

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Eglė
GRAŽĖNAITĖ

Žalieji neorganiniai pigmentai: istorinių tyrimas ir naujų sintezė zolių-gelių metodu

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

Fiziniai mokslai,
Chemija 03P

VILNIUS 2018

Disertacija rengta 2013 – 2017 metais Vilniaus universitete.

Moksliniai vadovai:

Prof. dr. Aldona Beganskienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P) (2013.10.01 – 2016.10.18);

Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P) (2016.10.19 – 2017.09.30).

Mokslinis konsultantas:

Prof. dr. Jiří Pinkas (Masaryko universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P) (2013.10.01 – 2017.09.30).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. dr. Ričardas Makuška** (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Nariai:

Prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Prof. dr. Alvis Benedetti (Ca'Foscari Venecijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Prof. habil. dr. Eugenijus Norkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Disertacija ginama viešame disertacijos Gynimo tarybos posėdyje 2018 m. gruodžio mėn. 21 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje (141 kab.). Adresas: Naugarduko g. 24, LT-03225, Vilnius, Lietuva. Tel.: +370 (5) 219 3108; el. paštas: info@chgf.vu.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, FTMC Chemijos instituto bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

VILNIUS UNIVERSITY
CENTRE FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Eglė
GRAŽĖNAITĖ

Inorganic green pigments: investigation of historical and synthesis of novel pigments by sol- gel method

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Physical Sciences,
Chemistry 03P

VILNIUS 2018

The dissertation was carried out at the Vilnius University in the period of 2013 – 2017.

Scientific supervisors:

Prof. dr. Aldona Beganskienė (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P) (2013.10.01 – 2016.10.18);

Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P) (2016.10.19 – 2017.09.30).

Scientific consultant:

Prof. RNDr. Jiří Pinkas (Masaryk University, Physical Sciences, Chemistry – 03P) (2013.10.01 – 2017.09.30)

Dissertation Defence Panel:

Chairman – prof. dr. Ričardas Makuška (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P).

Members:

Prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P);

Prof. dr. Alvis Benedetti (Ca' Foscari University of Venice, Physical Sciences, Chemistry – 03P);

Prof. habil. dr. Eugenijus Norkus (Centre for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry – 03P);

Prof. dr. Raimundas Šiaučiūnas (Kaunas University of Technology, Physical Sciences, Chemistry – 03P).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 2 p.m. on the 21th of December, 2018 in the Auditorium of Inorganic Chemistry (room 141) of the Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University. Address: Naugarduko 24, LT-03225, Vilnius, Lithuania. Tel.: +370 (5) 219 3108; e-mail: info@chgf.vu.lt.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius University and Centre for Physical Sciences and Technology, as well as online at VU website: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendarorius

SANTRUMPOS

at%	atominiai procentai;
CIELab	spalvinis tyrimo metodas, nustatytas tarptautinės apšvietimo komisijos (pranc. Commission internationale de l'éclairage), kur išmatuojami parametrai L^* , a^* ir b^* ;
EDX	energijos dispersinė rentgeno spindulių spektroskopija (angl. energy-dispersive X-ray);
FTIR	Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija;
SEM	skenuojanti elektroninė mikroskopija;
s.v.	santykiniai vienetai;
XPS	rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (angl. X-ray photoelectron spectroscopy);
XRD	rentgeno spindulių difrakcinė analizė (angl. X-ray powder diffraction).

ĮVADAS

Pigmentai naudoti nuo seniausių laikų. Natūralu, kad pirmiausia pigmentais buvo naudoti natūralūs spalvotieji mineralai, esantys supančioje žmonių aplinkoje. Senovės Egipto, Mesopotamijos ir Kinijos laikais pradėti gaminti ir sintetiniai pigmentai, o XIX a. nauji sintetiniai pigmentai paplito labai plačiai. Deja, dauguma pigmentų yra nuodingi arba labai brangūs, todėl šiais laikais keičiant nuodingus elementus kitais mokslininkai stengiasi susintetinti mažiau kenksmingus ir/arba pigesnius pigmentus.

Žalieji neorganiniai pigmentai pasižymi įvairiais atspalviais, priklausomai nuo spalvą suteikiančio elemento – tai gali būti varis, geležis, kobaltas, nikelis, chromas ir daugelis kitų. Pigmentai gali būti naudojami aliejiniuose, temperos, klijiniuose ir kitokiuose dažuose, o taip pat keraminėse glazūrose. Glazūros spalva priklauso nuo glazūros komponentų, glazūros išdegimo temperatūros, aplinkos ir kt., todėl joms nuspalvinti naudojami pigmentai turėtų būti termiškai stabilūs bei chemiškai inertiški. Šiomis savybėmis pasižymi špinelio kristalinę struktūrą (AB_2O_4) turintys junginiai. Keičiant katijonus A^{2+} ir/arba B^{3+} kitais elementais, galima išgauti įvairių spalvų ir atspalvių. Mūsų darbe istoriniai bei nauji susintetinti pigmentai buvo taikomi būtent glazūroms nuspalvinti.

Šio disertacinio darbo tikslas buvo ištirti analoginius istoriniams žaliuosius neorganinius pigmentus ir susintetinti naujus kobalto chromito pigmentus bei palyginti jų galimybes nuspalvinti glazūras. Šiam tikslui įgyvendinti buvo suformuluoti tokie disertacijos uždaviniai:

1. Ištirti analoginius istoriniams žaliuosius neorganinius pigmentus bei jų švininių glazūrų mišinius XRD analizės bei FTIR spektroskopijos metodais.
2. Zolių-gelių bei sonochemijos sintezės metodais susintetinti ir ištirti mišrius kobalto chromito $Co_{1-x}M_xCr_2O_4$ ($M = Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) ($x = 0-1$) pigmentus bei susintetinti jų švinines ir šarmines glazūras.

3. Zolių-gelių metodu susintetinti ir ištirti mišrius kobalto chromito pigmentus, chromą dalinai keičiant retaisiais žemės elementais Tm^{3+} ir Yb^{3+} ($CoCr_{2-x}Ln_xO_4$, $x = 0-0.5$), bei susintetinti šarmines jų glazūras.
4. Zolių-gelių metodu susintetinti ir ištirti mišrius kobalto chromito pigmentus, chromą keičiant galiu ($CoCr_{2-x}Ga_xO_4$, $x = 0-2$), bei susintetinti jų šarmines glazūras.

1. EKSPERIMENTO METODIKA

Įvairūs kobalto chromo špineliai buvo susintetinti zolių-gelių ir sonocheminiu sintezės metodais.

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. Pigmentų, analoginių istoriniams žaliesiems pigmentams, ir jų švininių glazūrų tyrimai

Šioje disertacijos dalyje pateikti istorinių pigmentų tyrimų rezultatai bei pigmentų aptikimo galimybės XRD ir FTIR metodais jų švininių glazūrų mišiniuose.

2.1.1. EDX tyrimų rezultatai

Buvo ištirta 9 komercinių pigmentų, analogiškų istoriniams pigmentams (*Kremer pigmente* produkcija), elementinė sudėtis. EDX analizės duomenys pateikti 1 lentelėje. Visi komerciniai pigmentai šiame disertaciniame darbe yra vadinami gamintojo kataloge nurodytais pavadinimais. Pasviruoju šriftu 1 lentelėje pažymėti neatitikimai tarp gamintojo pateiktų duomenų kataloge bei elementinės analizės rezultatų, t. y. pažymėti arba nerasti elementai ir junginiai, nors buvo teigiama, kad jie yra, arba nustatyti tie, kurie nebuvo paminėti.

