenty, 5 % na litopon, 3 % na chromové pigmenty, 1 % na oxid chromitý, 1 % na zinkovou bělobu a stejný objem, tj. 1 % na směsné pigmenty (termicky stabilní, jež jsou vhodné i pro keramiku). Hlavními výrobci pigmentů jsou dnes USA, západní Evropa a v současné době se stále více prosazuje také Čína. Tato čísla samozřejmě v průběhu posledních let kolísají, ne ovšem zásadně, spíše postupně ubývají některé starší typy pigmentů (např. litopon) nebo pigmenty, které jsou problematické z hlediska jejich toxicity (do této skupiny se řadí zejména chromové pigmenty). Pro zajímavost lze uvést také produkci přírodních pigmentů, především oxidů železa, která v 90. letech 20. století činila 120 tisíc tun. Z hlediska výroby a spotřeby mají větší význam pigmenty anorganické, které jsou produkovány v několikanásobně větších množstvích než pigmenty organické, zároveň ale význam a spotřeba organických pigmentů rovněž vzrůstá.

Oblasti použití anorganických pigmentů jsou široké. V Evropě se spotřebuje nejvíce pigmentů na bázi titanové běloby a směsných pigmentů v oblasti nátěrových hmot a plastů. Pestré železité pigmenty se nejvíce používají ve stavebních hmotách (barvení betonu, zámková dlažba, barevné střešní krytiny) a rovněž do plastů. Vedle průmyslu nátěrových hmot (barev a laků), plastů a stavebnictví nacházejí pigmenty své uplatnění v keramickém průmyslu, gumárenském průmyslu, papírenském a kožedělném průmyslu, metalurgii či elektrotechnice.

Chemické složení anorganických pigmentů je jednoduché, většinou se jedná o oxidy, sulfidy či sírany, takže i vlastní chemismus jejich přípravy je poměrně jednoduchý. Ovšem při výrobě pigmentů je třeba splnit vysoké nároky na jejich kvalitu (čistota, strukturní charakter, velikost a tvar částic, optické vlastnosti, speciální vlastnosti), takže vlastní technologie výroby anorganických pigmentů patří k těm nejnáročnějším.

Anorganické pigmenty jsou definovány jako práškové látky, které po rozptýlení ve vhodném prostředí, mají krycí nebo vybarvovací vlastnosti či jiné speciální vlastnosti. V případě, že pigmenty pouze zakalují nebo vybarvují prostředí, ve kterém jsou dispergovány, jedná se o pigmenty základní (klasické), které se dále rozdělují podle výsledného barevného odstínu při vybarvování na bílé (např. zinková běloba či titanová běloba), na barevné (pestré) pigmenty (např. železité pigmenty, oxid chromitý, chromová žlut, ultramarín...) a černé (saze). Jestliže mají pigmenty kromě vybarvovací schopnosti ještě nějakou speciální vlastnost (event. mají jen tuto speciální vlastnost), jsou označovány jako pigmenty speciální. Speciálními vlastnostmi může být např. vysoká termická a chemická stabilita (keramické pigmenty), antikoroziční schopnosti (antikoroziční pigmenty – např. fosforečnan zinečnatý, suřík), kovový lesk (např. hliníkové bronze) a perleťový vzhled (např.  $\text{BiOCl}$ , slídy s vrstvou  $\text{TiO}_2$ ), luminiscenční vlastnosti (např.  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) či vlastnosti magnetické (např.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CrO}_2$ ).

Prostředí, do kterého se pigmenty aplikují, se nazývá pojivo. Může to být nátěrová hmota, plast, pryž nebo stavební hmota, ale při vysoké termické stabilitě pigmentů i sklovina glazur či smaltů. Přitom pigmenty se v pojivu nerozpouštějí, ale dispergují, takže pojivo s pigmentem představuje heterogenní směs. Tuto směs lze nanášet na nějaký pevný podklad a po následném vytvrzení (ztuhnutí) pojiva je výsledkem vytvoření vrstvy, která je pigmentem vybarvena, má ochranný účinek,

dodává ji speciální vlastnost atd. Pigmenty lze používat také pro vybarvování výrobků ve hmotě [4].

### 3. Vlastnosti a syntéza vysokoteplotních pigmentů

Pracoviště katedry anorganické technologie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice se věnuje anorganickým pigmentům již přes 35 let. Na počátku byl výzkum soustředěn především na základní anorganické pigmenty, zejména na pigmenty železité, velice rychle se však výzkumné zaměření rozšířilo i na další pigmenty, a to směsné pigmenty a speciální pigmenty antikorozi a pro keramiku.

