

# Właściwości optyczne szkieł barwnych modyfikowanych jonami metali przejściowych

## Streszczenie

Praca dotyczy wytworzenia nieorganicznych szkieł krzemianowych i borokrzemianowych o składach zbliżonych do składu szkieł gospodarczych, barwionych na niebiesko i zielono przy zastosowaniu odpowiednio dobranych, pod względem jakościowym i ilościowym, związków metali przejściowych: CoO i  $K_2Cr_2O_7$ . Przeprowadzono charakterystykę optyczną dla otrzymanych szkieł określając wpływ jonów barwiących na przebieg krzywych transmisyjnych i absorpcyjnych. Praca prezentuje ogólnie znane i najpowszechniej wykorzystywane metody do opisu graficznej i liczbowej charakterystyki barwy badanych szkieł barwnych w oparciu o przestrzenie trójwymiarowe: układ CIE XYZ i CIE Lab.

**Słowa kluczowe:** szkła barwne, metale przejściowe, spektrofotometria UV-VIS-NIR, liczbowa charakterystyka barwy.

## Optical characteristics of coloured glasses doped with transition metal ions

### Abstract

The paper concerns the fabrication of inorganic silicate and borosilicate glasses based on the chemical compositions of the industrial glasses. The examined glasses were coloured on the green and blue by doped of chosen transition metal compounds: CoO and  $K_2Cr_2O_7$ . Optical characteristics of coloured glasses were used to determine influence of the colouring ions on the transmission and absorption spectra. This paper presents the most often used methods to define graphical and numerical characteristics of coloured glasses based on colour spaces: CIE XYZ and CIE Lab.

**Keywords:** coloured glasses, transition elements, spectroscopy UV-VIS-NIR, colour space.

## 1. Wprowadzenie

Szkła barwne stanowią znaczącą grupę wśród szkieł przemysłowych. Wytwarza się z nich różnorodne atrakcyjne wyroby dekoracyjne oraz wyroby codziennego użytkowania, a także filtry optyczne o zróżnicowanej charakterystyce i wszechstronnym przeznaczeniu. Zjawisko wytwarzania szkieł barwnych ma ogromne znaczenie zarówno ze względu na aspekt naukowy jak i technologiczny. W świecie nauki zachodzące zmiany zabarwienia szkieł przyczyniają się do próby wyjaśnienia istoty budowy szkła, pozwalając wnioskować o najbliższym otoczeniu wprowadzonych barwnych jonów. Do otrzymywania szkieł o pożądanym zabarwieniu stosuje się jako barwniki najczęściej związki pierwiastków metali przejściowych, pozwalające na uzyskanie całej gamy barw. Natomiast przez zastosowanie kompozycji różnych pierwiastków, można otrzymać nowe, efektywne odcienie barwne [1–5, 9]. Barwa szkieł z jednej strony uwarunkowana jest strukturą elektronową jonu metalu przejściowego, a z drugiej, zależy od składu chemicznego i struktury szkła podstawowego, determinujących najbliższe otoczenie wbudowanych jonów metali przejściowych (stan walencyjny i koordynacyjny). Stopień zabarwienia szkła zależy także od koncentracji jonów barwiących w szkłe, decydując o intensywności barwy oraz od warunków procesu topienia (atmosfera, czas i temperatura topienia), co może powodować utlenianie lub redukcję odpowiednich tlenków, a tym samym wpływać na zmianę barwy [1–3, 6–8].

Jako zasadniczy cel pracy przyjęto określenie wpływu zmian w składzie chemicznym szkła podstawowego na najbliższe otoczenie wybranych jonów metali przejściowych wprowadzonych do struktury szkieł nieorganicznych, wywołujących w efekcie – barwę szkieł.

## 2. Materiały i metodyka badań

Do badań w warunkach laboratoryjnych opracowano szkła nieorganiczne o składach chemicznych w oparciu o tradycyjne szkła gospodarcze. Zestawy szklarskie dla szkieł o matrycy krzemianowej i borokrzemianowej sporządzono z piasku szklarskiego „Osiecznica” klasy I oraz z surowców chemicznie czystych ( $H_3BO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ , MgO). Tabela 1 przedstawia podstawowy skład tlenkowy badanych szkieł.