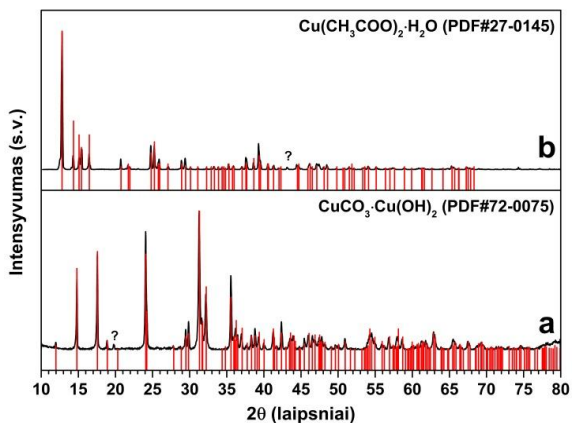
1 lentelė. Gamintojo pateikti duomenys apie pigmentus ir jų EDX analizės rezultatai

Pigmentas	Gamintojo nurodyta sudėtis	Nustatyti elementai (at%)
Malachitas	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	Cu (9.93)
Verdigris	$\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot [\text{Cu(OH)}_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu (6.55)
Kobalto žaliasis	Co, Al, Ti, Ni, Zn oksidai (Co_2TiO_4 , BaSO_4 , Cr_2O_3 , TiO_2)	Ba (5.81), Ni (5.71), S (4.45), Ti (4.10), Co (3.17), Zn (2.20) Cr (19.66),
Kobalto butelio žaliasis	CoCr_2O_4 , Li, Ti, Zn oksidai	Mg (5.81), Co (2.18), Zn (1.57)
Chromo oksido žaliasis	Cr_2O_3	Cr (17.62)
Egipto žaliasis	Cu silikatas	Si (16.15), Cu (2.34), Na (1.03)
Viktorijos žaliasis	$3\text{CaO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 : 3\text{SiO}_2$	Si (13.32), Ca (6.91), F (4.84), Cr (1.96), K (1.10)
Florencijos žaliasis	Nenurodyta	Mg (9.96), Si (7.39), Fe (3.53)
Žaliasis jaspis	Nenurodyta	Si (14.52), Fe (10.74), Cr (1.04)

Kobalto žaliojo pigmento atveju nebuvo nustatyti aliuminis ir chromas, o kobalto butelio žaliojo atveju neaptikti litis bei titanas, tačiau nustatytas magnis, kuris nebuvo paminėtas gamintojo kataloge. Egipto žaliajame pigmente nustatytas papildomas elementas yra natriis, o Viktorijos žaliajame – fluoras ir kalis.

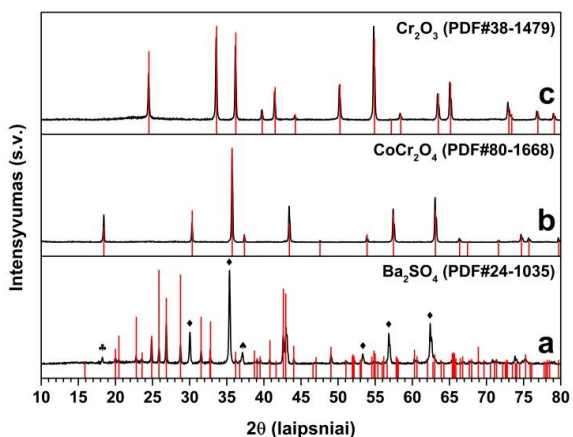
2.1.2. XRD tyrimų rezultatai

Atlikus komercinių pigmentų XRD analizę nustatyta, kad malachitas (žr. 1a pav.) atitinka gamintojo nurodytą sudėtį, o verdigris (1b pav.) yra vario(II) acetato monohidratas, o ne bazinis vario(II) acetato dihidratas, kaip teigė gamintojai.



1 pav. Komerčių pigmentų malachito (a) ir verdigrio (b) difraktogramos

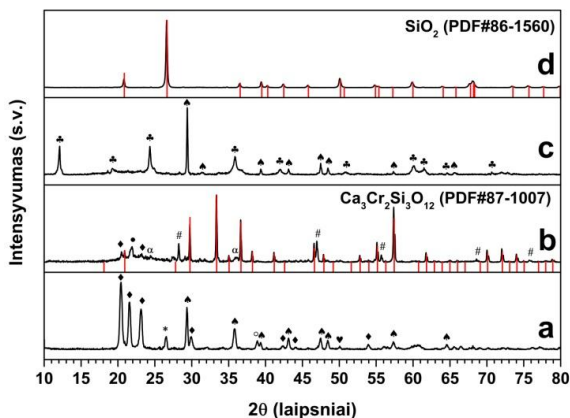
Abiejų vario karbonatinių pigmentų difraktogramose aptiktos nenustatyti kristalinių fazių smailės ties 19.76° ir 43.12° 2θ malachitui ir verdigriui, atitinkamai. Ištyrus oksidinius pigmentus nustatyta, kad chromo žaliasis pigmentas (žr. 2c pav.) atitinka gamintojo skelbtą sudėtį.



2 pav. Oksidinių žaliųjų pigmentų kobalto žaliojo (a), kobalto butelio žaliojo (b) ir chromo žaliojo (c) difraktogramos. Pažymėtos fazės: ◆ – NiZnTiO_4 ; ♣ – Co_2TiO_4 ; ♠ – NiO

Kremer pigmente kataloge nurodyta, kad kobalto butelio žaliasis pigmentas yra kobalto chromo špinelis su priemaišinėmis Li, Ti ir Zn oksidų kristalinėmis fazėmis. Tačiau buvo aptikta tik CoCr_2O_4 kristalinė fazė (2b pav.). Nustatyta, kad kobalto žaliojo (2a pav.) pagrindinė fazė yra NiZnTiO_4 , o ne Co_2TiO_4 , kaip teigė gamintojai. Be šių kristalinių fazių nustatytos ir papildomos BaSO_4 bei NiO fazės. Deja, TiO_2 neaptiktas.

Ištirus silikatinius pigmentus nustatyta, kad Egipto žaliasis (3a pav.) yra galimai pradinių medžiagų mišinys: jame aptiktos kalcio ir natrio karbonatų fazės, dvi silicio oksido formos (tridimitas ir kvarcas) ir vario(II) oksidas. Nustatyta, kad Viktorijos žaliasis (3b pav.) taip pat nėra vienfazis kalcio chromo silicio granatas uvarovitas, nes nustatytos papildomos CaF_2 , Cr_2O_3 bei dvi skirtingos SiO_2 (tridimitas ir kristabolitas) kristalinės fazės.

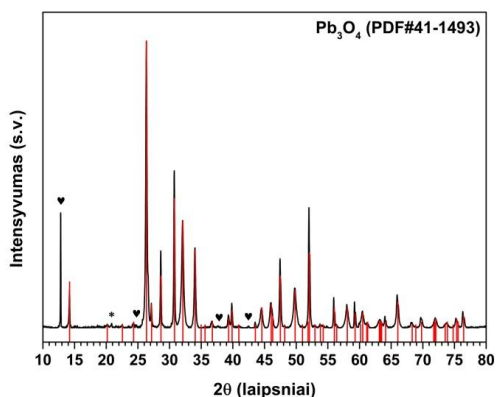


3 pav. Silikatinių žaliųjų pigmentų Egipto žaliųjų (a), Viktorijos žaliųjų (b), Florencijos žaliųjų (c) ir žaliųjų jaspio (d) difraktogramos. Pažymėtos fazės: ♣ – CaCO_3 ; ♦ – SiO_2 (tridimitas); ♥ – Na_2CO_3 ; * – SiO_2 (kvarcas); o – CuO; # – CaF_2 (fluoritas); α – Cr_2O_3 ; • – SiO_2 (kristabolitas); ♣ – Mg-Fe-Si-O

Ištirus Florencijos žaliąjį pigmentą (3c pav.) nustatyta, kad tai yra Mg-Fe-Si-O ir CaCO_3 mišinys, o žaliajame jaspyje nustatytas tik kvarcas. Pagal EDX tyrimo duomenis, šio pigmento chromoforai turėtų būti Fe ir Cr junginiai, tačiau XRD metodu šių elementų

kristalinės fazės neaptiktos. Taip galėjo nutikti dėl natūralaus pigmento specifikos, t. y. dėl mėginio nehomogeniškumo.

XRD ir FTIR metodais buvo ištirtos istorinių pigmentų aptikimo galimybės švininių glazūrų mišiniuose. Pasirinktas mišinių komponentų molinis santykis $Pb_3O_4 : SiO_2 : \text{pigmentas} = 2,85 : 1,9 : 0,2$. Tačiau Florencijos žaliojo ir žaliojo jaspio mišiniams ruošti imta pigmentų po 1,40 masės %. Ištyrus mišinius XRD metodu nustatyta, kad lengviausiai aptinkamas yra verdigris (4 pav.).