Keramické pigmenty, někdy označované také jako barvítka, mají kromě krycí a vybarvovací schopnosti také dvě speciální vlastnosti, a to vysokou termickou stálost a chemickou odolnost. Právě tyto vlastnosti je předurčují pro vybarvování keramických glazur či smaltů. V případě použití pigmentů do glazur jsou nároky na termickou a chemickou stabilitu ještě o něco vyšší než v případě použití pigmentů do smaltů, neboť glazování probíhá při vyšších teplotách a navíc při něm dochází k úplnému roztavení skelného systému glazury, kdežto při smaltování kovů systém většinou jen „natává“. Pigmenty musí být také barevně stabilní během výpalu glazury, event. smaltu a dobře odolávat atmosféře ve vypalovacích glazovacích a smaltovacích pecích.

Dříve byly tyto pigmenty používány výhradně k vybarvování keramických glazur, případně smaltů. V současné době je již jejich použití podstatně širší. S úspěchem se používají také k vybarvování plastů, nátěrových hmot, tmelů a stavebních hmot. Předurčují je k tomu především jejich vlastnosti – vedle zmíněné chemické a termické stability, to jsou absolutní světlostálost, inertnost vůči poživu a povětrnostním vlivům a také jejich ekologická bezproblémovost. Důležitým parametrem je střední velikost částic pigmentů. Pro vybarvování keramických glazur, hmot a smaltů by se zrnitost pigmentů měla pohybovat v rozmezí 5 - 15  $\mu\text{m}$ . Pokud jsou tyto pigmenty určeny pro vybarvování nátěrových hmot, plastů či stavebnin je třeba jejich velikost snížit mletím na cca 1  $\mu\text{m}$ .

Jednotlivé druhy vysokoteplotních pigmentů jsou založeny na termicky stabilních krystalových strukturách (tabulka 1), které jsou odvozeny od přírodních minerálů [3]. Ty jsou ve své čisté formě obvykle bílé, nebarevné. K získání barevných pigmentů je nutné do jejich krystalové struktury včlenit nějakou příměs, která pak způsobuje zabarvení, neboť cílem je příprava pigmentů s barevným odstínem. Tato příměs se nazývá chromofor. Děje se tak v průběhu vysokoteplotní syntézy těchto sloučenin nebo při fázové přeměně jejich krystalové struktury. Chromoforem jsou nejčastěji ionty přechodných prvků nebo nověji i ionty lanthanoidů. Při včleňování uvedených elementů do hostitelské krystalové struktury dochází k tvorbě substitučních (případně intersticiálních) pevných roztoků. Podle hostitelských struktur odvozených od přírodních minerálů se vysokoteplotní pigmenty dělí do jednotlivých skupin. Takže se pak hovoří o pigmentech spinelových, zirkonových, rutilových atd.

Všechny typy vysokoteplotních pigmentů se připravují výpalem základních výchozích složek (zpravidla uhličitánů, hydroxidů, oxidů) na vysoké teploty v přítomnosti barvicích oxidů (nejčastěji přechodných prvků) event. sloučenin, které barvicí oxidy při kalcinaci poskytují. Často se do výchozích směsí ještě přidávají v menších množstvích další látky, které snižují teplotu potřebnou k tomu, aby proběhla reakce tvorby pigmentu. Tyto látky se nazývají mineralizátory a jsou to většinou níže

tající látky (alkalické halogenidy a sírany či uhličitany, halogenidy dalších prvků, kyselina boritá aj.).

**Tabulka 1:** Termicky stabilní krystalové struktury vhodných minerálů

Sloučenina		Krystalová soustava	Index lomu	T <sub>tání</sub> [°C]
Spinel I. typu	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	krychlová	1.80	1 850
Spinel II. typu	TiZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	krychlová	1.90	1750
Baddeleyit	ZrO <sub>2</sub>	jednoklonná	2.20	2700
Zirkon	ZrSiO <sub>4</sub>	čtverečná	1.97	1750
Kassiterit	SnO <sub>2</sub>	čtverečná	1.66	1800
Rutil	TiO <sub>2</sub>	čtverečná	2.71	1870
Sfén	CaO.SnO <sub>2</sub> .SiO <sub>2</sub>	jednoklonná	1.72	1250
Granát	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SiO <sub>2</sub>	krychlová	1.75	1220
Mullit	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	kosočtverečná	1.70	1800
Willemit	2ZnO.SiO <sub>2</sub>	klencová	1.70	1600
Anortit	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	trojklonná	1.70	1553

