



Mineralleştirici İlavesinin Vanadyum-Zirkon Seramik Pigment Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

Investigation of the Effect of Mineralizer Addition on Vanadium-Zircon Ceramic Pigment Properties

Belgin Tanışan^{1*}

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Eskişehir, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: btanisan@ogu.edu.tr

Geliş Tarihi / Received: 22.01.2021

Kabul Tarihi / Accepted: 29.04.2021

Atıf şekli/ How to cite: TANIŞAN B.(2021). Mineralleştirici İlavesinin Vanadyum-Zirkon Seramik Pigment Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. DEÜFMD 23(69), 1027-1032.

Araştırma Makalesi/Research Article

DOI:10.21205/deufmd.2021236928

Öz

Bu çalışmada, V-zirkon seramik pigmentinin katı-hal sentez yöntemiyle üretiminde mineralleştirici (NaF) kullanımının pigmentlerin rengi ve sentezleme koşullarına etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla ZrO₂, SiO₂ ve V₂O₅ başlangıç kompozisyonu ile NaF ilaveli ve ilavesiz hazırlanan karışımlar 750-1050 °C sıcaklıklarda kalsine edilerek V-zirkon pigmentlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen pigmentlerin faz analizi, morfolojik özellikleri ve L*a*b* renk ölçümleri sırasıyla XRD, FE-SEM ve UV-Vis-spektra analizleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, mineralleştirici kullanımının pigment faz dönüşümlerinin daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesine ve kararlı mavi renk oluşumuna katkı sağladığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Zirkon pigment, Mineralleştirici, Katı-Hal reaksiyonları, Karakterizasyon

Abstract

In this study, the effect of mineralizer (NaF) on pigment colours and synthesis conditions in the production of V-zircon pigment by solid-state synthesis method was investigated. For this purpose, the initial composition of ZrO₂, SiO₂ and V₂O₅ mixtures prepared with and without NaF addition were calcined at temperatures of 750-1050 °C and the production of V-zircon pigments was carried out. Phase analysis, morphological properties and L*a*b* colour measurements of the pigments were characterized by XRD, FE-SEM and UV-Vis-spectra analysis, respectively. From these results, it was observed that the use of mineralizers contributes to the fact that pigment phase transformations occur at a lower temperature and the formation of a stable blue colour.

Keywords: Zircon pigment, Mineralizer, Solid-State reactions, Characterization

1. Giriş

Zirkon (ZrSiO₄) tek başına renksiz bir mineral olup, renk verici oksitlerin zirkon kristal yapısında yer alması ile renklenir. Zirkon yüksek

sıcaklıklarda kararlı kristal yapısını korur ve kimyasal ortamlara direnç gösterir. Bu nedenle ticari zirkon pigmentleri seramik sır ve bünyelerin renklendirilmesinde yaygın olarak

kullanılmaktadır [1]. İlk 1948 yılında vanadyum içeren mavi ($V-ZrSiO_4$) zirkon pigmentinin patenti alınmış ve 1970'li yıllarda ticari olarak kullanımı başlamıştır. Bu pigmenti, sırasıyla praseodim içeren sarı ($Pr-ZrSiO_4$) ve demir içeren pembe ($Fe-ZrSiO_4$) zirkon pigmentlerin üretimi izlemiştir [2,3].

Vanadyum-zirkon pigmentinin mavi rengi V^{+4} iyonlarının tetragonal zirkon latisi içinde katı eriyik oluşturması ($V^{+4}-ZrSiO_4$) olarak tanımlanmaktadır [4]. V^{+4} iyonlarının zirkon latisindeki konumu halen tam olarak açıklanamamakla birlikte, bu konu ile ilgili farklı görüşleri içeren çalışmalar yapılmıştır. Demiray vd. [5]. Optik absorpsiyon ve XRD çalışmaları ile V^{+4} iyonlarının zirkon latisindeki dodekahedral konumdaki (ZrO_8), Zr^{+4} iyonlarıyla yer değiştirdiğini ifade ederken, Ocana vd. [6] bu görüşe karşıt olarak IR spektra sonuçları ile V^{+4} iyonlarının tetrahedral konumdaki (SiO_4), Si^{+4} iyonlarıyla yer değiştirmiş olabileceğini ifade etmişlerdir.