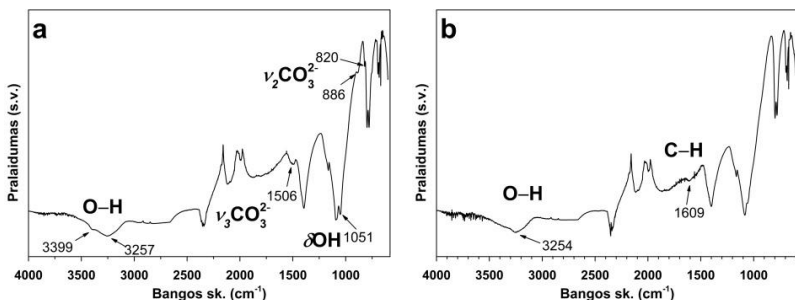


4 pav. Švininės glazūros mišinio su verdigriu difraktograma. Pažymėtos fazės: ♥ – $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$; * – SiO_2 (kvarcas)

Kiek sunkiau mišiniuose nustatyti malachitą, abu kobalto žaliuosius bei Viktorijos žaliąjį pigmentus, nes pastebima tik po vieną mažo intensyvumo charakteringą pigmento fazės smailę. Likusių keturių pigmentų (chromo ir Egipto žaliųjų bei abiejų žaliųjų žemių) aptikti mišiniuose nepavyko.

2.1.3. FTIR spektroskopijos rezultatai

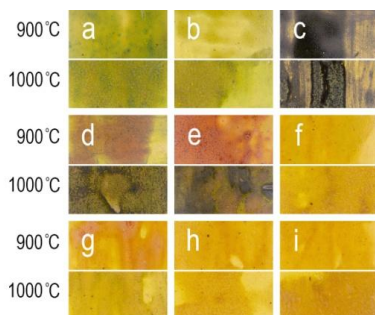
Atlikus FTIR spektroskopinius tyrimus nustatyta, kad glazūrų mišiniuose aptinkami tik karboksilines arba karbonatines funkcines grupes turintys pigmentai, nes matomos C–O bei O–H virpesių juostos (5 pav.).



5 pav. Švininių glazūros mišinių su malachitu (a) ir verdigriu (b) FTIR spektrai

2.1.4. Švininės ir bešvinės glazūros

Komeraciniai pigmentai panaudoti švininėms ir šarminėms glazūroms gaminti. Švininių glazūrų, kaitintų skirtingose temperatūrose, nuotraukos pateiktos 6 pav.

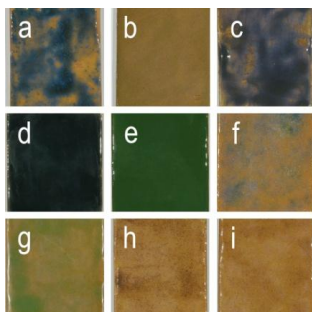


6 pav. Švininių glazūrų, kaitintų skirtingose temperatūrose, nuotraukos. Glazūroms nuspalvinti naudoti komerciniai pigmentai: a – malachitas, b – verdigris, c – kobalto žaliasis, d – kobalto butelio žaliasis, e – chromo oksido žaliasis, f – Egipto žaliasis, g – Viktorijos žaliasis, h – Florencijos žaliasis, i – žaliasis jaspis

Kaip matyti, gautos glazūros pasižymi margumu ir netolygiomis spalvomis. Be to, švininių glazūrų spalva priklauso nuo kaitinimo temperatūros. Įdomu tai, kad žalios glazūros gautos tik su malachitu (6a pav.) ir verdigriu (6b pav.), o kitų spalvos kinta nuo rusvai gelsvų iki netgi beveik juodų (kobalto žaliojo atveju, 6c pav.). Glazūros su

kobalto butelio (6d pav.) bei chromo (6e pav.) žaliaisiais pigmentais, iškaitintos žemesnėje temperatūroje, pasižymi raudonais atspalviais, o išdeginus 1000 °C temperatūroje, glazūros įgauna juodų ir žalių atspalvių.

Bešvinės glazūros susintetintos pigmento naudojant 5 masės % ir išdegant jas 1000 °C temperatūroje. Glazūrų skaitmeninės nuotraukos pateiktos 7 pav.



7 pav. Šarminių glazūrų nuotraukos. Glazūroms nuspalvinti naudoti komerciniai pigmentai: a – malachitas, b – verdigris, c – kobalto žaliasis, d – kobalto butelio žaliasis, e – chromo oksido žaliasis, f – Egipto žaliasis, g – Viktorijos žaliasis, h – Florencijos žaliasis, i – žaliasis jaspis

Tolygiausia ir žaliausia glazūra gauta su chromo(III) oksidu (7e pav.). Taip pat tolygi, tik labai tamsiai žalios spalvos glazūra gauta ir su kobalto butelio žaliuoju (7d pav.) pigmentu. Blyškiai žalia su netolygiai pasiskirsčiusiu pigmentu glazūra gauta naudojant Viktorijos žaliąjį (7g pav.), o ypatingai blyškiai žalia spalva išgauta, naudojant verdigrį (7b pav.). Visais kitais atvejais pigmentai pasiskirstė netolygiai glazūros masėje ir suteikė mėlynų atspalvių arba glazūros apskritai nenudažė.

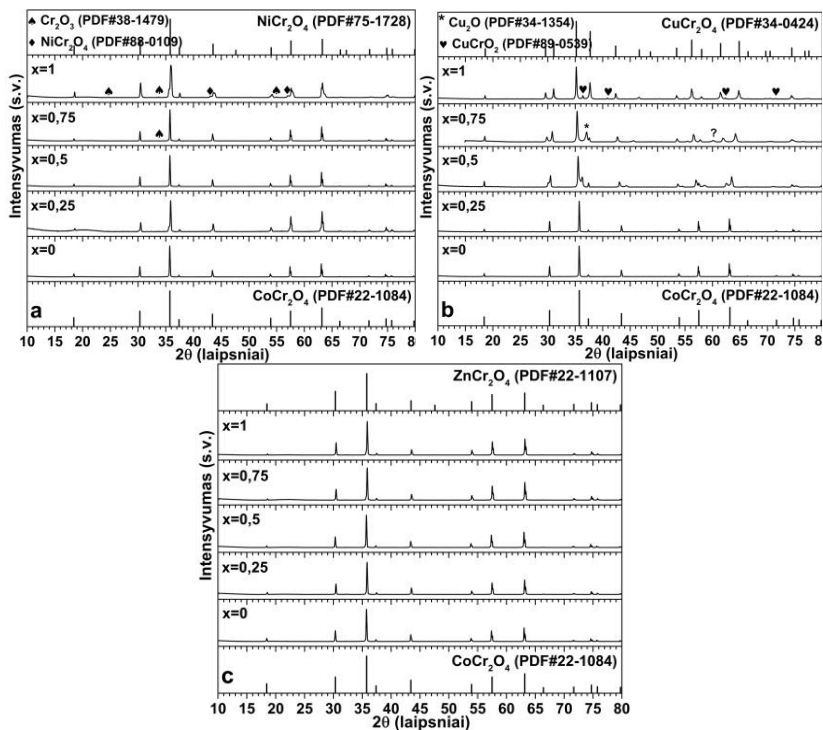
2.2. $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ pigmentų ir jų glazūrų sintezė ir apibūdinimas

Šioje disertacinio darbo dalyje buvo susintetinti nauji mišrūs kobalto chromito pigmentai. Pirmiausia zolių-gelių bei sonochemijos

metodais buvo susintetinti pigmentai Co^{2+} keičiant Ni^{2+} , Cu^{2+} ir Zn^{2+} jonais.

2.2.1. Sintezė vandeniniu zolių-gelių metodu

8 pav. pateiktos $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ pigmentų ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} ; $x = 0-1$), susintetintų $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, difraktogramos.

