

**Автономная некоммерческая общеобразовательная
организация "Физтех-лицей"
(АНОО «Физтех-лицей» им. П.Л. Капицы)**

XX научно-практическая конференция

«Старт в инновации»

Синтез пигментов на основе YInO_3

Выполнили:

Алиев Арсений, 10Г класс

Любезнов Глеб, 10Г класс

Масов Егор, 10Г класс

Рысев Андрей, 10Г класс

Руководитель:

Шестаков Иван Валерьевич,
учитель химии

Московская область, г. Долгопрудный

2021 г.

Оглавление

Введение	3
I. Теоретическая часть.....	4
II. Экспериментальная часть	10
III. Результаты	11
IV. Выводы	12
V. Список литературы.....	13
VI. Приложения	14

Введение

Неорганические красители гораздо более устойчивы, чем органические. Однако традиционные голубые и синие неорганические красители (Египетский синий ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), китайский синий Хань ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) кобальтовый синий (тенарова синь) (CoAl_2O_4) и ультрамарин ($\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_x$)) подвержены разрушающему действию окружающей среды и относительно недолговечны.[1] Недавнее открытие яркого светлосинего $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ и возможность использовать его в качестве красителя привлекает ученых и представителей бизнеса. Не так давно появились первые сообщения о синтезе смешанного оксида с ионом Mn^{3+} в тригональной бипирамидальной координации в качестве хромофора (рис 1). Такие смешанные оксидные пигменты имеют множество преимуществ перед традиционными синтетическими: они более долговечные, яркие, лучше видны в инфракрасном диапазоне и менее вредны для окружающей среды.

Пигменты на основе YInO_3 долговечны, яркие, имеют максимальный коэффициент отражения, а также фотостабильны.

Но и это ещё не всё. Данные пигменты обладают прекрасными отражающими способностями в БИК¹. Например, кобальтовый синий сильно поглощает именно в этом инфракрасном диапазоне, ещё сильнее разогревается под действием солнечных лучей. Поэтому, уже давно существует потребность в синтезе «холодных» пигментов, имеющие ИК-отражающую способность.

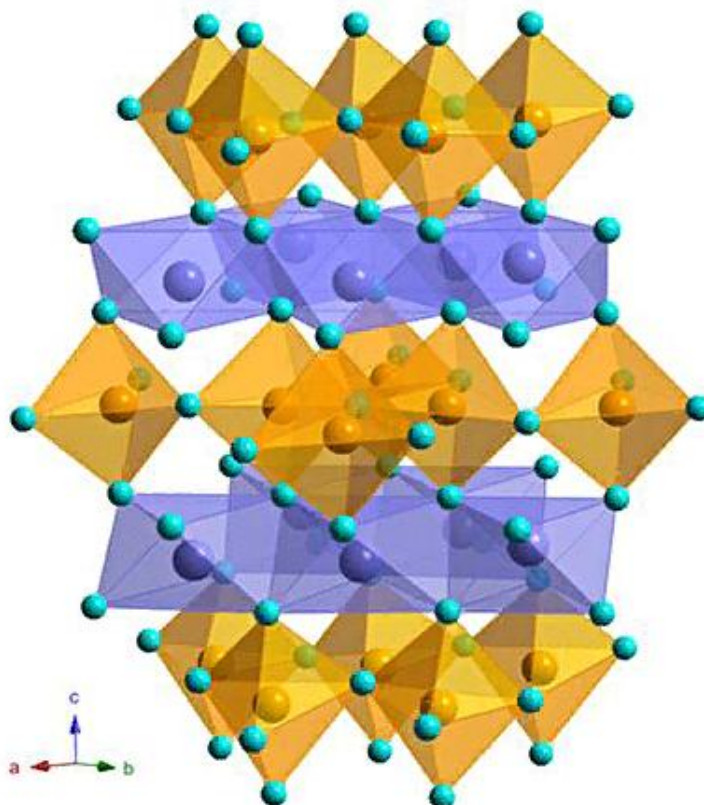


рис 1. Кристаллическая решетка смешанного оксида с ионом Mn^{3+}

¹ Ближнее инфракрасное излучение

Целью данной работы является получение новых пигментов, на основе структуры YInO_3 .

Гипотеза: Мы предполагаем в структуре $\text{YIn}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$ заменить часть индия на кобальт и никель, потому что у них близкие ионные радиусы и равный заряд и получить на этой основе новые пигменты. Предположительно цвет изменится на желто-зеленый.

Задачи исследования:

1. Изучить научную литературу по данной теме;
2. Синтезировать новые пигменты;
3. Проанализировать и описать механизмы получения новых красителей;
4. Сделать выводы.

Методы исследования:

1. Анализ, синтез, обобщение специальной литературы по проблеме исследования;
2. Химический анализ подобных пигментов;
3. Спектральный и дифракционный методы анализа;
4. Систематизация результатов.

Актуальность исследования: Новые пигменты будут превосходить существующие синтетические пигменты по долговечности, термостойкости, отражательной способности и, следовательно, будут обладать наиболее эффективными энергосберегающими свойствами. Ожидается, что полученные результаты могут привести к разработке недорогих, экологически безопасных и высокостабильных неорганических пигментов.

I. Теоретическая часть

Структура кристаллической решетки YInO_3 представляет собой чередующиеся слои октаэдров YO_6 с общей гранью и $\text{TBP}^2 \text{InO}_5$ с общей вершиной. Смешанный оксид $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ можно синтезировать, несмотря на различные длины связей In-O и Mn-O в изоструктурных YInO_3 и YMnO_3 . Замещение небольшой части индия атомами Fe в YInO_3 позволяет получать яркий оранжевый краситель, атомами меди и титана – зелёный. Замещение небольшой части атомов индия в голубом $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ атомами титана и цинка (в эквимольном количестве) дает пурпурный краситель (см. схему 1) .[1,2]

Кристаллы $\text{YMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.5$) выращены методом зонной плавки изучались из-за их сегнетоэлектрических свойств³, но оптические данные так и не были получены.

² TBP - trigonal bipyramidal (тригонально-бипирамидный)

³ Сегнетоэлектричество - это свойство некоторых непроводящих кристаллов, которые демонстрируют спонтанную электрическую поляризацию, делающую одну сторону кристалла положительной, а противоположную - отрицательной, что может быть изменено на противоположное путем приложения внешнего электрического поля.