Vanadyum-zirkon mavi pigmenti, diğer inorganik seramik pigmentler gibi ağırlıklı olarak katı hal sentez yöntemi olarak tanımlanan yüksek sıcaklık ($\geq 1100^\circ C$) kalsinasyon yöntemi ile üretilirler. Bu yöntemde, başlangıç metal oksitlerinin sıcaklık etkisiyle reaksiyonu sonucunda sıvı ve bünye içinde çözünmeden kararlı rengini koruyan pigment kristalleri (zirkon, spinel vb.) oluşur. Vanadyum-zirkon pigmentinin sentezinde, reaksiyon sırasında ZrO_2 , SiO_2 ile tepkimeye girerek $ZrSiO_4$ fazını oluşturur. Bu aşamada, eş zamanlı olarak renk verici vanadyum oksidin de zirkon fazı içerisinde yer alması gerekir [7]. Zirkon pigmentlerin üretiminde, hem zirkon faz oluşum sıcaklığını düşürmek, hem de renk verici katyonların zirkon fazı içerisinde yer almasını kolaylaştırmak amacıyla NaF, LiF, NaCl gibi alkali halitler mineralleştirici olarak kullanılır [8]. Literatür taramasında mineralleştiricilerin özellikle zirkon faz oluşum kinetiğine etkisinin araştırıldığı tespit edilmiştir. V-zirkon pigmenti için NaF kullanımının pigment rengine etkisi F^- iyonlarının mevcudiyeti ile açıklanmıştır. Bu çalışmalarda, F^- iyonlarının zirkon latisindeki O^{2-} iyonlarıyla yer değiştirerek V^{+4} iyonlarının zirkon latisine difüzyonunu hızlandırarak mavi renkli $F^-V^{+4}-ZrSiO_4$ katı eriği oluşturduğu belirtilmiştir. Ayrıca, florürün tek başına mavi renk oluşumunu garanti etmediği ve kalsinasyon sıcaklığı, vanadyum oksit miktarı ve sentez

koşulları ile değerlendirilmesi gerektiği öne sürülmüştür [3,8].

Bu çalışmada, mineralleştirici kullanımının V-zirkon pigmentinin rengi ve yapısal özelliklerine etkisi ele alınmış ve bu amaçla yaygın olarak kullanılan NaF mineralleştirici olarak seçilmiştir. ZrO_2 , SiO_2 ve V_2O_5 başlangıç oksitleri ile NaF ilaveli ve ilavesiz hazırlanan kompozisyonlar farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek, üretilen pigmentlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Pigmentlerin hazırlanması

Vanadyum-zirkon ($V-ZrSiO_4$) pigmentleri geleneksel seramik yöntemle üretilmiştir. Bu yöntemde endüstriyel saflıktaki zirkonya (ZrO_2) ve kuvars (SiO_2) başlangıç hammaddeleri stokiometrik oranda tartıldıktan sonra içerisine renk verici oksit olarak molce %0,4 oranında V_2O_5 ilavesi yapılarak aseton yardımıyla agat havanda homojenleştirilmiştir. Ayrıca, mineralleştirici ilavesinin pigment özelliklerine etkisi araştırmak için aynı kompozisyonda hazırlanan diğer karışıma molce %0,5 oranında NaF ilavesi yapılmıştır. Bu çalışmada, pigment kompozisyonuna ilave edilecek renk verici oksit ve mineralleştirici ilavesi için literatüre benzer şekilde V-zirkon pigmentinin mavi rengi için optimize edilen değerler referans alınmıştır [3,7]. Her iki kompozisyonda (NaF ilavesiz ve NaF ilaveli) hazırlanan karışımlar kamera tipi elektrikli fırında farklı sıcaklıklarda ($750-1050^\circ C$) 5 saat süreyle kalsine edilmiştir. Mineralleştirici kullanımı ile amaç pigmentlerin geleneksel kalsinasyon sıcaklığını ($\geq 1100^\circ C$) düşürmek olduğu için, bu çalışmada kalsinasyon sıcaklık aralığı olarak $750-1050^\circ C$ seçilmiştir. Kalsinasyon sonrası kısmen sertleşen pigment tozları agat havanda elle öğütülerek homojenleştirilmiştir.