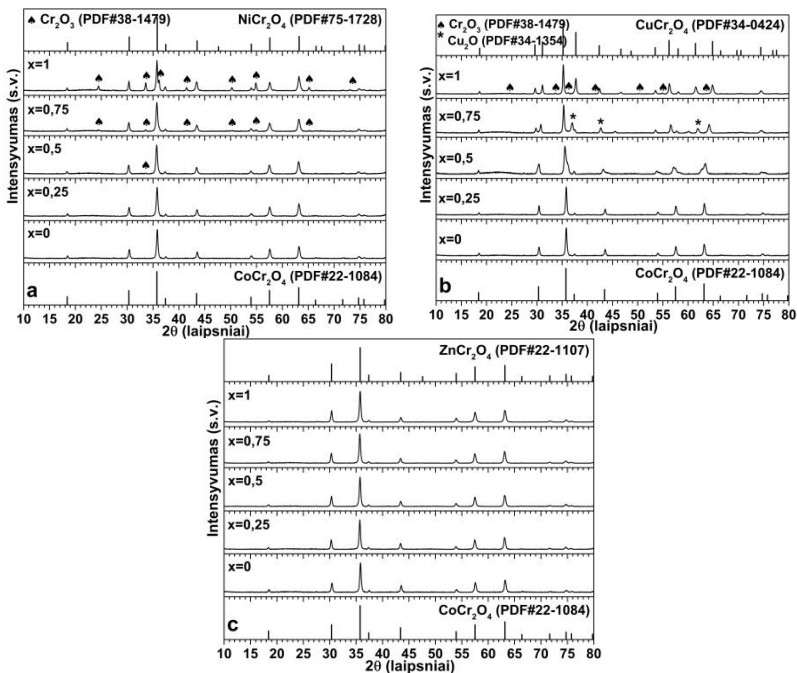


8 pav. Zolių-gelių metodu susintetintų $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ mėginių, kaitintų $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, difraktogramos. $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ (a), Cu^{2+} (b) ir Zn^{2+} (c)

Kaip matome, tik Zn^{2+} pakeisti junginiai (8c pav.) yra vienfaziai visame pakaitų intervale. Ni^{2+} (8a pav.) ir Cu^{2+} (8b pav.) pakeitimo atvejais, vienfaziai junginiai gauti tik keičiant kobaltą minėtais kationais iki 50 %. Įvedant didesnius nikelio ir vario kiekius ($x = 0,75$ ir 1) gaunami oksidų mišiniai.

2.2.2. Sintezė sonocheminiu metodu

9 pav. pateiktos $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ pigmentų ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} ; $x = 0-1$), susintetintų $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, difraktogramos.



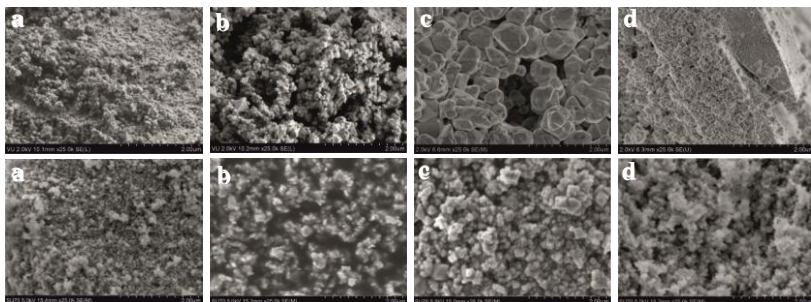
9 pav. Sonocheminiu būdu susintetintų $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ mėginių, kaitintų $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, difraktogramos. $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ (a), Cu^{2+} (b) ir Zn^{2+} (c)

Kaip ir zolių-gelių sintezės atveju, tik cinku pakeisti junginiai (9c pav.) yra vienfaziai. Variu (9b pav.) bei nikeliumi (9a pav.) pakeisti mėginiai prie aukštesnių pakeitimo laipsnių ($x = 0,75$ ir 1 vario atveju ir $x = 0,5; 0,75$ ir 1 nikelio atveju) vėl yra oksidų mišiniai.

2.2.3. Morfologinis ir spalvinis pigmentų bei jų glazūrų apibūdinimas

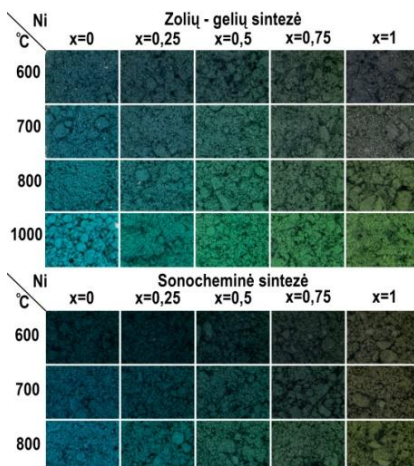
Pigmentai, susintetinti abiem sintezės metodais, ištirti skenuojančia elektronine mikroskopija. Iš SEM nuotraukų (10 pav.)

galime matyti, kad sonocheminiu sintezės metodu gautų mėginių dalelės yra mažesnės.



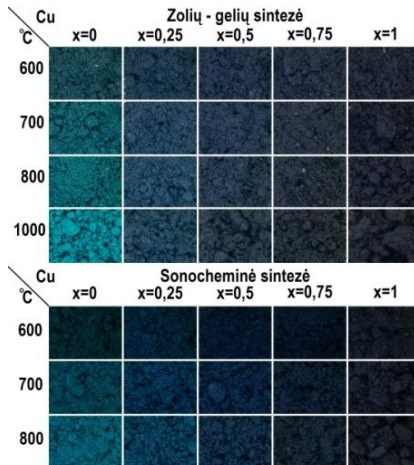
10 pav. Zolių-gelių (viršus) ir sonochemijos (apačia) sintezės metodais susintetintų CoCr_2O_4 (a), NiCr_2O_4 (b), CuCr_2O_4 (c) ir ZnCr_2O_4 (d) SEM nuotraukos

Nepriklausomai nuo sintezės metodo, pigmentų spalva vizualiai smarkiai nesiskiria. Nikeliu pakeistų pigmentų atspalviai, priklausomai nuo pakeitimo laipsnio, kinta nuo mėlynai žalių iki žalių (žr. 11 pav.).

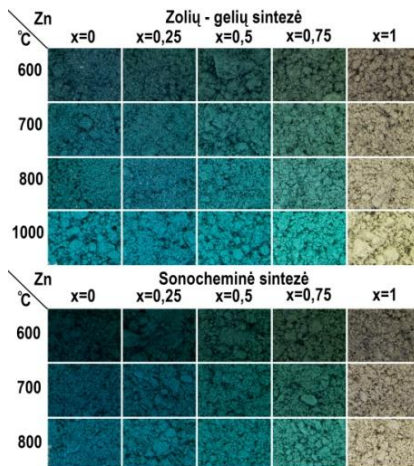


11 pav. $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ pigmentų, susintetintų zolių-gelių ir sonocheminiu sintezės metodais prie skirtingų kaitinimo temperatūrų, nuotraukos

Variu pakeistų pigmentų atspalviai kinta nuo mėlynai žalių iki juodų (žr. 12 pav.), o pakeistų cinku – nuo mėlynai žalių iki smėlio gelsvumo spalvos (13 pav.).



12 pav. $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ pigmentų, susintetintų zolių-gelių ir sonocheminiu sintezės metodais prie skirtingų kaitinimo temperatūrų, nuotraukos



13 pav. $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ pigmentų, susintetintų zolių-gelių ir sonocheminiu sintezės metodais prie skirtingų kaitinimo temperatūrų, nuotraukos

Galime pastebėti bendrą tendenciją, kad pigmentų, susintetintų aukštesnėse temperatūrose, atspalviai tampa šviesesni.