Przy projektowaniu barwnych szkieł o zadanych składach chemicznych, dobrano odpowiednie związki barwiące zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym (ilość wszystkich dodatków barwiących była przygotowywana na 100 g szkła):

- $K_2Cr_2O_7$  w ilości 1,0 ÷ 2,0 g
- CoO w ilości 0,02 ÷ 0,03 g

Zestawy szkieł barwnych topiono konwencjonalną metodą hutniczą w warunkach laboratoryjnych, w tyglach ceramicznych w piecu elektrycznym firmy Etma, typu PEK-100A w atmosferze utleniającej. Temperatura wytopu wynosiła odpowiednio 1400°C dla szkieł krzemianowych oraz 1300°C dla szkieł borokrzemianowych.



Tabela 1. Założony podstawowy skład tlenkowy szkła krzemianowego i borokrzemianowego

Tlenek	Skład chemiczny			
	szkło krzemianowe		szkło borokrzemianowe	
	% mol	% wag	% mol	% wag
SiO <sub>2</sub>	72,3	72,0	38,0	36,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	32,9	36,0
Na <sub>2</sub> O	13,9	14,0	14,6	14,0
K <sub>2</sub> O	3,0	5,0	3,2	5,0
CaO	6,6	6,0	7,0	6,0
MgO	4,2	3,0	4,3	3,0

Czas wygrzewania w założonej stałej temperaturze to 2 godziny. Wytopione szkła zostały odprężone w piecu PEM-2 w temperaturze ok. 500°C.

W pierwszym etapie badań przeprowadzono charakterystykę makroskopową otrzymanych barwnych szkieł. Wizualnie określono stan szkieł w zakresie ich intensywności zabarwienia, odcienia barwy i jednorodności próbek. Następnie skoncentrowano się na ich charakterystyce optycznej w oparciu o analizę widm elektronowych UV-VIS-NIR. Pomiar spektrofotometryczny został przeprowadzony z wykorzystaniem spektrofotometru Jasco V-630 w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego, w którym emitery promieniowania UV była lampa deuterowa, natomiast zakresu widzialnego – lampa halogenowa. Szkła do badania spektrofotometrycznego przygotowano w formie oszlifowanych próbek o wymiarach 20×10×2 mm. Otrzymane wyniki przedstawiono na wykresach widm optycznych: transmisyjnych (T) oraz absorpcyjnych (A) o długości fali świetlnej w zakresie od 200 do 1100 nm.

Kolejno opracowano charakterystykę barwy w ujęciu graficznym i liczbowym, zarówno w układzie CIE XYZ i CIE Lab. Na podstawie przebiegu krzywych transmisji światła z pomiarów spektroskopowych wyznaczono składowe i współrzędne trójchromatyczne, które pozwoliły określić pozycję szkieł na wykresie chromatyczności. Odczytując z trójkąta barw wyznaczono stopień nasycenia barwy oraz długość fali dominującej.

### 3. Wyniki badań i dyskusja

#### Charakterystyka makroskopowa

Ocena wizualna efektu barwnego wszystkich badanych szkieł wykazała zróżnicowane zabarwienie o różnym stopniu intensywności, dobrze wyklarowane i jednorodne szkła, co oznacza że skład chemiczny szkła podstawowego oraz warunki topienia były właściwie ustalone. Tabela 2 przedstawia charakterystykę makroskopową barwnych szkieł nieorganicznych, uzyskane ich zabarwienie, odcień a także stopień nasycenia barwy.