2.2. Pigmentlerin karakterizasyonu

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek üretilen pigmentlerde mevcut olan kristalin fazlar, x-ışınları difraktometresi (XRD, Panalytical Empyrean) ile belirlenmiştir. Çekimler Cu-K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) ışınlarıyla ve $2^\circ/dk$ çekim hızıyla $15^\circ-50^\circ$ arasında gerçekleştirilmiştir. Pigmentlerin $L^*a^*b^*$ renk ölçümleri ve spektral reflektans (yansıtma) eğrileri UV-Vis spektrofotometre cihazı (Konica Minolta CM-2300d) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu

doğrultuda, pigment tozları el presi ile peletlenmiş ve renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Pigment tozlarının morfolojik karakterizasyonun da alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM, Hitachi Regulus, 8230) kullanılmıştır.

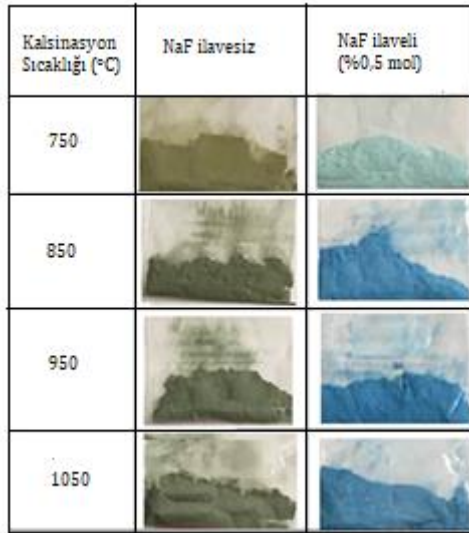
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Pigmentlerin renk ölçümleri

ZrO₂+SiO₂+V₂O₅ kompozisyonunda NaF ilaveli/ilavesiz hazırlanan ve 750, 850, 950, 1050 °C'de sıcaklıklarda kalsine edilerek üretilen pigmentlerin renk performansını değerlendirmek üzere $L^*a^*b^*$ renk değerleri ölçülmüştür (Tablo 1). Üretilen pigment tozları ise Şekil 1'de verilmiştir.

Tablo 1. 750-1050 °C sıcaklık aralığında kalsine edilen pigment tozlarının $L^*a^*b^*$ renk değerleri

Kals. sıcaklığı (°C)	NaF ilavesiz			NaF ilaveli (%0,5 mol)		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
750	63,2	-3,3	15,6	82,7	-13,2	-2,3
850	59,1	-5,5	11,2	64,1	-13,9	-22,7
950	57,5	-6,8	11,7	66,7	-14,0	-23,7
1050	56,5	-4,8	11,6	65,1	-14,3	-23,5