Сообщалось о синтезе ряда метастабильных пурпурных оксидов вида $YGa_{1-x}Mn_xO_3$, которые были приготовлены золь-гель методом. Оксиды растворялись в кислоте с образованием солей соответствующих металлов, раствор выпаривали, и твёрдый остаток прокаливали.

Преимущество метода в том, что ионы металлов «перемешиваются» ещё в растворе и спекание происходит гораздо быстрее, т.к. идёт по всему объёму порошка.

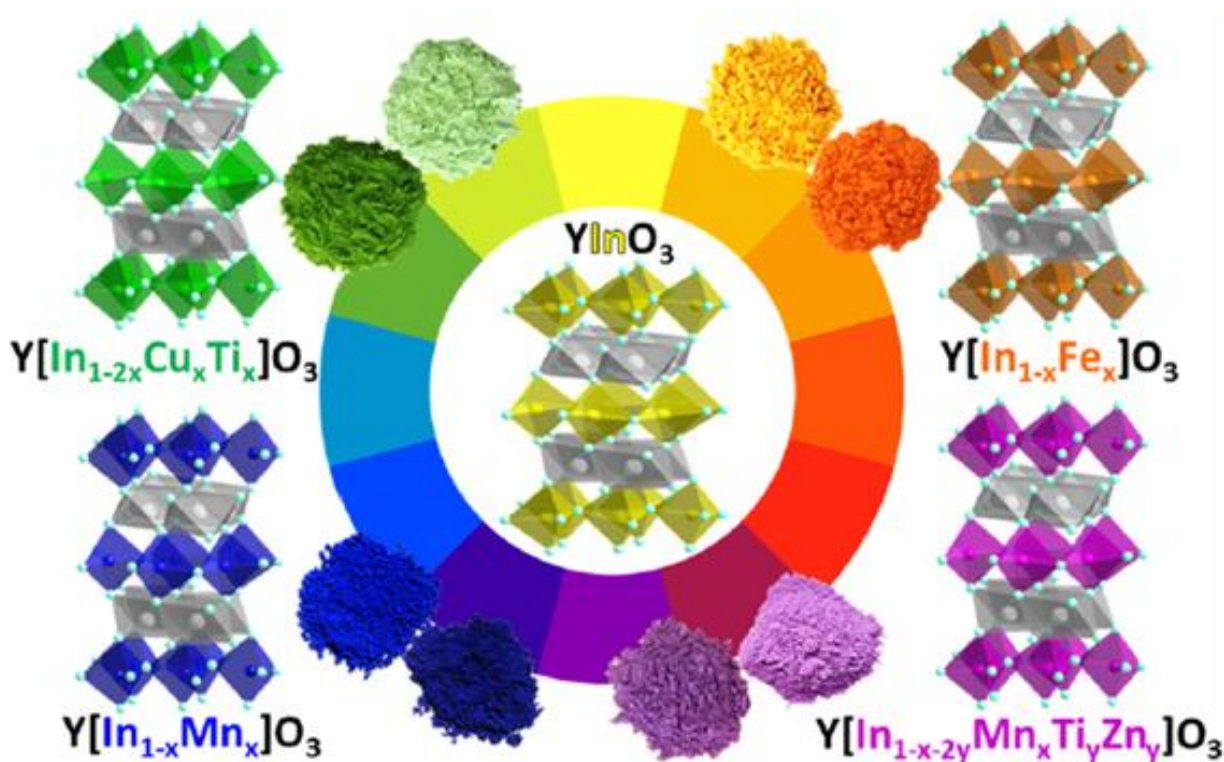


Схема 1. Диапазон цветов в гексагональном $YInO_3$.

Поликристаллические образцы были получены обычным твердофазный синтезом. Стехиометрические количества Y_2O_3 , In_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 и Ga_2O_3 были взвешены и тщательно растёрты в агатовой ступке, с помощью пестика. Смешанные порошки спрессовали в гранулы и обжигали при температуре 1200 °С, в течение 12 часов на воздухе, затем их перетерли, гранулировали, и нагрели до 1300 °С один или два и более раза. Порошки Y_2O_3 и Ga_2O_3 были высушены при температуре 850 °С в ночь перед взвешиванием для того чтобы удалить любую влагу и содержание карбонатов.

Также был изучен гексагональный $YAlO_3$ – $YMnO_3$ смешанный кристалл, синтезированный тем же способом. Установлено, что долго предполагавшаяся гексагональная форма $YAlO_3$ получается из оксокарбоната состава $Y_3Al_3O_8CO_3$ при нагревании на воздухе, приобретая структуру перовскита. Присутствие карбоната в $Y_3Ga_3O_{9-x}(CO_3)_x$ также подтверждено данными инфракрасной спектроскопии. Анализ элементарных ячеек кристаллической решетки предполагает даже большую концентрацию карбоната в гексагональном “ $RGaO_3$ ” ($R = La, Pr, Nd, Sm, or Eu$), чем в

“YGaO₃”. Блестящий пурпурный или фиолетовый цвет могут быть получены добавлением Mn³⁺ в ТВР части структур, похожих на YbFe₂O₄. [3,4]

При добавлении к YIn_{1-x}Mn_xO₃ (x<0.2) титана, алюминия и цинка (YIn_{1-x-2y-z}Mn_xTi_yZn_yAl_zO₃) ярко-синий цвет меняется на различные оттенки фиолетового и пурпурного в зависимости от значений x и y (см. рис. 2)



Рис 2. Изменение цвета от синего до синего к розовому и фиолетовому.

Установлено, что замена иттрия редкоземельными актиноидами (La, Nd, Gd, Dy, Ho, Er, Eu, Yb, Sc), мало влияет на цвет соединения.

Замены на титан, цинк и алюминий дают схожие фиолетовый и пурпурный цвета. Однако, для образцов с высокой концентрацией марганца, замена иттрия редкоземельными элементами делает темные оттенки несколько светлее.