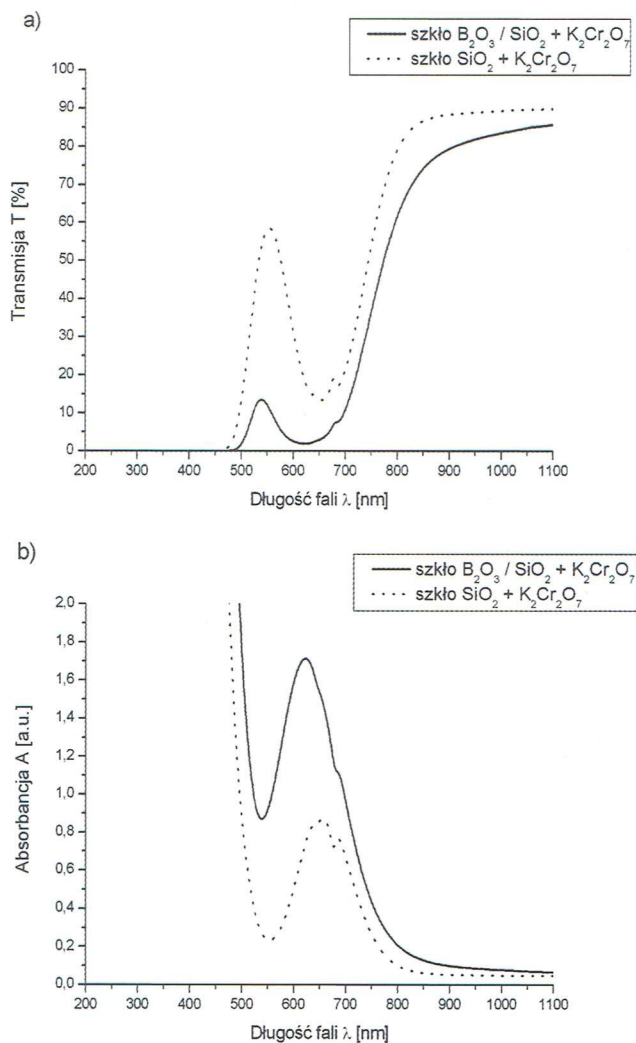
Tabela 2. Makroskopowa obserwacja szkieł nieorganicznych

Rodzaj szkła	Związek barwiący	
	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	CoO
Szkło krzemianowe	barwa zielona, średnie nasycenie	barwa niebieska w odcieniu granatowym, średnie nasycenie
Szkło borokrzemianowe	barwa zielona, duże nasycenie	barwa niebieska w odcieniu fioletowym, słabe nasycenie

#### Charakterystyka optyczna

Próbie oceny mechanizmu barwienia – a w szczególności wpływu matrycy szklistej na charakter lokalnego otoczenia wprowadzonych jonów chromu i kobaltu w badanych szklach przeprowadzono, opierając się na analizie otrzymanych widm elektronowych, przedstawionych na rysunkach 1–2. Zestawiono ze sobą przebieg zarówno krzywych transmisyjnych jak i absorpcyjnych dla badanych szkieł z różnych układów tlenkowych barwionych tym samym związkiem barwiącym w stałej koncentracji.

Chrom w szklach nieorganicznych może występować w postaci jonów na III oraz VI stopniu utlenienia, prawdopodobnie jedynie w koordynacji oktaedrycznej, odpowiadających tlenkom Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CrO<sub>3</sub> [1–7]. Obecność jonów chromu w szkłe na innych stopniach utlenienia jest również możliwa [4, 5, 10–13]. Jony Cr<sup>3+</sup> w koordynacji oktaedrycznej, na krzywej przepuszczalności wykazują największą transmisję światła w paśmie ok. 550 nm (w zakresie dłuższych promieni zielonych i żółtozielonych) oraz charakteryzują się głównym asymetrycznym pasmem absorpcji przypadającym na długość fali ok. 630+680 nm [2, 3]. Natomiast krzywa przepuszczalności dla jonów Cr<sup>6+</sup> wznosi się ostro w paśmie ok. 520 nm, wykazując przy tym całkowitą pochłaniania promieni krótkich (fioletowych, niebieskich, niebieskozielonych). Przepuszczane są natomiast częściowo promienie zie-