Şekil 1. Kalsine pigment tozlarına ait görüntüler

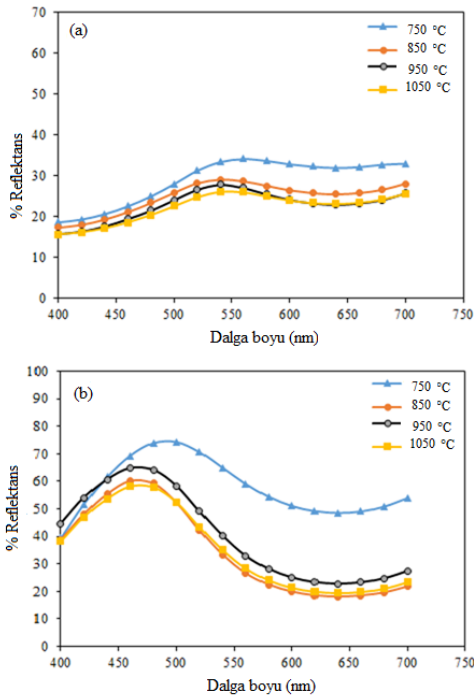
Renklerin tanımlanmasında: $L^*>0$ değeri açıklığı, $L^*<0$ değeri siyahlığı, $a^*>0$ kırmızılık, $a^*<0$ yeşillik ve $b^*>0$ sarılık, $b^*<0$ mavilik değerlerini göstermektedir. Bu doğrultuda, NaF ilave edilen

pigmentlerin $-b^*$ (mavilik) değerine sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca bu pigmentlerin $-a^*$ (yeşillik) değerinin de yüksek olması, pigmentlerin mavi renk oluşumuna katkı sağlamaktadır. NaF ilavesi ile hazırlanan ve 750 °C sıcaklıkta kalsine edilen pigmentin rengi çok açık mavi iken ($b^*=-2,3$), kalsinasyon sıcaklığı artışıyla (>850 °C) kararlı mavi renk ($b^*=-23$) oluşumu gerçekleşmiştir (Şekil 1). NaF ilavesiz pigmentlerde ise mavi renk oluşumu gerçekleşmemiştir. Bu pigmentlerin rengi yüksek $+b$ (sarılık) ve düşük $-a^*$ (yeşillik) değerleri nedeniyle haki yeşil olarak tanımlanmıştır.

V-zirkon pigmenti için kristal yapıdaki vanadyum iyonlarının göreceli olarak oranı (V^{+4},V^{+5}) pigment rengini belirleyici faktör olarak kabul edilir ve yapıda V^{+4} iyonlarının hakimiyeti ile mavi renk oluşurken, V^{+5} iyonları ile renk yeşile döner [3]. Ardizzone vd. [9] vanadyum iyonlarının oksitlenme derecesine bağlı olarak zirkon latisinde farklı değerliklerde (V^{+3}, V^{+4} ve V^{+5}) yer alabileceğini belirtmişlerdir. Çalışmada, NaF ilave edilmeyen pigmentlerin yeşil renginin zirkon latisindeki V^{+4},V^{+5} iyonlarının birlikte bulunması sonucunda oluştuğu ($V^{+5},V^{+4}-ZrSiO_4$) ve NaF ilavesinin V^{+4} iyonlarının zirkon yapısına difüzyonunu hızlandırarak mavi renk oluşumuna katkı sağladığı ifade edilmiştir. Bizim çalışmamızda, vanadyum iyonlarının pigment kristallerindeki konumu ve valans değerlikleri karakterize edilmemiştir. Ancak, pigmentlerin XRD paternlerinde serbest V_2O_5 fazı ya da vanadyumun diğer bileşenlerle yaptığı ilave fazlar [10] tespit edilmemiştir (Şekil 2 ve Şekil 3). Bu verilerden, kararlı mavi renk oluşumu gerçekleşen pigmentler için (NaF ilaveli), başlangıç kompozisyonunda kullanılan V_2O_5 'in (V^{+4}), zirkon latisinde Si^{+4} ya da Zr^{+4} iyonlarıyla yer değiştirerek $V^{+4}-ZrSiO_4$ formunda yer aldığı söylenebilir. NaF ilavesiz pigmentler de ise; V_2O_5 'in düşük sıcaklıklarda sarı renkte $V^{+4}-ZrO_2$ [11], yüksek sıcaklıklarda ise yeşil renkte $V^{+4},V^{+5}-ZrSiO_4$ katı eriyik fazları [9] oluşturduğu düşünülmüştür.