Уменьшение расстояния связи Mn–O предположительно ответственно за сдвиг цвета от синего к фиолетовому, так как энергия d₂₂ состояния, относительно максимума валентной зоны, определяется длиной верхней связи Mn–O (Рис. 3). Точнее, расщепление кристаллического поля для Mn³⁺ связано с соотношением апикальных и базальных плоскостных расстояний Mn–O. Поскольку апикальные расстояния изменяются гораздо больше, чем расстояния в базальной плоскости, именно апикальные расстояния Mn–O соотносят с положением разрешенного d–d перехода. Чтобы приспособиться к большим апикальным расстояниям In–O, угол связи O–In(M)–O для апикальной связи уменьшается при замене In на меньший металл (M = Mn, Ti, Zn, Al). Катионы в выбранном фиолетовом ряду YIn_{1-x}Mn_xO₃. Аналогично, используя меньший Ga³⁺ (0,55 Å) для замены некоторого In³⁺ в YIn_{1-x}Mn_xO₃ также может изменить цвет с синего на фиолетовый или пурпурно-синий, но успешная замена ограничена x = 0,1 твердотельным синтезом. Добавление большего количества Ga к гексагональной решетке потребовало бы золь-гель-

предшественника, который, вероятно, включает включение карбонатных групп в кристаллическую структуру. [5-7]

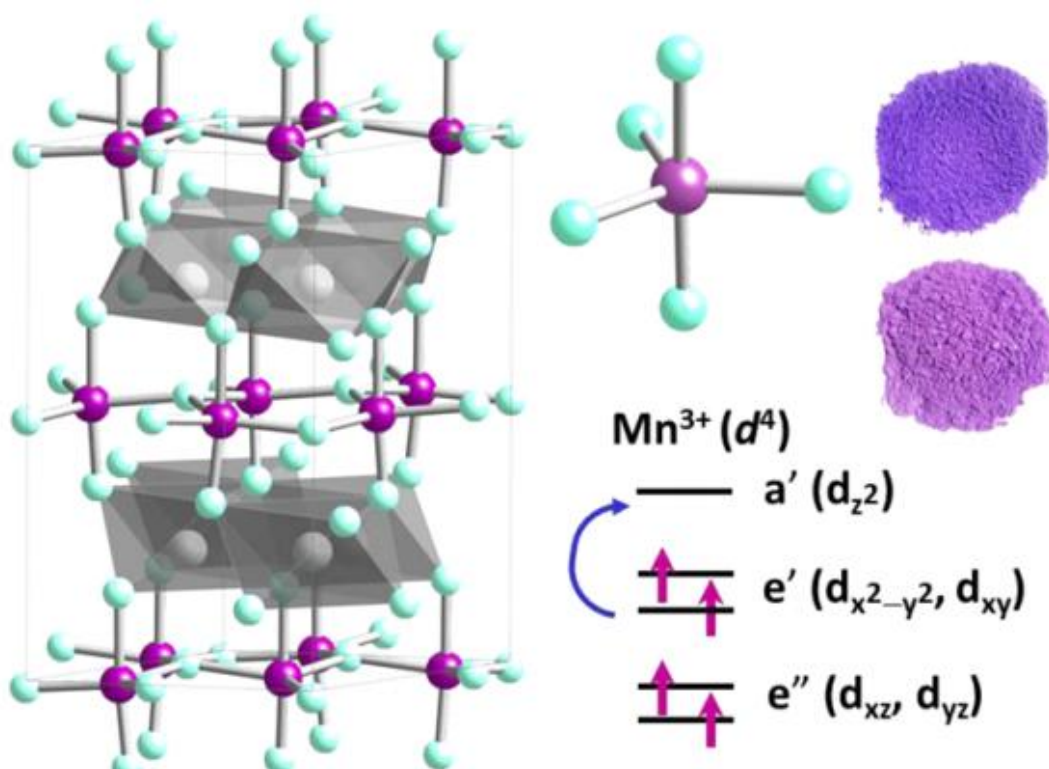


Рис 3. Гексагональная структура YMO_3 , показывающая чередующиеся слои тригональной бипирамиды MO_5 с общими углами и октаэдры YO_6 с общими ребрами ($M = In / Mn / Ti / Zn / Al$, фиолетовые атомы; О-голубые атомы; Y - серые атомы).

Уникальный цвет можно описать с помощью трех координат (L^* , a^* , b^*) в трехмерное цветовое пространство CIE^4 (рис 4.) [8]

Яркость - вертикальная ось L^* ; Оттенок и цвет: значения a^* и b^* на двумерном цветовом круге при определенном значении L^* . Оттенок или насыщенность цвета по краю круга. Цветность или насыщенность меняются с тусклых оттенков на яркие, когда координаты цвета перемещаются от центра (серый) по направлению к периметру круга. Выбранные цвета твердых $YIn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Mn$ (синий), $Mn / Ti / Zn$ (фиолетовый), Cu / Ti (зеленый), Fe (оранжевый)) с данными измерений точки (определяемые значениями a^* и b^*), показанные в двумерном цветовом пространстве (при $L^* = 50$). Соответствующие значения L^* показаны на левой шкале. Вертикальная ось (L^*) дает яркость от 0 (черный) до 100 (белый). Значение (a^*) показывает цвета от зеленого до красного (- до +) и (b^*) от синего до желтого (- до +) со значениями нейтрального серого при ($a^* = 0$ и $b^* = 0$).

При низком содержании Mn ($x = 0,005$), увеличение положительных значений (a^*) с Ti / Zn в + а направление наблюдается, изображая сдвиг в сторону красного. В тоже количество Ti / Zn , заменяет немного лишнего Al^{3+} ($z = 0,1$) на In^{3+} , добавляет более красноватый оттенок. Вдоль оси (b^*) отрицательные значения (b^*) перемещаются в направлении + b. независимо от концентрации Mn , что означает сдвиг в сторону желтый при увеличении Ti / Zn . В общем, собираюсь от синего до фиолетового, цвет кажется немного тусклее или менее ярким (т.е. перемещающимся от периметра к центру), как показано на рисунке 4.