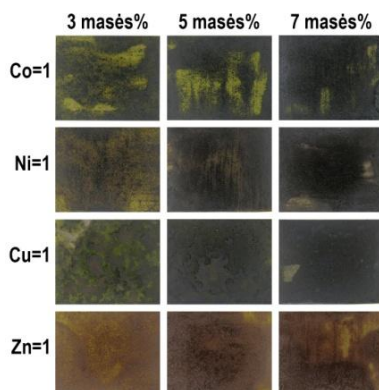
Tiek pigmentai, tiek glazūros ištirti spalviniu CIELab tyrimo metodu. Parametras L^* parodo mėginio šviesumą, kur $L^* = 0$ yra juoda spalva, o $L^* = 100$ – balta. Parametras a^* atitinka žalius (neigiamos parametro reikšmės) arba raudonus (teigiamos reikšmės) mėginio atspalvius, o parametro b^* teigiamos ir neigiamos vertės parodo atitinkamai geltonus ir mėlynus atspalvius. Švininių glazūrų su skirtingais pigmentų, susintetintų zolių-gelių metodu, kiekiais CIELab tyrimo rezultatai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Švininių glazūrų su skirtingais zolių-gelių metodu susintetintų MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} ir Zn^{2+}) pigmentų kiekiais CIELab spalvinių parametrų vertės

Pigmentas		L^*	a^*	b^*
Formulė	masės %			
CoCr_2O_4	3	38,17	1,79	6,49
	5	37,36	0,79	5,60
	7	35,18	-0,31	-0,49
NiCr_2O_4	3	37,30	3,74	4,67
	5	35,60	2,34	1,22
	7	35,07	1,21	-0,46
CuCr_2O_4	3	36,99	1,92	5,64
	5	36,64	0,59	0,94
	7	34,09	0,04	-0,68
ZnCr_2O_4	3	40,94	10,94	10,06
	5	38,80	7,49	4,49
	7	39,85	8,81	6,11

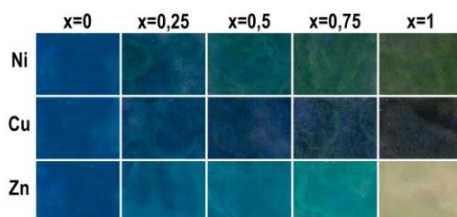
14 pav. pateiktos šių švininių glazūrų nuotraukos. Iš nuotraukų matyti, kad dauguma glazūrų yra tamsiai žalių atspalvių. Glazūros su pigmentu ZnCr_2O_4 pasižymi rudais atspalviais. Taip pat pastebimas glazūrų tamsėjimas didinant pigmento kiekį. Šių regimųjų glazūrų duomenų nelabai patvirtina CIELab tyrimo rezultatai – pagal spalvinius parametrus, glazūros turėtų pasižymėti vidutiniškai

tamsiai rudais arba pilkais atspalviais. Rezultatų neatitikimas galėtų būti paaiškinamas tuo, kad CIELab spalvinė analizė yra taškinis tyrimo metodas, o gautos glazūros pasižymi margumu.



14 pav. Švininių glazūrų su skirtingais $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} ir Zn^{2+}) pigmentų, susintetintų zolių-gelių sintezės metodu, kiekiais, nuotraukos

Bešvinių glazūrų spalvinių parametru duomenys labiau atitinka pačių pigmentų spalvinių parametru reikšmes. Glazūrų nuotraukos pateiktos 15 pav., o spalvinių parametru vertės – 3 lentelėje.



15 pav. Bešvinių glazūrų su zolių-gelių metodu susintetintais $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$ ir 1) pigmentais nuotraukos

Iš 3 lentelės duomenų matome, kad visų glazūrų, išskyrus glazūros su pigmentu CuCr_2O_4 , parametro a^* reikšmės yra neigiamos, ir tai patvirtina glazūrų žalią atspalvį.

3 lentelė. Bešvinių glazūrų su zolių-gelių metodu susintetintais $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ir Zn^{2+}) pigmentais CIELab spalvinių parametru skaitmeninės vertės

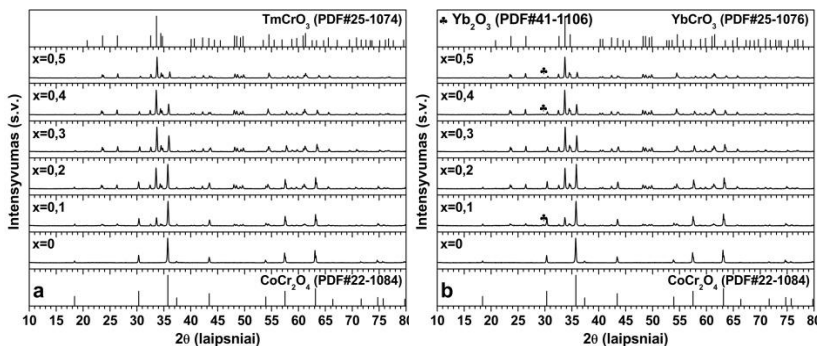
Mėginys	L^*	a^*	b^*
CoCr_2O_4	42,29	-0,76	-2,25
NiCr_2O_4	33,42	-4,63	1,04
CuCr_2O_4	38,15	2,90	-1,92
ZnCr_2O_4	50,34	-1,18	6,31

2.3. $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ pigmentų ir jų glazūrų sintezė ir apibūdinimas

Šioje dalyje pateikti kobalto chromito, Cr^{3+} dalinai keičiant Tm^{3+} ir Yb^{3+} , pigmentų, susintetintų zolių-gelių metodu, tyrimų rezultatai.

2.3.1. XRD analizė

16 pav. pateiktos $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ mėginių ($x = 0-0.5$), susintetintų 1000°C temperatūroje, difraktogramos.



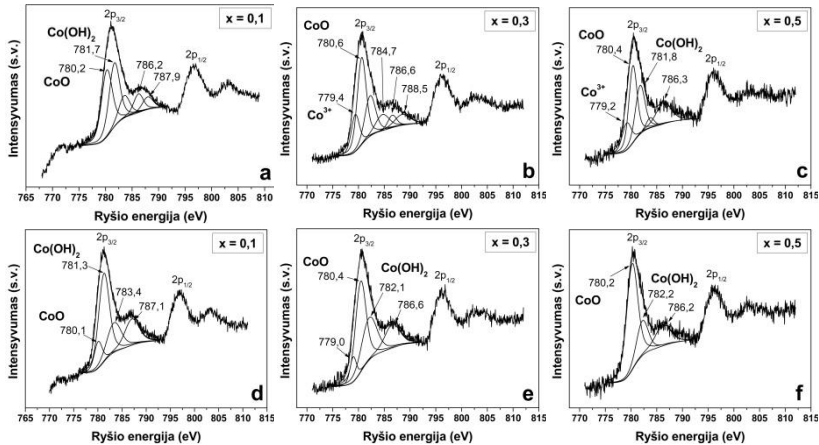
16 pav. $\text{CoCr}_{2-x}\text{Tm}_x\text{O}_4$ (a) ir $\text{CoCr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{O}_4$ (b) pigmentų ($x = 0-0.5$), susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų 1000°C temperatūroje, difraktogramos

Nustatyta, kad susidarė špinelio ir perovskito kristalinių fazių mišiniai. $\text{CoCr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{O}_4$ mėginių atveju taip pat nustatyta ir papildoma Yb_2O_3 fazė. Mėginiuose, kurių pakeitimo laipsnis $x \leq 0,2$,

dominuojanti fazė yra špinelis. Detalesni tyrimai parodė, kad lantanoidų perovskitų charakteringos difrakcinės smailės ima ryškėti mėginiuose, kurių $x \geq 0,03$.

2.3.2. XPS analizė

$\text{CoCr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ $\text{Co}2p$ srities XPS spektrai pateikti 17 pav.

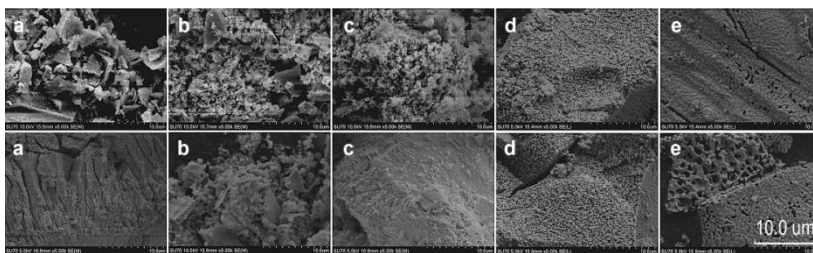


17 pav. $\text{CoCr}_{2-x}\text{Tm}_x\text{O}_4$ (a–c) ir $\text{CoCr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{O}_4$ (d–f) mėginių, kaitintų $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, $\text{Co}2p$ srities XPS spektrai

Katijono Co^{3+} ryšio energija (apie 779,4 ir 779,2 eV) nustatyta tik Tm^{3+} pakeistuose mėginiuose, kurių pakeitimo laipsniai $x = 0,3$ ir $0,5$ (atitinkamai 17b ir 17c pav.). XPS analizė patvirtino, kad pagrindinis kobalto oksidacijos laipsnis yra +2, o naujos CoCo_2O_4 fazės susidarymo hipotezė nepasitvirtino.