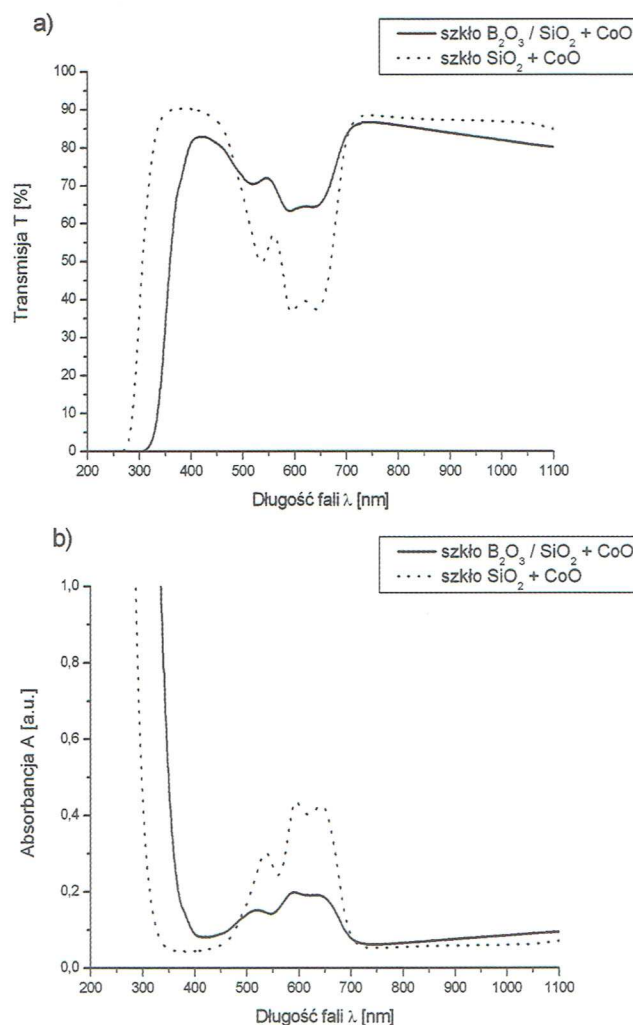


Rys. 1. Widma optyczne szkieł barwionych K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: a) transmisyjne, b) absorpcyjne



lone i żółte oraz całkowicie pomarańczowe i czerwone. Ponadto, jony  $\text{Cr}^{6+}$  w szkłe dają charakterystyczne pasma absorpcji położone przy ok. 370 nm [2, 6, 7, 10–13]. Na podstawie przeprowadzonej obserwacji wizualnej otrzymanych barwnych szkieł (o matrycy krzemianowej i borokrzemianowej) domieszkowanych jonami chromu (ciemnozielone zabarwienie) oraz zbliżonego charakteru przebiegu ich krzywych optycznych (rys. 1), można z dużym prawdopodobieństwem wnioskować o dominującym udziale w barwie w tych szkiełach jonów chromu  $\text{Cr}^{3+}$  w koordynacji oktaedrycznej [2, 3, 6, 7]. Zaobserwowana nieznaczna różnica w intensywności przepuszczania promieniowania (rys. 1a) głównie z zakresu światła widzialnego  $\lambda = 500\text{--}600\text{nm}$  (zakres promieni zielonych i żółtych), przekłada się na uzyskany stopień nasycenia otrzymanej barwy w badanych szkiełach (tabela 2).

Kobalt w szkiełach może występować jako jony dwuwartościowe zarówno w koordynacji oktaedrycznej jak i tetraedrycznej [1–7, 14–19]. Jony  $\text{Co}^{2+}$  w koordynacji oktaedrycznej występują w różowym kompleksie międzylątkowym  $[\text{CoO}_6]$  i charakteryzują się pasmem absorpcyjnym przy ok. 540 nm. Natomiast jony kobaltowe w koordynacji tetraedrycznej ujawniają się w niebieskim kompleksie klatkowym jako  $[\text{CoO}_4]$ , obserwując przy tym charakterystyczne pasmo absorpcyjne przypadające na zakres ok. 600–670 nm [2, 3, 6, 7]. Charakter otrzymanych krzywych optycznych badanych szkieł (rys. 2) wskazuje na to, że centrum barwne w obu przypadkach szkieł nieorganicznych stanowi jon