⁴ $CIE L^* a^* b^*$ (CIELAB) - это цветовое пространство (т.е. модель, представляющая цвета в виде упорядоченного списка из трех числовых значений), определенное Международной комиссией по освещению (Commission Internationale d'Eclairage, CIE)

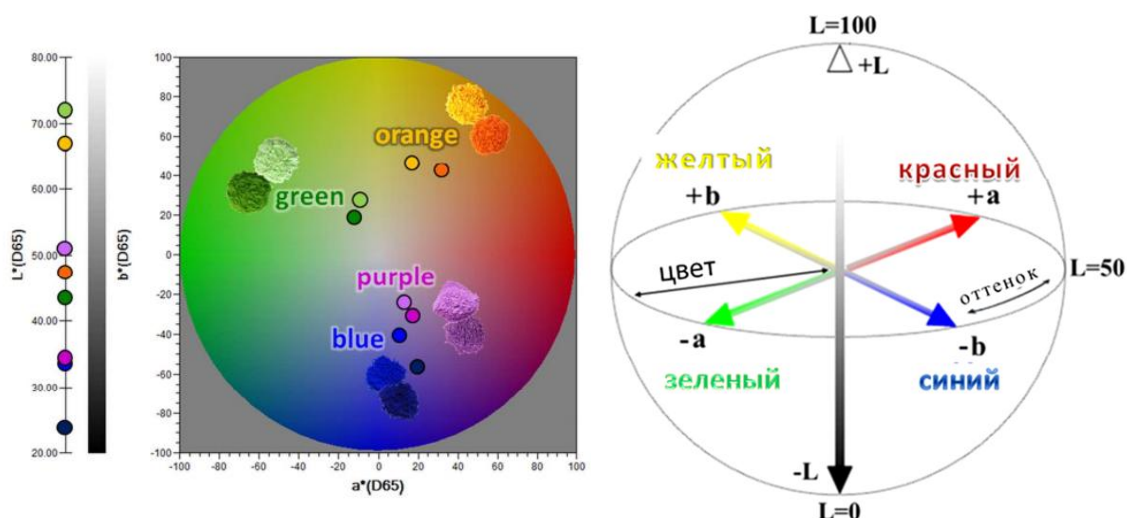


Рис.4. Трехмерное цветовое пространство CIE.

На рисунке 5 представлена дифрактограмма $\text{YIn}_{1-x-2y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{O}_3$ с $x = 0.05$ и $y=0.1-0.4$. На графике виден пик 102, который указывает на наличие сегнетоэлектрика с пространственной группой $R\bar{6}3m$. [9, 10]

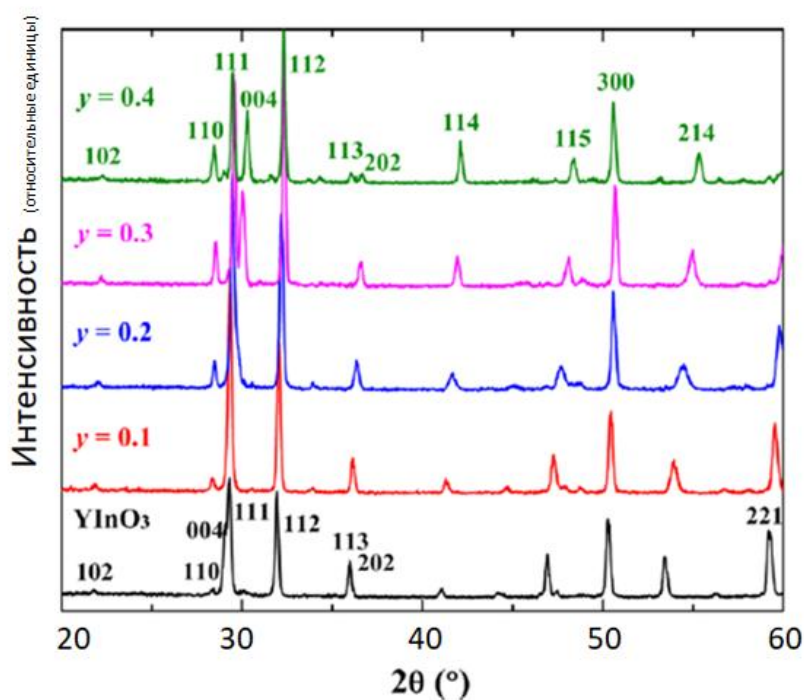


Рис 5. Дифрактограмма $\text{YIn}_{1-x-2y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{O}_3$ с $x = 0.05$ и $y=0.1-0.4$., наиболее высокие пики подписаны для ясности

С увеличением количества Zn и Ti сдвиг в сторону больших углов наблюдается для большей части пиков дифракции, особенно пик 004. Крайне малые сдвиги пиков 110 и 300 говорят о сокращении решетки только вдоль оси с. Параметры элементарной ячейки указаны на рисунке 6.