2.3.3. Morfologinis ir spalvinis pigmentų bei jų glazūrų apibūdinimas

18 pav. pateiktos susintetintų $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ pigmentų su skirtingais lantanoidų kiekiais SEM nuotraukos.



18 pav. $\text{CoCr}_{2-x}\text{Tm}_x\text{O}_4$ (viršus) ir $\text{CoCr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{O}_4$ (apačia) pigmentų, susintetintų zolių-gelių metodu, SEM nuotraukos. Lantanoidų kiekiai: a) $x = 0$; b) $x = 0,01$; c) $x = 0,05$; d) $x = 0,1$ ir e) $x = 0,5$

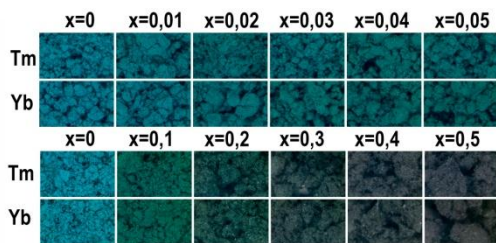
Pigmentai su mažesnėmis lantanoidų koncentracijomis pasižymi netaisyklingos formos ir nevienodo dydžio dalelėmis. Didinant Tm ir Yb kiekius, susidaro sferinės, linkusios aglomeruotis, dalelės.

4 lentelė. $\text{CoCr}_{2-x}\text{Tm}_x\text{O}_4$ ir $\text{CoCr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{O}_4$ mėginių, kaitintų $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, CIELab spalvinių parametų skaitmeninės vertės

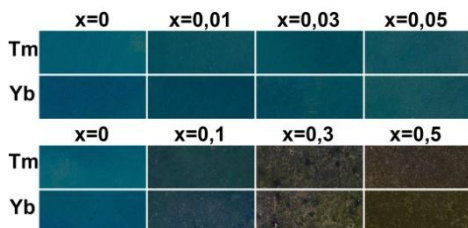
Tm kiekis (x)	L^*	a^*	b^*	Yb kiekis (x)	L^*	a^*	b^*
0	52,38	-21,01	-9,03	0	52,42	-21,28	-9,36
0,01	49,97	-14,97	-5,97	0,01	50,25	-16,14	-6,33
0,03	49,31	-15,04	-5,08	0,03	48,65	-13,17	-3,19
0,05	48,47	-12,56	-3,39	0,05	47,31	-4,83	3,15
0,1	44,25	-5,48	0,63	0,1	44,55	-6,58	0,67
0,3	41,86	-0,98	0,73	0,3	43,14	-0,59	-0,11
0,5	42,45	-0,02	-0,29	0,5	43,55	-0,03	-0,42

$\text{CoCr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,3$ ir $0,5$) pigmentų išmatuotų spalvinių parametų reikšmės apibendrintos 4 lentelėje. Didinant lantanoidų koncentraciją parametro L^* vertės mažėja, o parametų a^* ir b^* vertės tampa teigiamomis. Aukščiausių pakeitimo laipsnių ($x = 0,3$ ir $0,5$) pigmentų artimos viena kitai parametų a^* ir b^* vertės parodo rudą pigmentų atspalvį.

Glazūrų spalvinių tyrimų rezultatai yra labai panašūs į pigmentų. Tai patvirtina ir pigmentų (19 pav.) bei glazūrų (20 pav.) nuotraukos.



19 pav. $\text{CoCr}_{2-x}\text{Tm}_x\text{O}_4$ ir $\text{CoCr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{O}_4$ pigmentų, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, nuotraukos



20 pav. Bešvinių glazūrų su $\text{CoCr}_{2-x}\text{Tm}_x\text{O}_4$ ir $\text{CoCr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{O}_4$ pigmentais nuotraukos

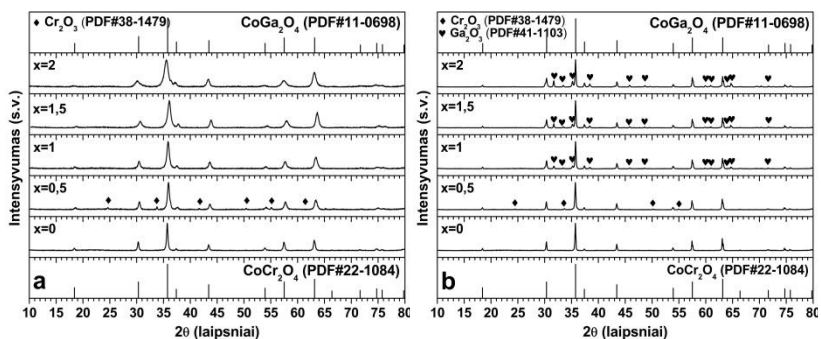
Akivaizdu, kad nuo dominuojančios fazės priklauso ir pigmentų bei jų glazūrų spalva. Vyraujanti špinelio fazė suteikia žaliai mėlynus, o vyraujanti perovskito fazė – žaliai rudus atspalvius.

2.4. $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ pigmentų ir jų glazūrų sintezė ir apibūdinimas

Šioje disertacijos dalyje pateikti kobalto chromito, Cr^{3+} keičiant Ga^{3+} , pigmentų, susintetintų zolių-gelių metodu, tyrimų rezultatai.

2.4.1. XRD analizė

Galiu pakeistų kobalto chromito pigmentų difraktogramos pateiktos 21 pav. Nustatyta, kad $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje kaitinti mėginiai yra CoCr_2O_4 ir CoGa_2O_4 špinelių kieti tirpalai (21a pav.).

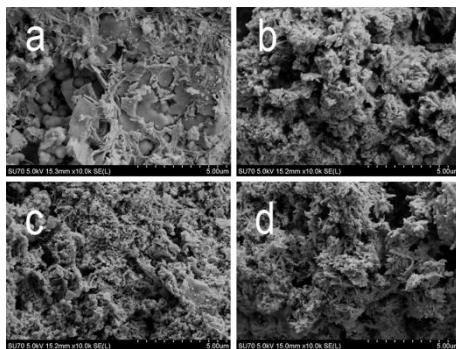


21 pav. $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ pigmentų ($x = 0-2$), susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų $700\text{ }^\circ\text{C}$ (a) bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (b) temperatūrose, difraktogramos

Deja, žemiausio pakeitimo laipsnio mėginyje aptikta ir priemaišinė Cr_2O_3 kristalinė fazė. Mėginius atkaitinus $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje (21b pav.) išryškėja papildomos neintensyvios Ga_2O_3 fazės difrakcinės smailės, kurių nesimatė žemesnėje temperatūroje kaitintų mėginių difraktogramose.

2.4.2. Morfologinis ir spalvinis pigmentų bei jų glazūrų apibūdinimas

Galui pakeistų pigmentų SEM nuotraukos pateiktos 22 pav.



22 pav. $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ pigmentų, kai $x = 0,5$ (a, c) ir $x = 2$ (b, d), susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų $700\text{ }^\circ\text{C}$ (a, b) bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (c, d) temperatūrose, SEM nuotraukos

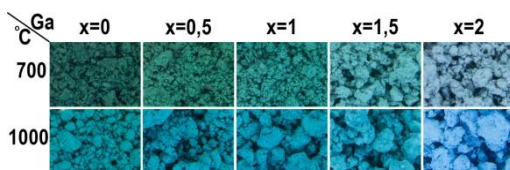
Žemesnėje temperatūroje kaitintų pigmentų (22a ir b pav.) dalelės, nepriklausomai nuo pakeitimo laipsnio, yra netaisyklingos formos, o atkaitintų aukštesnėje temperatūroje (22c ir d pav.) – plokščių adatėlių formos. Visų mėginių dalelės pasižymi smarkia aglomeracija.