Pigmentlerin görünür bölgeye ait (400-700nm) reflektans (yansıtma) eğrilerinin, pigmentlerin $L^*a^*b^*$ renk değerlerine benzer şekilde artan kalsinasyon sıcaklığı ile azaldığı görülmektedir. (Şekil 2). NaF içermeyen pigmentlerin, NaF ilaveli pigmentlere göre daha düşük yansıtma değerine sahip olmaları bu pigmentlerin koyu

rengi ile açıklanabilir. NaF ilavesiz pigmentler 500-600 nm dalga boyu aralığında yeşil-sarı bölgede yansıtma sergilerken (Şekil 2a), NaF ilaveli pigmentler 400-500 nm dalga boyu aralığında mavi-yeşil bölgede yansıtma sergilemektedir (Şekil 2b). V^{+4} iyonlarının görünür bölgede yaklaşık 640 nm'de karakteristik absorpsiyon bandı bu çalışmada da tespit edilmiştir [3,12]. Ayrıca, 850-1050°C sıcaklık aralığında kalsine edilen pigmentlerin yansıtma eğrilerinin benzer olması, pigmentlerde rengin olgunlaşması için gerekli olan dönüşümlerin tamamlandığını ve mavi rengin termal olarak kararlı hale geldiğini göstermektedir (Şekil 2b).

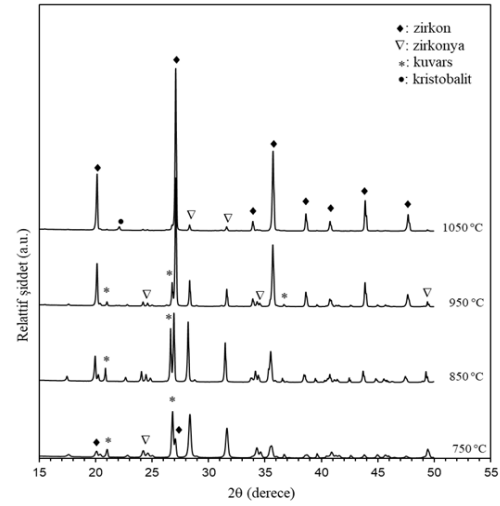


Şekil 2. (a) NaF içermeyen, (b) %0,5 mol NaF ilavesiyle hazırlanan ve 750-1050 °C'de kalsine edilen pigmentlerin reflektans eğrileri

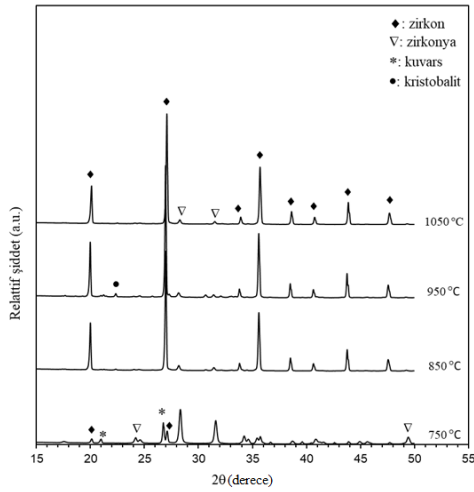
3.2. Pigmentlerin XRD analizleri

Şekil 3'te NaF ilavesiz farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek üretilen pigment tozlarına ait XRD paterni verilmiştir. Buradan, 750 °C'de kalsine edilen pigmentlerin ağırlıklı olarak serbest halde zirkonya (ZrO_2) ve kuvars (SiO_2) fazlarını içerdiği görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı artışı ile (850 ve 950°C), ZrO_2 ve SiO_2 fazları