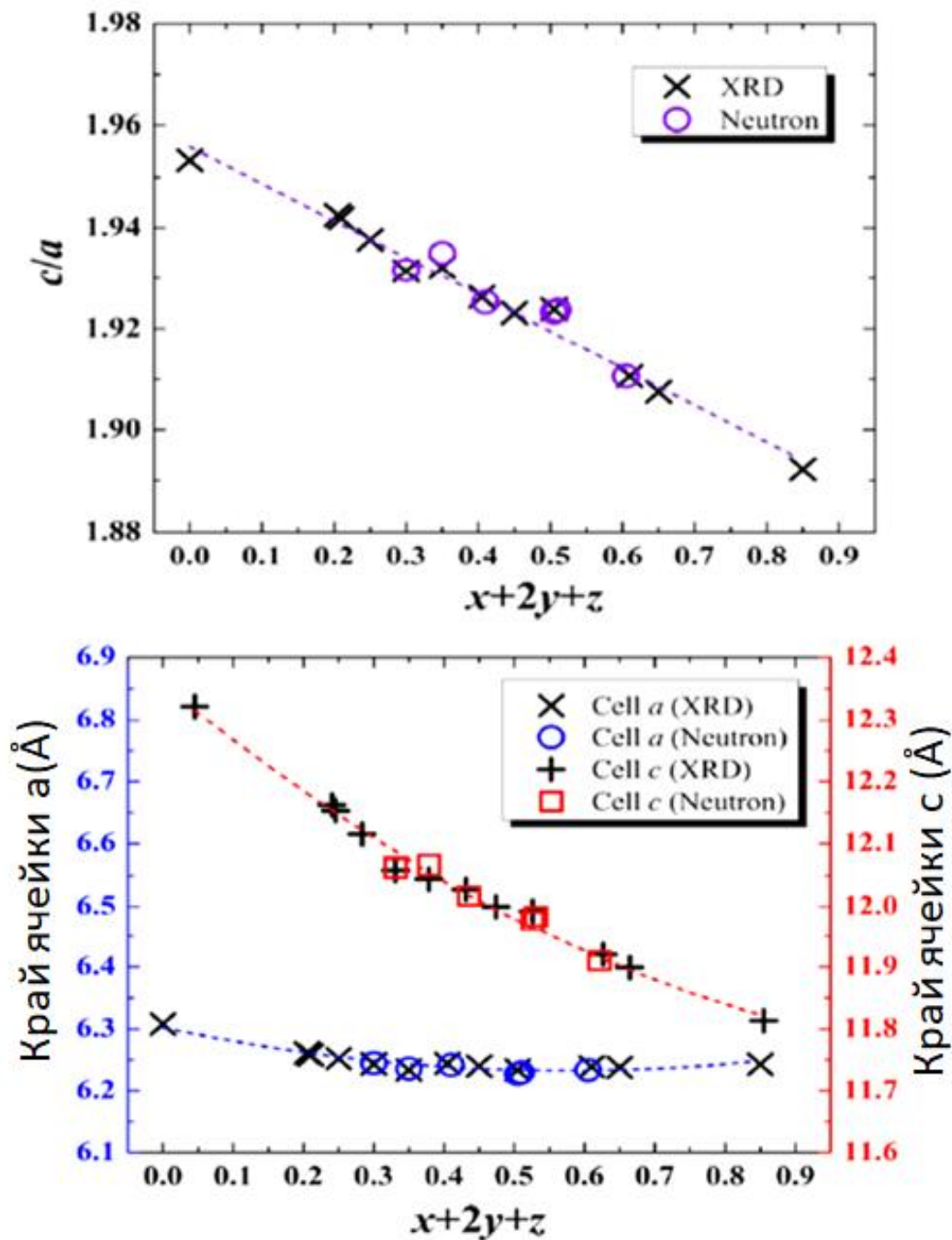


Рис 6. Графики значений длин рёбер элементарной ячейки a и c и их отношения $\frac{c}{a}$ от суммы $x+2y+z$

Края ячеек a , c и соотношение $\frac{c}{a}$ уменьшаются с увеличением количества замещённого индия из-за меньших ионных радиусов Mn, Al, Zn, Ti. На этом рисунке показано, что химическое давление в результате замещения In направлено преимущественно вдоль оси c и влияет на аксиальные расстояния ТВР больше, чем на базальные. Как в случае голубых оксидов $Y(\text{In}, \text{Mn})\text{O}_3$ авторы приписывают схожие данным свойства расстояниям In-O и M-O ($M = \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Zn}$) базисной плоскости в гексагональном $Y\text{In}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ [1]. Разница в размерах существенна только на апикальных

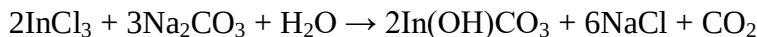
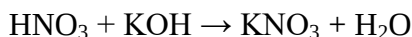
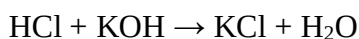
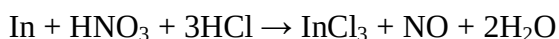
расстояниях. Это приводит к слабому изменению края ячейки в кристалле. Край ячейки с, $\frac{c}{a}$ и объём ячейки сильно изменятся после замещения In в результате уменьшения апикальных расстояний М-О. Небольшое отклонение в отрицательную сторону от линейного графика вероятно, связано с углом наклона базисных треугольников.

II. Экспериментальная часть

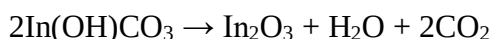
Для эксперимента требуются оксиды индия, титана, никеля и иттрия. Оксиды никеля, титана и карбонат иттрия (впоследствии при сплавлении оксидов разложится до оксида иттрия) взяты готовые из школьной лаборатории.

Оксид индия приготовлен следующим способом.

Индий массой $m_{\text{In}} = 18,31 \text{ г}$ (0,16 моль), растворен в смеси HCl и HNO₃ (0,44 моль) с образованием хлорида индия (III), затем добавлен водный раствор гидроксида калия (0,54 моль) для нейтрализации кислот, и карбонат натрия (0,24 моль) для осаждения индия в виде гидроксокарбоната индия. (см. Приложение, фото 1-3)



После раствор отфильтрован, осадок прокален при температуре 650 °С



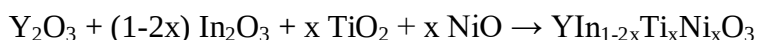
Получено 20,46 г In₂O₃, суммарный выход составил 92,88% (см. Приложение, фото 4)

Очищенный оксид индия двумя способами сплавлен с оксидами других переходных металлов для получения порошка красителя состава YIn_{1-2x}Ti_xNi_xO₃.

1. Классический способ – спекание порошков.

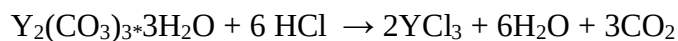
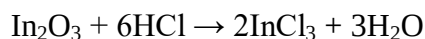
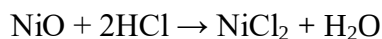
Порошки оксидов были тщательно перемешаны. Нагревали в течении 5 часов при 1200 °С вытащили, охладили, перетерли и еще 5 часов в печи при 1200 °С. Спекание таким методом занимает 10 часов, т.к. реакция проходит только на поверхности зёрен порошков.

Таким способом были сделаны красители со значениями $x = 0,005; 0,010; 0,015$, каждый в расчёте на 2 грамма трехводного карбоната иттрия.

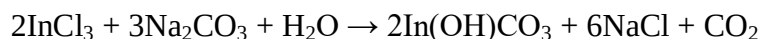
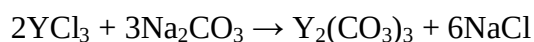
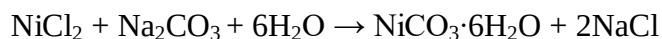


2. Золь-гель метод.

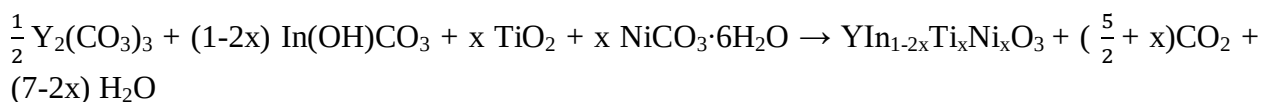
Оксиды растворены в соляной кислоте с образованием хлоридов соответствующих металлов:



Затем к хлоридам никеля и индия и иттрия добавлен карбонат натрия. Осадок отфильтрован, промыт дистиллированной водой, смешан с соответствующим количеством оксида титана(IV). (см. Приложение, фото 10, 11)



Раствор выпарен, твёрдый остаток прокален.