Rys. 2. Widma optyczne szkieł barwionych CoO: a) transmisyjne, b) absorpcyjne

$\text{Co}^{2+}$  w koordynacji tetraedrycznej. Uzyskany odcień fioletowy w przypadku szkła borokrzemianowego może świadczyć o niewielkim udziale w barwie również jonów kobaltu o LK=6. Ponadto, na widmach transmisyjnych (rys. 2a) można zaobserwować niewielkie przesunięcie progu absorpcji w kierunku fal dłuższych dla szkła borokrzemianowego (podobnie jak w przypadku szkła barwionego jonami chromu), co jest związane z obecnością w szkłe tlenku  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Jednakże charakter przebiegu tych krzywych dla porównywalnych szkieł jest zbliżony, a różni się jedynie stopniem przepuszczalności głównie promieni z zakresu światła widzialnego. Większą przepuszczalność światła w zakresie VIS wykazuje szkło borokrzemianowe, co potwierdza otrzymane zabarwienie szkła o słabym nasyceniu w porównaniu ze szkłem krzemianowym (tabela 2).

#### Charakterystyka barwy w sposób graficzny i liczbowy

Na podstawie otrzymanych wykresów transmisji światła  $T = f(\lambda)$  z pomiarów spektrofotometrycznych szkieł w układzie CIE XYZ odczytano składowe trójchromatyczne i współczynniki trójchromatyczne, naniesiono punkty odpowiadające barwie szkła na trójkąt barw (rys. 3–4), odczytano z trójkątów barw długość fali dominującej oraz dopełniającej i obliczono stopień nasycenia barwy [20–23]. Opracowana liczbowa charakterystyka barwy badanych szkieł została przedstawiona w tabeli 3.

Stopień nasycenia barwy (A) dla każdego badanego rodzaju szkła, opierając się o wyznaczone na podstawie trójkąta barw odpowiednie współrzędne, obliczono w skali 0–100 według poniższego wzoru:

$$A = \frac{x_B - x_A}{x_D - x_A} \cdot 100\%$$

gdzie:  $x_A$  – współrzędna punktu bieli A ( $x_A = 0,45$ ),  $x_D$  – współrzędna punktu D odpowiadająca długości fali dominującej (wyznaczona na podstawie trójkąta barw),  $x_B$  – współrzędna trójchromatyczna odpowiadająca danej barwie szkła na trójkącie barw.

#### 4. Wnioski

Wstępna analiza aspektu strukturalnego barwy szkieł nieorganicznych z dodatkiem jonów chromu i kobaltu, oraz przeprowadzone badania w tym zakresie stały się podstawą do sformułowania następujących wniosków końcowych:

- chrom w badanych szkiełach występuje głównie jako jony  $\text{Cr}^{3+}$  w koordynacji oktaedrycznej ale istnieje również możliwość występowania chromu na wyższych stopniach utlenienia, np.: jako jony  $\text{Cr}^{6+}$ ,
- kobalt w badanych szkiełach występuje na II stopniu utlenienia w koordynacji tetraedrycznej jako jony dominujące w barwie,
- rodzaj zastosowanej matrycy szklistej (krzemianowa, borokrzemianowa) wpływa w niewielkim stopniu na charakter widm elektronowych i końcowy efekt barwny.

Przeprowadzone badania i obliczenia mogą stwarzać podstawę wykorzystania otrzymanych szkieł jako filtrów optycznych o barwie zielonej i niebieskiej, a otrzymane rezultaty mogą być pomocne przy projektowaniu i otrzymywaniu barwnych szkieł nieorganicznych oraz szkieł na skalę przemysłową.