Vlastní postup syntézy anorganických pigmentů – klasický - lze rozdělit do několika kroků. První krok spočívá v důkladném promísení všech výchozích surovin, poté následuje plnění do vypalovacích nádob a vlastní výpal. Kalcinace probíhá za teplot 800 - 1300 °C (dle typu oxidické sloučeniny), kdy se využívá změn výchozí sloučeniny (termický rozklad, strukturní změny, vznik sklovité fáze a její event. termická rekrystalizace a dále event. slinování) ke vnášení vhodné příměsi. Po provedeném výpalu se výpalky důkladně promývají vodou, aby došlo k odstranění vodorozpustných látek. Dále následuje mletí za mokra a nakonec se pigmenty oddělují od vodné fáze. Poté jsou pigmenty sušeny.

Kromě tohoto klasického postupu, byl na našem pracovišti vyvinut dvoustupňový postup, který spočívá ve dvojí kalcinaci. První kalcinace je do oblasti středních teplot (zpravidla 400-500 °C) a druhá do vyšších teplot dle druhu pigmentu. Nevychází se zde však ze směsi práškových oxidických surovin, ale ze suspenze – past surovin typu anorganických solí, nejčastěji pak jejich hydrátů. Ty se mísí v hustou pastu, kalcinují na střední teplotu a za stálého pohybu směsi. Po zchladnutí se tento meziprodukt kalcinuje na vyšší teploty, které jsou však ve většině případů o 300-500 °C nižší než u klasického způsobu, což přináší vedle energetických úspor i další výhody. Je to jednak vhodnější granulometrie produktu a jednak u řady nových typů pigmentů posunutí teplot jejich syntézy do oblasti průmyslově dostupných teplot syntézy, neboť ve stávajících technologických zařízeních, které jsou limitovány teplotou zhruba 1300 °C, by nebyly (nad 1350 °C) vyrobitelné. Určitou nevýhodou tohoto dvoustupňového procesu je nutnost závěrečného propírání produktu vodou k odstranění vodorozpustných složek z výchozích solí. Přesto je tento postup považován za velmi perspektivní, neboť otevírá možnosti pro syntézu nových pigmentů především s obsahem lanthanoidů.

## 4. Tradiční vysokoteplotní pigmenty

Na našem pracovišti jsou stále studovány nejznámější vysokoteplotní pigmenty, kterými jsou spinely I. typu (typ 2-3). Ty jsou odvozeny od krystalové struktury přírodního minerálu spinelu  $MgAl_2O_4$ . Vhodnou záměnou hořečnatého iontu či hlinitého iontu lze získat řadu různobarevných pigmentů v modrých, hnědých, zelených a černých odstínech. Jsou teplotně stálé a stálé vůči taveninám smaltů a glazur i slinování keramického střepu. Kobaltová (Thénardova) modř  $CoAl_2O_4$  (známa od roku 1775) patří k nejstarším průmyslově vyráběným pigmentům.

Výzkum pokračuje také na zirkonových pigmentech poruchového i vměstkového typu. Z poruchových pigmentů to jsou samozřejmě pigmenty s příměsí iontů vanadu [5] či praseodymu [6] v zirkonové struktuře  $ZrSiO_4$ . Přičemž modrý, resp. žlutý, zirkonový pigment patří mezi „mladší“ pigmenty, neboť byly objeveny teprve před 55, resp. 35 lety. Mezi další přechodné prvky, které jsou schopné vytvářet "barvící" poruchy lze zařadit např. La (žlutý). Další jsou už z našeho pracoviště kombinace příměsí Pr s Ce (banánová), příměs Te (hnědá) či Bi (šedohnědá). Vměstkové zirkonové pigmenty byly vedle původního růžového (vměstky  $\alpha-Fe_2O_3$ ), oranžového (vměstky  $CdS_{1-x}Se_x$ ) a zeleného (vměstky  $Cr_2O_3$ ) rozšířeny na našem pracovišti o šedočerný (vměstky  $RuO_2$ ) a modrofialový (vměstky  $Co_2P_4O_{12}$ ) pigment [7-9].

Stále zajímavé a studované jsou také rutilové pigmenty [10], jejichž historie se datuje od roku 1962 [11], konkrétně se jedná o žlutý rutil s niklem (Ti-Ni-Sb), s chromem (Ti-Cr-Sb), hnědý s manganem (Ti-Mn-Sb) a černý s vanadem (Ti-V-Sb). Jediným pigmentem se sytým fialovým odstínem je kassiterit  $SnO_2$  s chromem, který plní funkci chromoforu a který je znám již od roku 1894. Další skupinou pigmentů jsou pigmenty baddeleyitové, jejichž základem je  $ZrO_2$  a barvící příměsí je vanad.