Преимущество метода в том, что ионы металлов «перемешиваются» ещё в растворе и спекание происходит гораздо быстрее, т.к. идёт по всему объёму порошка.

Золь-гель методом был сделан порошок с $x = 0,015$ также в расчёте на 2 грамма трехводного карбоната иттрия.

III. Результаты

В ходе работы было изготовлено три пигмента (пробных образца) с разными массовыми долями. Полученные пигменты новой окраски не были ранее описаны.

На данном этапе работы не предоставляется возможным определить, в каком валентном состоянии находится никель. Скорее всего, это новая неописанная фаза. Предполагается дальнейшее исследование наших образцов методом РФА⁵ и ИК-спектроскопии.

Предполагается, что структура $\text{YIn}_{1-2x}\text{Ti}_x\text{Ni}_x\text{O}_3$ скорее всего такая же, как и у основы YInO_3 , но часть индия замещена титаном и никелем. (Рис 7.)

Дальнейший этап работы предусматривает замену части индия на кобальт/титан ($\text{YIn}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$).

⁵ Рентгенофазовый анализ

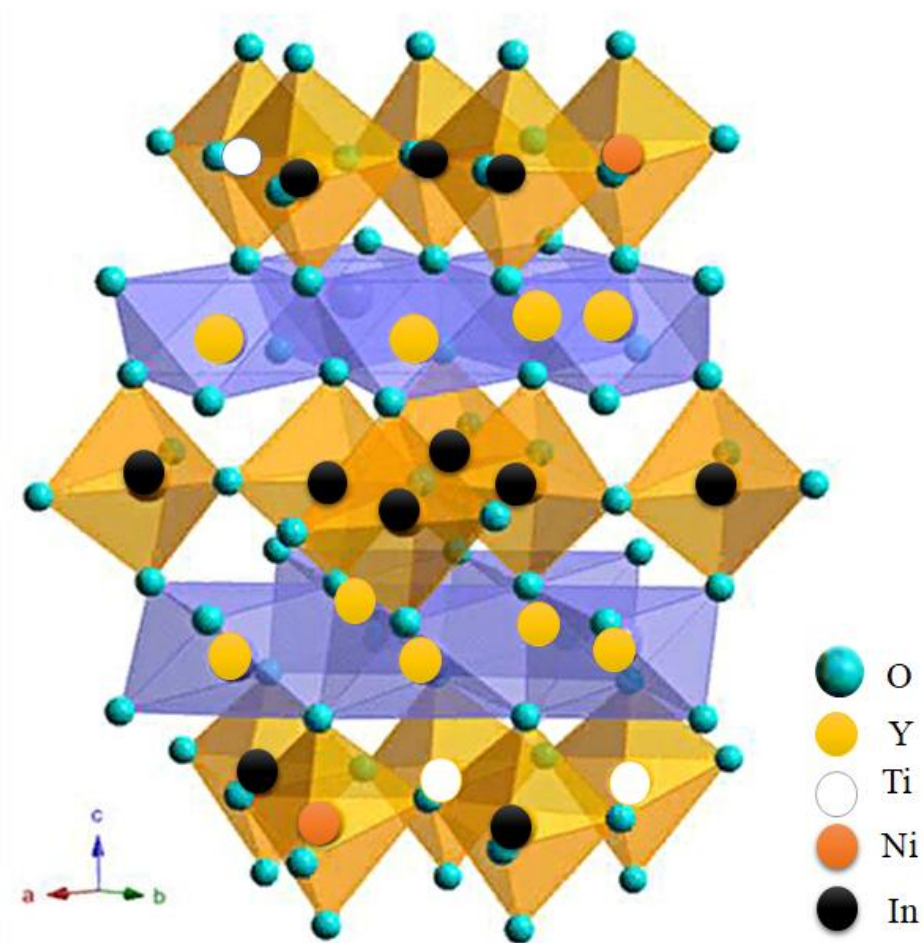


Рис 7. Предполагаемая структура $\text{YIn}_{1-2x}\text{Ti}_x\text{Ni}_x\text{O}_3$

IV. Выводы

Данным исследованием было продемонстрировано, что различные цвета могут быть получены путем замещения одних ионов другими с сохранением кристаллической решетки.

Полученные новые нетоксичные пигменты могут превосходить существующие синтетические пигменты по долговечности, термостойкости, отражательной способности NIR и, следовательно, обладают энергосберегающим свойствам, но для этого потребуются дополнительные исследования, таких как ИК-спектроскопия и РФА. Более низкое содержание индия за счет замещения Ti/Ni/Co снижает стоимость пигментов, а простое получение с помощью твердофазной реакции дает преимущества для получения их в промышленном масштабе. Ожидается, что полученные результаты могут привести к разработке недорогих, экологически безопасных и высокостабильных неорганических пигментов.

V. Список литературы

1. Smith, A. E.; Mizoguchi, H.; Delaney, K.; Spaldin, N. A.; Sleight, A. W.; Subramanian, M. A. Mn^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 17084–17086.
2. Mn^{3+} In Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore Andrew E. Smith¹, Hiroshi Mizoguchi¹, Kris Delaney², Nicola A. Spaldin², Arthur W. Sleight¹, and M. A. Subramanian¹.
3. Mizoguchi, H.; Sleight, A. W.; Subramanian, M. A. New Oxides Showing an Intense Blue Color Based on Mn^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination. *Inorg. Chem.* 2011, 50, 10–12.
4. Mn^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore Andrew E. Smith, Hiroshi Mizoguchi, Kris Delaney, Nicola A. Spaldin, Arthur W. Sleight and M. A. Subramanian
5. Tamilarasan, S.; Sarma, D.; Reddy, M. L. P.; Natarajan, S.; Gopalakrishnan, J. $\text{YGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: A Novel Purple Inorganic Pigment. *RSC Adv.* 2013, 3, 3199–3202.
6. Li, J.; Singh, U. G.; Schladt, T. D.; Stalick, J. K.; Scott, S. L.; Seshadri, R. Hexagonal $\text{YFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{3-\delta}$: Nonperovskite Host Compounds for Pd_{2+} and Their Catalytic Activity for CO Oxidation. *Chem. Mater.* 2008, 20, 6567–6576.
7. Li, J.; Smith, A. E.; Jiang, P.; Stalick, J. K.; Sleight, A. W.; Subramanian, M. A. True Composition and Structure of Hexagonal “ YAlO_3 ”, Actually $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{O}_8\text{CO}_3$. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 837–844.
6. Kubelka, P.; Munk, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Technol. Phys.* 1931, 12, 593–601.
7. Toby, B. H. EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.* 2001, 34, 210–213
8. Li, J.; Sleight, A. W.; Subramanian, M. A. Determination of the Local Environment of Mn^{3+} and In^{3+} in the YInO_3 - YMnO_3 Solid Solution, Which Exhibits an Intense Blue Color. *Chem. Mater.* 2016, DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02827.
9. <https://www.wbur.org/npr/485696248/a-chemist-accidentally-creates-a-new-blue-then-what>