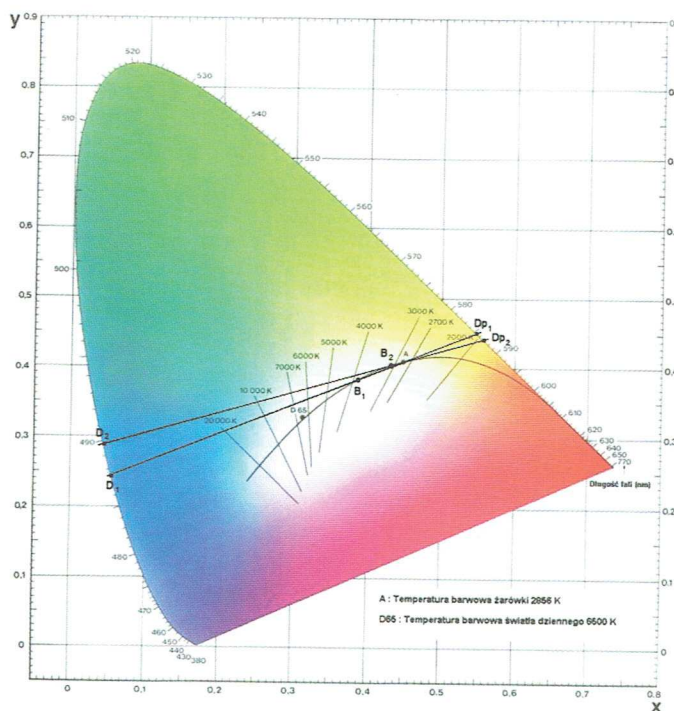
#### Podziękowania

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu nr 6198/B/T02/2011/40 oraz badań statutowych AGH-WIMiC projekt nr 11.11.160.365 w roku 2012.

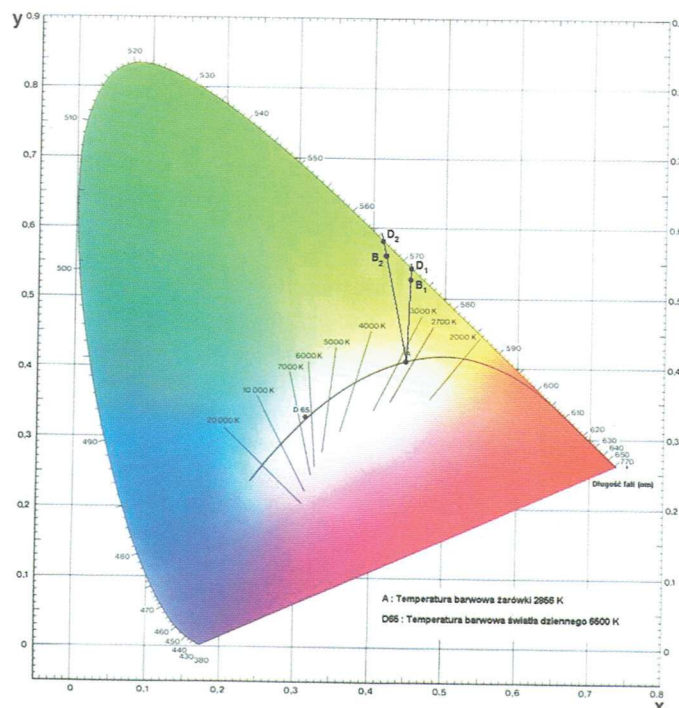


Tabela 3. Liczbowa charakterystyka barwy dla szkieł barwionych  $K_2Cr_2O_7$  i  $CoO$

Związek barwiący	Składowe trójchromatyczne			Współrzędne trójchromatyczne			Stopień nasycenia A [%]	Długość fali dominującej [nm]	Długość fali dopełniającej [nm]
	X	Y	Z	x	y	z			
<b>Szkieła krzemianowe</b>									
CoO	49,32	48,40	29,21	0,389	0,381	0,230	15,52	488	586
$K_2Cr_2O_7$	33,91	39,36	1,17	0,456	0,529	0,016	85,71	572	–
<b>Szkieła borokrzemianowe</b>									
CoO	73,01	67,83	28,08	0,432	0,402	0,166	4,45	490	587
$K_2Cr_2O_7$	6,37	8,54	0,28	0,419	0,562	0,019	93,94	566	–