## 5. Ekologické aspekty vysokoteplotních pigmentů

Na našem pracovišti je pozornost soustředěna nejen na tyto nejznámější vysokoteplotní pigmenty, ale také na přípravu nových anorganických sloučenin, které by byly barevně zajímavé a byly použitelné jako pigmenty, neboť s rostoucími požadavky na termickou stálost pigmentů a také jejich ekologickou bezproblémovost se paleta použitelných pigmentů a tím i barevných odstínů zužuje. Žádané jsou především odstíny žluté, růžové, oranžové až červené. Tyto barvy jsou v oblasti keramiky stále nedostatečně zastoupeny. Jedním z hlavních důvodů je to, že celá řada dosud používaných pigmentů obsahuje elementy, které jsou dnes z hygienicko-ekologického hlediska problematické až nepřijatelné. Klasickým představitelem takového pigmentu je žlutý pyrochlor  $Pb_2Sb_2O_7$ , který s označením neapolská žluť patřil mezi první uměle připravené pigmenty, a to již ve starověku.

Z hlediska dalšího vývoje je nutno uvažovat, že vynechání pigmentů s obsahem tzv. problematických prvků, se omezí stávající sortiment světlostálých vysokoteplotních pigmentů. Tím se otevírá prostor pro výzkum a vývoj nových pigmentů, které by byly kvalitově i cenově zajímavé a současně ekologicky bezproblémové.

Mezi z dnešního pohledu nežádoucí prvky v anorganických pigmentech patří především Pb, dále  $Cr^{6+}$ , Cd, Sb a Se [12]. Pro vysokoteplotní pigmenty je velkým problémem olovo (viz již zmíněný žlutý pyrochlorový pigment  $Pb_2Sb_2O_7$ ). Antimon je také součástí řady rutilových pigmentů s žlutými, okrovými, hnědými a černými

odstíny. Velkým problémem je chróm, který jako  $\text{Cr}^{6+}$  je nepřijatelný. V případě  $\text{Cr}^{3+}$  je zejména u vysokoteplotních syntéz a aplikací problémem možnost jeho oxidace, i když v malé míře, na  $\text{Cr}^{6+}$ . Úplné vynechání sloučenin chrómu (tj. včetně trojmocného) by tedy znamenalo výrazné zúžení stávajícího sortimentu keramických pigmentů, a to především o fialový odstín kassiteritové violeť ( $\text{SnO}_2\text{-Cr}$ ).

## 6. Nové trendy vysokoteplotních pigmentů

Ekologický tlak tak pro 21. století otevírá cestu ve výzkumu pigmentů, jejichž podstatou jsou sloučeniny, které byly v dřívější době cenově nepřijatelné. Jedná se zejména o sloučeniny s obsahem prvků vzácných zemin. Přitom se může jednat o pigmenty, jejichž podstatou jsou buď zcela sloučeniny lanthanoidů, ať již oxidické nebo sulfidické či sloučeniny, které jsou tvořeny hostitelskou krystalovou strukturou ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), v níž ionty lanthanoidů plní funkci chromoforů [13,14].

Lze očekávat, 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.

Světový výzkum se soustřeďuje na pyrochlorové sloučeniny, ve kterých se ovšem nevyskytuje olovo a antimon. Jedná se o titaničitany lanthanoidů s pyrochlorovou strukturou  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nebo pyrochlory typu  $\text{Y}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_7$ . Dosud publikované výsledky ukazují, že tyto sloučeniny mohou poskytovat žluté, oranžové a také fialové barevné odstíny [15,16].

Pozornost je věnována také sloučeninám  $\text{NdAlO}_3$  s perovskitovou strukturou, resp.  $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ , které poskytují růžové a šedivé odstíny. V poslední době je ověřována také možnost pigmentu tvořeného pouze monoklinickou mřížkou  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , která dopováním ionty  $\text{Eu}^{3+}$  poskytuje modrý odstín [17].

Na našem pracovišti mezi další intenzivně studované sloučeniny patří pseudobrookity [17] se složením  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  nebo s částečnou náhradou železitých iontů ionty hliníkovými, tedy  $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{TiO}_5$ . Tyto sloučeniny se vyznačují okrovými, hnědými a černými odstíny.

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 vzácných zemin.