arasındaki reaksiyonlar sonucunda bu fazların şiddeti azalmış ve zirkon fazına ait piklerin şiddeti artmıştır. 1050 °C'de ise yapının ağırlıklı olarak zirkon fazı içerdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan NaF ilavesiz pigment kompozisyonu için SiO_2 ve ZrO_2 reaksiyonları sonucunda zirkon fazı oluşumunun tamamlanması için ≥ 1000 °C kalsinasyon sıcaklığına ihtiyaç olduğu söylenebilir. Öte yandan NaF ilaveli pigmentlerde zirkon faz oluşumu düşük sıcaklıkta (850 °C) tamamlanmıştır (Şekil 4). Benzer sonuçlar literatürde, katı hal reaksiyonları sırasında Na^+ iyonlarının sırasıyla V_2O_5 ve SiO_2 ile kısmen reaksiyona girerek, düşük sıcaklıkta ergiyen $Na_3VSi_2O_8$ camısı fazının oluşumu ile ilişkilendirilerek açıklanmış ve bu fazın ZrO_2 ile reaksiyonu neticesinde daha düşük sıcaklıklarda (700-900 °C) zirkon faz oluşumuna katkı sağladığı ifade edilmiştir [11].



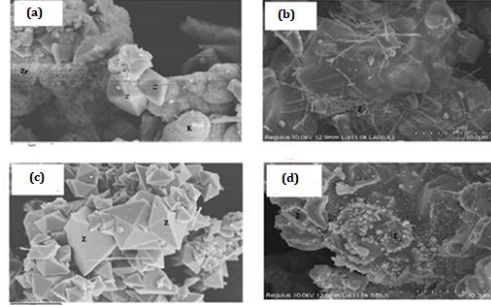
Şekil 3. NaF ilavesiz hazırlanan ve 750-1050°C'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paterni



Şekil 4. %0,5mol NaF ile hazırlanan ve 750-1050 °C'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paterni

3.3. Pigmentlerin SEM analizleri

Şekil 5a-d'de 750 ve 950 °C sıcaklıklarda NaF ilaveli ve ilavesiz kalsine edilen pigmentlerin SEM fotoğrafları yer almaktadır. Bu görüntülerde, mineraleştirici içermeyen pigmentlerde mikro yapıdaki kristaller net bir şekilde ayırt edilmektedir: 750 °C'de mikro yapının ağırlıklı olarak serbest zirkonya (Zr) ve kuvars (K) kristalleri içerdiği görülmektedir (Şekil 5a). 950 °C'de ise bileşenler arasındaki reaksiyonların tamamlanması ile mikro yapının tamamı tetragonal yapıda kristalleşen farklı boyutlardaki zirkon (Z) tanelerinden oluşmaktadır (Şekil 5c). Bu sonuçları pigmentlerin faz analizleri de desteklemektedir (Şekil 3). Şekil 5b'de 750 °C'de NaF ilaveli pigmentin SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde, ZrO_2 tanelerinin SiO_2 -NaF etkileşimi ile oluşan viskoz faz ile çevrelendiği ve iğnemi yapıdaki zirkon kristallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. 950 °C'de ise zirkon tanelerinin düzensiz ve karışık morfolojide büyüyen aglomerallardan oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 5d).



Şekil 5. 750 °C'de: (a) NaF ilavesiz, (b) %0,5 mol NaF ilaveli ve 950 °C'de: (c) NaF ilavesiz, (d) %0,5 mol NaF ilavesi ile üretilen pigmentlerin SEM görüntüleri (10.000X)

4. Sonuç

Bu çalışmada, ZrO_2 , SiO_2 , V_2O_5 başlangıç oksitleri ile NaF ilaveli ve ilavesiz hazırlanan kompozisyonlar farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek üretilen V-zirkon pigmentinin rengi ve yapısal özelliklerine NaF kullanımının etkisi araştırılmıştır. Üretilen Pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerleri ve reflektans eğrileri karşılaştırıldığında, NaF içeren pigmentlerde 850-1050 °C sıcaklıklarda kararlı mavi renk oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür. V-zirkon pigmentinin karakteristik mavi rengi, V^{+4} iyonlarının zirkon latisindeki Zr^{+4} ve/veya Si^{+4} iyonlarıyla yer değiştirme reaksiyonları sonucunda oluşan V^{+4} - $ZrSiO_4$ katı eriyiği ile açıklanmaktadır. Bu sıcaklıklarda üretilen pigmentlerin XRD sonuçlarından yapıda zirkon fazının hakim olduğu ve serbest V_2O_5 ya da vanadyum bileşiklerine ait ilave fazlar içermediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan, mavi renkli pigmentlerde başlangıç kompozisyonunda kullanılan renk verici V_2O_5 'in ağırlıklı olarak V^{+4} iyonları halinde zirkon latisine difüze olduğu söylenebilir. Ayrıca NaF ilavesi, katı hal reaksiyonlarını hızlandırarak, daha düşük sıcaklıklarda zirkon faz oluşumuna katkı sağlamıştır.