Rys. 3. Trójkąt barw dla szkieł barwionych  $CoO$



Rys. 4. Trójkąt barw dla szkieł barwionych  $K_2Cr_2O_7$

### Literatura

- [1] L.E. Orgel: Introduction to transition-metal chemistry: ligand-field theory, Methuen and Co. Ltd., London 1960.
- [2] C.R. Bamford: The application of the ligand field theory to coloured glasses, Phys. Chem. Glasses Vol. 3 No. 6 (1962) 189–202.
- [3] W. Nowotny: Szkieła barwne, Arkady, Warszawa 1969.
- [4] M.B. Volf: Chemical approach to Glass. Glass science and technology 7, Elsevier, Amsterdam 1990.
- [5] N.N. Greenwood, A. Earnshaw: Chemistry of the elements, Oxford, Pergamon Press, 1989.
- [6] A. Terczynska-Madej, K. Cholewa-Kowalska, M. Laczka: The effect of silicate network modifiers on colour and electron spectra of transition metal ions, Opt. Mater. 32 (2010) 1456–1462.
- [7] A. Terczynska-Madej, K. Cholewa-Kowalska, M. Laczka: Coordination and valence state of transition metal ions in alkali-borate glasses, Opt. Mater. 33 (2011) 1984–1988.
- [8] A. Adamczyk, K. Błaszczak, M. Handke, W. Mozgawa: A structural study of glasses and glass-ceramics in the pseudobinary system  $BPO_4-SiO_2$ , Fundamentals of Glass Science and Technology (1997) 438–443.
- [9] L. Galois, L. Cormier, S. Rossano, A. Ramos, G. Calas, P. Gaskell, M. Le Grand: Cationic ordering in oxide glasses: the example of transition elements, Mineralog. Magazine Vol.64 (3) (2000) 409–424.
- [10] S.R. Ramanan, D. Ganguli: Spectroscopic studies of Cr-doped silica gels, J. Non-Cryst. Solids 212 (1997) 299–302.
- [11] K. Morinaga, T. Murata, M. Torisaka: Compositional dependence of the valency state of Cr ions in oxide glasses, J. Non-Cryst. Solids Vol.220 Issue: 2-3 (1997) 139–146.
- [12] G. Calas, O. Majerus, L. Galois, L. Cormier: Crystal field spectroscopy of  $Cr^{3+}$  in glasses: Compositional dependence and thermal site expansion, Chem. Geology 229 (2006) 218–226.
- [13] V. Felice, B. Dussardier, J.K. Jones, G. Monnom, D.B. Ostrowsky: Chromium-doped silica optical fibres: influence of the core composition on the Cr oxidation states and crystal field, Optical Mater. 16 (2001) 269–277.
- [14] G. Lakshminarayana, S. Buddhudu: Spectral analysis of  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$ :  $B_2O_3-ZnO-PbO$  glasses, Spectrochimica Acta A 63 (2006) 295–304.
- [15] A. Thulasiramude, S. Buddhudu: Optical characterization of  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Co^{2+}$  ions doped zinc lead borate glasses, J. Quant. Spectr. & Radiative Transfer 102 (2006) 212–227.
- [16] N.V. Suzdal, O.A. Prokhorenko, V.D. Khalilev: Absorption spectra of cobalt-tinted alkali-borate glasses, Glass and Ceramics Vol. 60 No. 3–4 (2003) 71–74.
- [17] I. Ardelean, Gh. Ilonca, S. Simon, S. Filip, T. Jurcut: Magnetic properties of cobalt-strontium-borate oxide glasses, Mater. Research Bulletin Vol. 32 No. 2 (1997) 191–196.
- [18] H. Keppler, N. Bagdasarov: The speciation of Ni and Co in silicate melts from optical absorption spectra to 1500°C, Chemical Geology 158 (1999) 105–115.
- [19] J. Sponer, J.Cejka, J. Dedecek, B. Wichterlova: Coordination and properties of cobalt in the molecular sieves  $CoAPO-5$  and -11, Micropor. Mesopor. Mater. 37 (2000) 117–127.
- [20] W. Nowotny: Technologia szkieł gospodarczych. Część 1, PWSZ, Warszawa 1973.
- [21] A. Zausznica: Nauka o barwie, PWN, Warszawa 1959.
- [22] <http://pl.wikipedia.org/wiki/CIEXYZ> – odczyt 14.02.2010.
- [23] <http://pl.wikipedia.org/wiki/CIELab> – odczyt 14.02.2010.