VI. Приложения



Фото 1



Фото 2



Фото 3



Фото 4

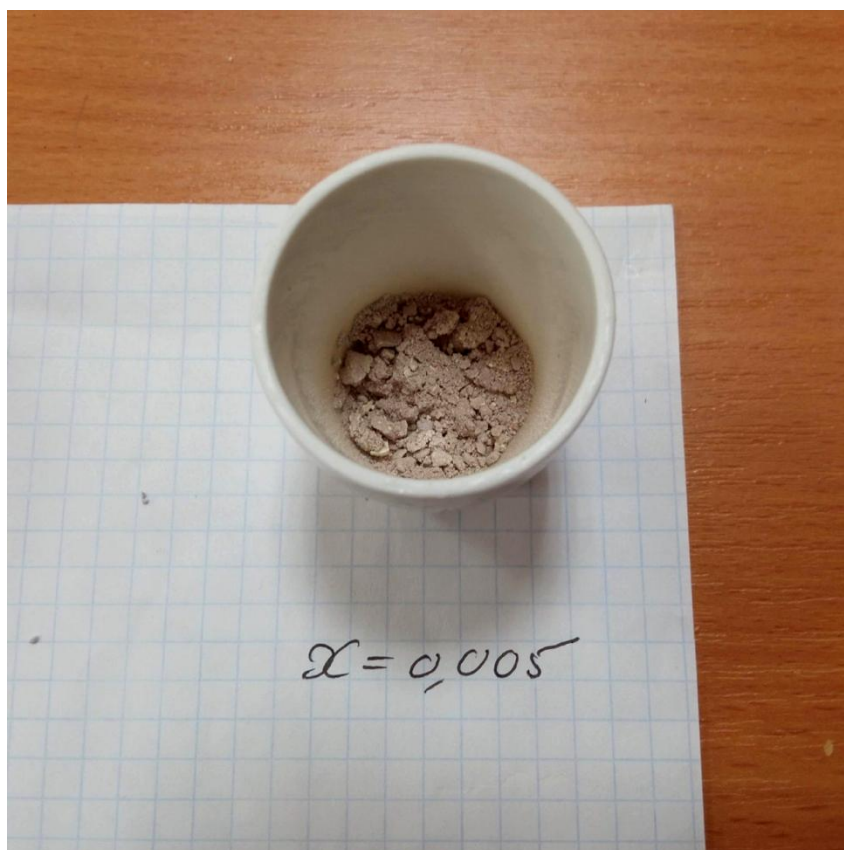


Фото 5

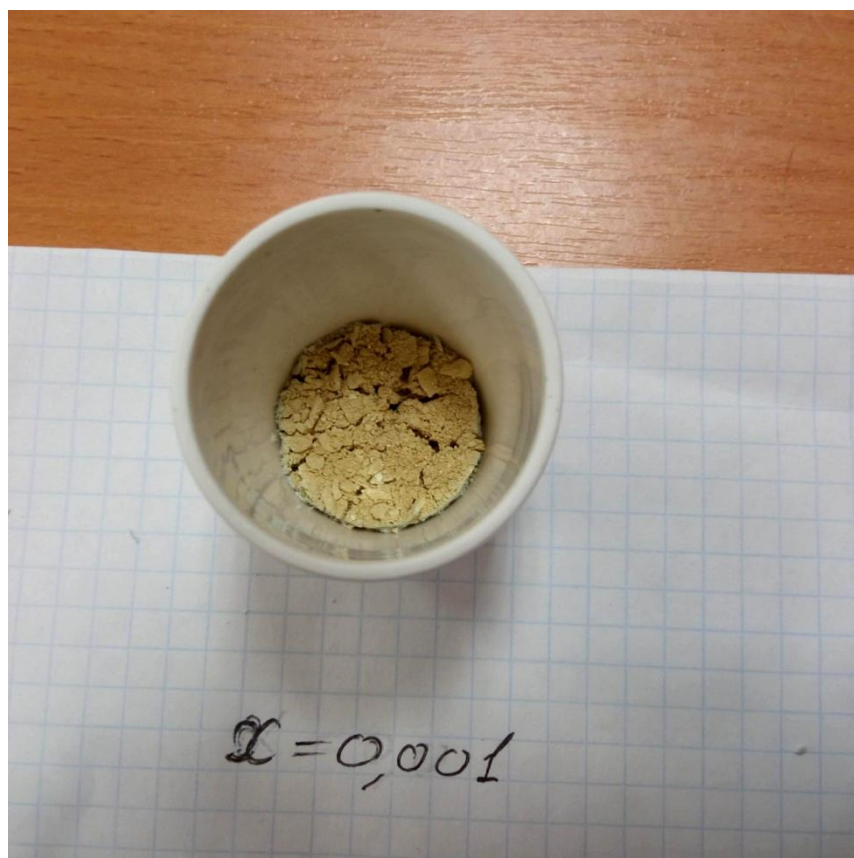


Фото 6



Фото 7