Z tohoto pohledu se jako zajímavé jeví pigmenty, jejichž podstatou je nosná struktura fluoritové mřížky  $\text{CeO}_2$ , ve které vystupují ionty praseodymu ve funkci chromoforu [18]. Tomuto pigmentu je na našem pracovišti věnována velká pozornost. Pigment je tvořen tuhým roztokem oxidu ceru a praseodymu  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ , který vzniká při vysokoteplotní kalcinaci ( $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ), kdy se oxid praseodymu rozpouští v  $\text{CeO}_2$ . Barevný odstín pigmentu závisí na obsahu praseodymu a pohybuje se od růžově-oranžového, přes červenohnědý až po hnědý při vysokém obsahu praseodymu ( $x > 0.7$ ). Výslednou barvu lze ovlivnit také přidávkou dalších lanthanoidů jako je např. lanthan, neodym či terbium [19].

Nově studované jsou na našem pracovišti také sloučeniny na základě  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Samotný  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  je světle žlutá prášková látka, do jejíž krystalové mřížky lze zabudovat prvky vzácných zemin, čímž lze docílit výrazné změny barevných vlastností. Jedná se o pigmenty  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ , kde  $x = 0.1 - 0.5$  a kde jako Ln vystupuje především yttrium, erbium a holmium. Tyto sloučeniny poskytují velmi žádaný sytý oranžový

odstín a mohou být používány pro barvení organických pojivových systémů případně plastů [20].

## 7. Závěr

Z uvedeného historického přehledu a také současného stavu problematiky anorganických pigmentů vyplývá, že se stále jedná o vysoce aktuální oblast, neboť anorganické pigmenty jsou využitelné pro povrchovou úpravu nejrůznějších výrobků, ať již z keramiky, kovů, dřeva či stavebnin, přičemž vedle estetického hlediska plní také funkci ochrannou. Celosvětový výzkum a vývoj barevných pigmentů je v současné době zaměřen na hledání nových anorganických sloučenin, které by splňovaly hygienicko - ekologickou bezproblémovost a vyznačovaly by se dostatečnou termickou a chemickou stabilitou, která by dovolila jejich používání nejen pro vybarvování plastů, nátěrových a stavebních hmot, ale také pro vysokoteplotní aplikace (glazury, smalty, vybarvování keramických hmot), neboť pigmenty jsou tady proto, aby svět byl krásnější a barevnější.

*Tento výzkum je na pracovišti autorů podporován Grantovou agenturou ČR, projekty č. 104/04/1078 a 104/05/2081.*

## Literatura

- [1] J. Rožan, O. Vaníček, Pigmenty - práškové barvy, SNTL, Praha (1959).
- [2] Šimůnková E., Bayerová T., Pigmenty, STOP, Praha, 1999.
- [3] M. Trojan, Z. Šolc, M. Novotny, Pigments, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Technol., Vol. 19, J. Wiley and Sons Inc., New York, 1996.
- [4] K. Shaw, Ceramic Colours and Pottery Decoration, McLaren and Sons Ltd., London, 1968.
- [5] M. Trojan, Dyes and Pigments 9 (1988) 221-232.
- [6] M. Trojan, Dyes and Pigments 9 (1988) 261-273.
- [7] M. Trojan, I. Svobodová, Dyes and Pigments 8 (1987) 129-140.
- [8] M. Trojan, D. Brandova, Z. Šolc, Thermochim. Acta 110 (1987) 343-358.
- [9] M. Trojan, Steklo i Keram. 8 (1988) 29-30.
- [10] J. Rademachers, H. Erfurth, F. Hund, U.S. Patent 4. 036.662, 1977.
- [11] F. Hund, Angew. Chem. 74 (1962) 23-27.
- [12] G. Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments, VCH, New York, 1993.
- [13] A. Navrotsky, Ceram. Trans. 119 (2001) 137-142).
- [14] M. Llusar, J.A. Badenes, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monros, Br. Ceram. Trans. 99 (1999) 63-68.
- [15] A. Garcia, M. Llusar, S. Sorlí, M. A. Tena, J. Calbo and G. Monros, Br. Ceram. Trans. 101 (2002) 242-246.
- [16] R. P. Pavlov, J. B. Carda, V. B. Marzá, J. M. Hohemberger, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 1197-1202.
- [17] F. Hund, W. Holznagel, H. Erfurth, F. Kindervater, W. Hennings, U.S. Patent 4.084984, 1978
- [18] P. Šulcová, M. Trojan, Z. Šolc, Dyes and Pigments 37 (1998) 65-70.
- [19] P. Šulcová, M. Trojan, Dyes and Pigments 40 (1998) 87-91.
- [20] P. Šulcová, D. Jurčíková, Sci. Pap. University of Pardubice, Ser. A, 10 (2004) 279-283.