Kaynakça

- [1] Rubio-Puzzo, L., Caracoche, M.C., Cervera, M.M., Rivas, P.C., Ferrari, A.M., Bondioli, F. 2000. Hyperfine characterization of pure and doped zircon: J. Solid State Chem. 150(1), 14–18. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8540>
- [2] Ardit, M., Cruciani, G., Di Benedetto, F., Socare, L., Dondi, M. 2018. New spectroscopic and diffraction data to solve the vanadium-doped zircon pigment conundrum: J.Eur.Ceram. Soc., 38(15), 5234–5245. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.033>

- [3] Vicent, J.B., Badenes, J., Llusar, M., Tena, M.A., Monros, G. 1998. Differentiation between the green and turkish blue solid solutions of vanadium in a zircon lattice obtained by the sol-gel process: *J.Sol-Gel Sci. and Tech.*, 13, 347–352.
<https://doi.org/10.1023/A:1008684121403>
- [4] Alarcon, J. 2000. Crystallization behaviour and microstructural development in $ZrSiO_4$ and $V-ZrSiO_4$ solid solutions from colloidal gels: *J. Eur.Ceram. Soc.*, 20(11), 1749–1758.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00057-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00057-1)
- [5] Demiray, T., Nath, D.K., Hummel, F.A. 1970. Zircon-vanadium blue pigment: *J. Am. Ceram. Soc.* 53, 1–4.
<https://doi.org/10.1111/j.11512916.1970.tb11987>
- [6] Ocana, M., Gonzales-Elipse, A.R., Orera, V.M., Tartaj, P. 1998. Spectroscopic studies on the localization of vanadium (IV) in vanadium-doped zircon pigments: *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(2), 395–400.
<https://doi.org/10.1111/j.11512916.1998.tb02346>
- [7] Valantin, C., Sales, M., Munoz, C. and Vila, J. 2000. Reactivity and microstructural evolution in the $V-ZrSiO_4$ pigmentation system prepared from colloidal gels: *Boletin de la Soc. Espanola de Ceram.*, 39(1), 75–82.
- [8] Monros, G., Carda, J., Tena, M. A., Escribano, P., Sales, M., Alarcon, J. 1993. Different kinds of solid solutions in the vanadium(V) oxide-zirconium orthosilicate-sodium fluoride system by sol-gel processes and their characterization: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 11(1), 77–86.
- [9] Ardizzone, S., Cappelletti, G., Fermo, P., Oliva, C. 2005. Structural and spectroscopic investigations of blue, vanadium-doped $ZrSiO_4$ pigments prepared by a sol-gel route: *J. Phys. Chem. B*, 109, 22112–22119.
<https://doi.org/10.1021/jp054254>
- [10] Llusar, M., Vicent, J.B., Badenes, J., Tena, M.A., Monros, G. 1999. Environmental optimisation of blue vanadium zircon ceramic pigment: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 2647–2657.
- [11] Valentin, C., Munoz, M.C., Alarcon, J. 1999. Synthesis and characterization of vanadium-containing $ZrSiO_4$ solid solutions from gels: *J.Sol-Gel Sci. and Tech.*, 15, 221–230.
- [12] Catalayud, J.M., Pardo, P., Alarcon, J. 2015. V-containing ZrO_2 inorganic yellow nano pigments: *RCV Adv.*, 5, 58669–58678.
<http://doi.org/10.1039/C5RA08762G>