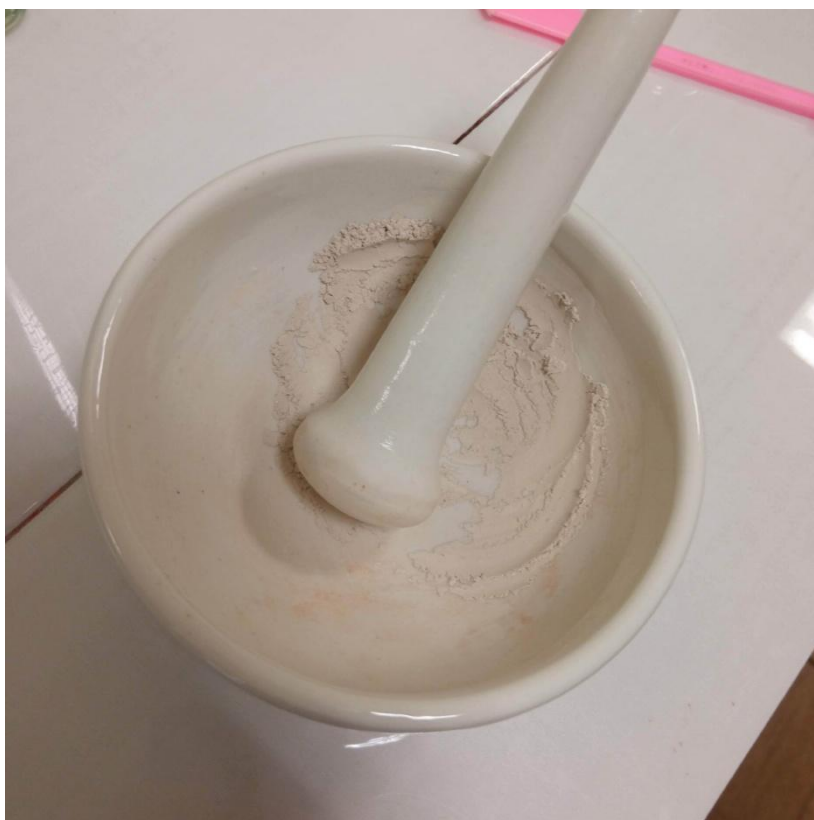


Фото 8

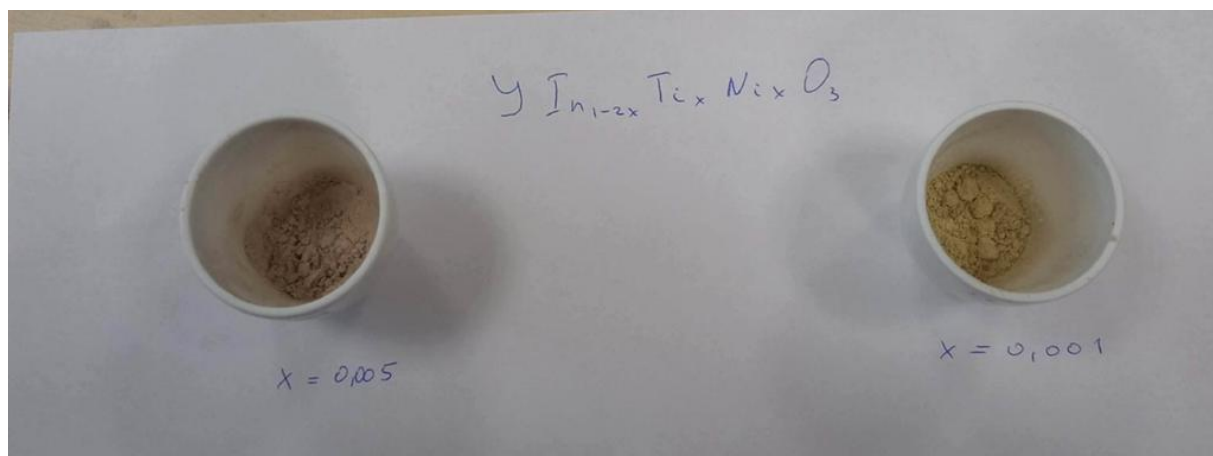


Фото 9



Фото 10

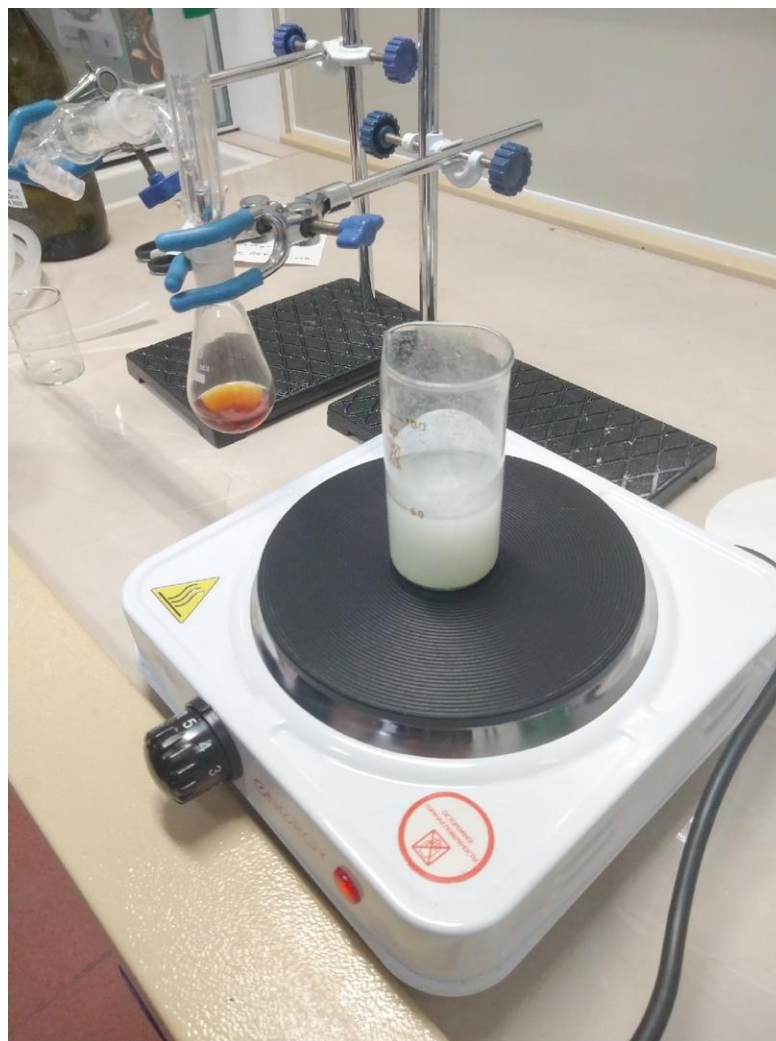


Фото 11