5 lentelė. $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ pigmentų, kaitintų 1000 °C temperatūroje, ir jų bešvinių glazūrų CIELab spalvinių parametrų skaitmeninės vertės

Ga kiekis (x)	Pigmentas			Glazūra		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	47,69	-8,31	-3,89	33,47	-10,92	-10,36
0,5	50,25	-12,39	-7,56	30,86	-7,59	-4,41
1	48,48	-8,49	-5,60	31,53	-4,01	-4,16
1,5	52,48	-11,83	-8,36	30,74	-4,32	-6,84
2	54,44	-9,48	-14,07	27,69	3,67	-9,35

Susintetintų $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ pigmentų ir jų šarminių glazūrų spalvinių parametrų tyrimų rezultatai pateikti 5 lentelėje. Pigmentų šviesumo parametro L^* vertės didėja didinant Ga^{3+} koncentraciją, o glazūrų atvirkščiai – mažėja. Taip pat smarkiai išsiskiria mėginio su $x = 0,5$ parametro a^* vertė, kuri yra pati neigiamiausia tiek pigmentų, tiek glazūrų atveju. Tokius rezultatus galima paaiškinti priemaišinės chromo(III) oksido fazės įtaka žaliai spalvai. Be to, pastebimas pigmentų parametro b^* neigiamų verčių didėjimas didinant galio koncentraciją, t. y. mėlynos spalvos intensyvėjimas.

Sutinkamai su CIELab tyrimų rezultatais, pigmentų atspalviai kinta nuo žaliai mėlynų iki šviesiai mėlsvų (23 pav.).



23 pav. $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ pigmentų, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų skirtingose temperatūrose, nuotraukos

Akivaizdu, kad 1000 °C temperatūroje kaitinti pigmentai pasižymi šviesesnėmis spalvomis. Glazūrų CIELab tyrimo rezultatų vizualus patvirtinimas pateiktas 24 pav.



24 pav. Bešvinių glazūrų su Ga pakeistais pigmentais nuotraukos

Iš glazūrų labiausiai išsiskiria glazūra su $\text{CoCr}_{1,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_4$ pigmentu, turinti žalią atspalvį, bei glazūra su pilnai pakeistu pigmentu CoGa_2O_4 , esanti violetiniai mėlyna.

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad trijų komercinių analogiškų istoriniams pigmentų (malachito, kobalto butelio žaliojo ir chromo(III) oksido) cheminė sudėtis atitinka gamintojo *Kremer Pigmente* kataloge nurodytą sudėtį. Likusiųjų šešių pigmentų (verdigris, Viktorijos, kobalto, Egipto, Florencijos žaliųjų bei žaliojo jaspio) sudėtis skiriasi nuo nurodytos.
2. Parodyta, kad XRD analizės metodu šviningės glazūros mišinyje lengviausia aptikti verdigrį. Kiek sunkiau mišiniuose nustatyti malachitą, abu kobalto žaliuosius bei Viktorijos žaliąjį pigmentus, o chromo ir Egipto žalieji bei abu žaliųjų žemių pigmentai mišiniuose neaptikti. Taip pat nustatyta, kad glazūrų mišiniuose FTIR metodu 4000–600 cm^{-1} srityje aptinkami tik C–O ryšį turintys pigmentai (malachitas ir verdigris).
3. Vienfaziai špineliai CoCr_2O_4 ir $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0-1$, žingsnis 0,25) sėkmingai susintetinti zolių-gelių ir sonocheminiu sintezės metodais. Tačiau Ni ir Cu pakeistų chromitų ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ir $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$) fazinė sudėtis prie aukštesnių pakeitimo laipsnių 0,75 ir 1 yra špinelio ir paprasto oksido kristalinių fazių mišinys.
4. Susintetintų pigmentų spalva priklauso nuo tetraedrinio katijono A^{2+} prigimties: Ni^{2+} koncentracijos didinimas pigmentams suteikė

šiltai žalių atspalvių, o Zn^{2+} – nuo mėlynai žalių iki žalsvai geltonų tonų. Cu^{2+} pakeisti mėginiai palapsniui iš mėlynai žalių pavirto labai tamsiais, beveik juodais. Esminių skirtumų tarp pigmentų, susintetintų abiem sintezės metodais, spalvų nėra.

5. Švininės glazūros, nuspalvintos su susintetintais Co, Ni ir Cu pakeistų mėginių pigmentais, pasižymi tamsiai žaliais, beveik juodais atspalviais. Zn pakeistų pigmentų glazūros yra rudų atspalvių. Bešvinių glazūrų spalvos atitinka pigmentų spalvas.

6. Nustatyta, kad zolių-gelių metodu susintetinti $CoCr_{2-x}Ln_xO_4$ ($Ln = Tm^{3+}$ ir Yb^{3+}) pigmentai prie aukštesnių lantanoidų koncentracijų ($x = 0,05-0,5$) yra kobalto chromito ir atitinkamų lantanoidų perovskitų kristalinių fazių mišiniai.

7. Pigmentų ir jų atitinkamų bešvinių glazūrų spalvos priklauso nuo dominuojančios fazės: vyraujant špinelio fazei, spalvos yra mėlynai žalios, o dominuojanti perovskito fazė mėginiams suteikia tamsiai rudų atspalvių.

8. Nustatyta, kad $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje kaitinti $CoCr_{2-x}Ga_xO_4$ mėginiai yra $CoCr_2O_4$ ir $CoGa_2O_4$ špinelių kietieji tirpalai. Mėginio su žemiausiu pakeitimo laipsniu 0,5 difraktogramoje aptikta ir Cr_2O_3 priemaiša. Įdomu tai, kad mėginių ($x = 1-2$), kaitintų $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, difraktogramose išryškėja neintensyvios Ga_2O_3 fazės difrakcinės smailės, kurios neaptinkamos žemesnėje temperatūroje kaitintų mėginių difraktogramose.

9. $CoCr_{2-x}Ga_xO_4$ pigmentų ir jų bešvinių glazūrų spalvinės savybės skiriasi. Keičiant chromą galiu, pigmentų mėginiai iš mėlynai žalių tampa šviesiai melsvais. $CoGa_2O_4$ pigmentas glazūrą stebėtinai nuspalvino violetiniai mėlyna spalva. Cr_2O_3 priemaiša tiek pigmentui, tiek glazūrai, suteikia žalius atspalvius.

10. SEM metodas leido įvertinti susintetintų pigmentų paviršiaus morfologinius ypatumus. Nustatyta, kad visų mėginių dalelės yra linkusios aglomeruotis.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. **Grazenaite E.**, Jasulaitiene J., Ramanauskas R., Kareiva A. *Sol-gel synthesis, characterization and application of lanthanide-doped cobalt chromites ($\text{CoCr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$; $\text{Ln} = \text{Tm}^{3+}$ and Yb^{3+})*. Journal of the European Ceramic Society. 2018, 38: 3361-3368.
2. **Grazenaite E.**, Pinkas J., Beganskiene A., Kareiva A. *Sol-gel and sonochemically derived transition metal (Co, Ni, Cu, and Zn) chromites as pigments: A comparative study*. Ceramics International. 2016, 42: 9402-9412.
3. **Grazenaite E.**, Kiuberis J., Beganskiene A., Senvaitiene J., Kareiva A. *XRD and FTIR characterisation of historical green pigments and their lead-based glazes*. Chemija. 2014, 25 (4): 199-205.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. **Grazenaite E.**, Kareiva A. *Cobalt chromite based pigments as colorants for ceramic glazes: The influence of the substitution type // There is no future without the past: Science on the interface of 19th-20th centuries. The international conference dedicated to the 215th birth anniversary of Ignacy Domeyko. Vilnius, Lithuania, 28-30 Jul 2017, pp. 78-79.*
2. **Grazenaite E.**, Kareiva A. *Galium doped cobalt chromites as ceramic pigments // Functional materials and Nanotechnologies 2017: international conference. Tartu, Estonia, 24-27 Apr 2017, p. 91.*
3. **Grazenaite E.**, Kareiva A. *Sol-gel synthesis of cobalt chromite powders doped with lanthanides // Advanced materials and technologies: the 18th international conference-school. Palanga, Lithuania, 27-31 Aug 2016, p. 102.*
4. **Grazenaite E.**, Kareiva A. *Commercial and sol-gel derived cobalt chromites as ceramic pigments: a comparative study //*

Chemistry and chemical technology 2016: international conference of Lithuanian Society of Chemistry. Vilnius, Lithuania, 28-29 Apr 2016, p. 227.

5. **Grazenaite E.** *Thermal behaviour of the precursors for transition metal (Co, Ni, Cu and Zn) chromites synthesized via aqueous coprecipitation, sol-gel and sonochemical synthesis routes* // Nanochemistry and nanomaterials 2015: 2nd international conference of chemists: the international conference. Vilnius, Lithuania, 22-24 Oct 2015, p. 24.

6. **Grazenaite E.**, Beganskiene A., Pinkas J., Kareiva A. *Synthesis, characterisation and application of novel green pigments $Co_{(1-x)}M_xCr_2O_4$ ($M = Cu, Zn, Ni$)* // Advanced materials and technologies 2015: the international conference, Palanga, Lithuania, 27-31 Aug 2015, p 76.

7. **Grazenaite E.**, Pinkas J., Roupцова P., Losos Z., Kareiva A. *Synthesis and characterisation of $Co_{1-x}M_xCr_2O_4$ as green pigments* // Chemistry and chemical technology 2015: international conference of Lithuanian Chemical Society, dedicated to Professor Vitas Daukšas on his 80th birth anniversary, Vilnius, Lithuania, 23 Jan 2015, pp 83-85.

8. **Grazenaite E.**, Senvaitiene S., Kiuberis J., Kareiva A. *Characterization of green historical pigments and glazes using FTIR and XRD analysis methods* // Chemistry and chemical technology 2014: the international conference, Kaunas, Lithuania, 25 Apr 2014.

GYVENIMO APRAŠYMAS

Gimimo data, vieta 1988 02 23, Vilnius
Telefonas +370 695 64861
El. paštas grazenaite@gmail.com

Išsilavinimas

2013 – 2017 Fizinių mokslų srities, chemijos mokslo krypties doktorantūros studijos, Vilniaus universitetas

2010 – 2013 Chemijos magistro laipsnis, Vilniaus universitetas

2006 – 2010 Konservavimo ir restauravimo chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis, Vilniaus universitetas

1996 – 2006 Vidurinis išsilavinimas, Vilniaus Simono Stanevičiaus vidurinė mokykla

Darbo patirtis

2016 01 – dabar Paminklotvarkininkė, Kultūros paveldo centras

2015 09 – 2017 12 Laborantė – technikė, Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas. Lietuvos mokslo tarybos projektas “Fabrication of low crystalline calcium phosphate and its initial *in vivo* evaluation for artificial bone substitutes with higher osteoconductivity” (No. LJB-2/2015)

2014 04 – 2014 07 Chemijos fakulteto koordinatorė, dėstytoja–konsultantė Lietuvos neformaliojo švietimo centro projekte mobilioji mokslinė laboratorija „MoMoLab“

2008 08 – 2008 12 Chemikė – technologė, Lietuvos pilių tyrimo centras „Lietuvos pilys“

2006 09 – 2012 05 Studentų atstovė skirtingose pareigose, Vilniaus universiteto Studentų atstovybė ir Chemikų studentų klubas „LP“

Mokslinės stažuotės ir kursai užsienyje

2015 12 07 – 2015 12 11 Tarptautiniai mokymai, Magurele–Ilfov, Rumunija

2015 05 26 – 2015 05 28 Tarptautinė mokykla, Liubliana, Slovėnija

2014 09 01 – 2015 02 28 Stažuotė, Masaryko universitetas, Brno, Čekijos Respublika

SUMMARY

INORGANIC GREEN PIGMENTS: INVESTIGATION OF HISTORICAL AND SYNTHESIS OF NOVEL PIGMENTS BY SOL-GEL METHOD

The aim of this work was to investigate the analogous pigments to historical green pigments and to develop novel cobalt chromite based pigments and compare their abilities to colour corresponding ceramic glazes. 9 commercial pigments and their lead-based glaze mixtures were investigated by XRD analysis and FTIR spectroscopy methods. According to XRD analysis results, the chemical composition of three purchased pigments (malachite, cobalt bottle green and chrome oxide green) corresponded to the given in the Kremer Pigmente catalogue. However, the chemical composition of the rest six pigments (verdigris, Victoria, cobalt, Egyptian, and Florentine greens and green jasper) differed from nominal one. It was demonstrated that only verdigris could be easily determined by XRD analysis in its glaze mixture. Malachite, cobalt green, cobalt bottle green, chrome oxide green and Victoria green could be hardly distinguished whereas Egyptian green, Florentine green and green jasper would be completely undetectable. Moreover, it was demonstrated that FTIR analysis of green pigments in glaze mixtures in the range of 4000–600 cm^{-1} is possible only for pigments containing carboxyl or carbonate functional groups (malachite and verdigris).

$\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ (M = Ni, Cu, and Zn; x = 0–1 with a step of 0.25) samples were synthesised applying two aqueous synthesis approaches: sol-gel and sonochemical synthesis routes. The single-phase Zn-substituted powders were successfully prepared by both synthesis methods. However, the phase compositions of Ni- and Cu-substituted chromites ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ and $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$) were found to be the mixtures of spinel-type and simple oxide crystalline phases at higher substitution ratios of 0.75 and 1. The colour of the pigments depended on the origin of the tetrahedral cation A^{2+} . The

increase of Ni^{2+} content led to warm green colour. The Zn^{2+} enrichment in tetrahedral ligand field gave the variety of green shades from bluish green to yellowish green. Only Cu-doped pigments exhibited less different hues and were dark, nearly black. No main differences of the colours between pigments, produced by the sol-gel and sonochemical synthesis methods were detected. Pb-based ceramic glazes coloured with sol-gel derived pigments displayed dark brownish green, nearly black colours for Co-, Ni-, and Cu-substituted pigments. Glazes with Zn-substituted pigments appeared in more brown hues. Pb-free ceramic glazes, on the other hand, displayed bluish green hues and colours corresponding to the colours of the pigments.

Cobalt chromite samples with substitution of Cr^{3+} by Tm^{3+} , Yb^{3+} or Ga^{3+} ions were prepared by sol-gel method. The XRD analysis of $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{Tm}^{3+}$ and Yb^{3+}) pigments with different substitutional level of lanthanide ($x = 0-0.5$) revealed that powders with higher concentration of lanthanide ($x = 0.05-0.5$) were mixtures of spinel and perovskite crystalline phases. Slight shifting of the most intense spinel peak to higher 2θ degrees was observed in the samples with $x = 0.1-0.5$. The additional phase of Co_3O_4 was considered. However, the Co2p core level peaks at binding energy $\text{BE} = 780.0-782.2$ eV determined by XPS measurements showed that Co(II) is the main oxidation state of cobalt in these mixed-metal oxides. The colours of obtained $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ pigments and their corresponding ceramic glazes varied depending on the dominant phase: prevailing spinel phase gave bluish-green colour, and the main perovskite phase gave dark brown hue.

The main crystalline phase of the synthesis products in the system of $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ obtained at 700°C was solid solution of cubic CoCr_2O_4 and CoGa_2O_4 spinels. However, additional Cr_2O_3 phase was observed for the sample with $x = 0.5$. Interestingly, XRD patterns of the samples with $x = 1-2$ annealed at 1000°C showed minor amount of Ga_2O_3 crystalline phase, which was not observed in the samples, heated at 700°C . The colours of obtained $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ pigments

and their corresponding ceramic glazes were unexpected. The substitution of Cr^{3+} by Ga^{3+} ion led to the gradual light blueness of the pigment. The impurity of Cr_2O_3 in the sample with the lowest substitution ratio gave the green hue to both the pigment and corresponding ceramic glaze. Surprisingly, the ceramic glaze prepared using fully substituted CoGa_2O_4 pigment turned out to possess violetish blue colour.

SEM analysis revealed that the surface of all synthesised materials was composed of highly agglomerated particles.

Vilniaus universiteto leidykla
Universiteto g. 1, LT-01513 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 40 egz.