

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE

Syntéza a studium fosforečnanových pigmentů
Disertační práce

AUTOR PRÁCE: Ing. Veronika Kosinová

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

2020

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF INORGANIC TECHNOLOGY

Synthesis and investigation of phosphate pigments

THESIS

AUTHOR: Ing. Veronika Kosinová

SUPERVISOR: prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

2020

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 7. 2. 2020

Veronika Kosinová

OBSAH

Anotace	9
Annotation	10
1. Úvod	11
2. Teoretická část.....	12
2.1. Keramické pigmenty	13
2.1.1. Klasifikace keramických pigmentů.....	13
2.2. Fosforečnanové pigmenty	14
2.2.1. Fosforečnanové pigmenty s NASICON strukturou	16
2.2.1.1. Struktura NASICON	16
2.2.1.2. Historie NASICON	19
2.2.1.3. Rozdělení NASICON	20
2.2.1.3.1. NASICON sloučeniny s obsahem sodíku	20
2.2.1.3.2. NASICON sloučeniny s obsahem lithia	24
2.2.1.3.3. NASICON sloučeniny s obsahem mědi a stříbra	26
2.2.1.3.4. Smíšené a multivalentní NASICON sloučeniny	28
2.2.1.3.5. Skla s NASICON strukturou.....	30
2.2.1.4. Oblasti použití NASICON sloučenin	30
2.2.1.4.1. Včleňování kovů.....	30
2.2.1.4.2. Materiály pro elektrody	31
2.2.1.4.3. Materiály s nízkou tepelnou roztažností	31
2.2.1.5. Syntéza fosforečnanových sloučenin s NASICON strukturou.....	32
2.2.1.5.1. Klasická keramická reakce.....	32
2.2.1.5.2. Srážení	33
2.2.1.5.3. Sol-gel metoda.....	33
2.2.1.5.4. Hydrotermální reakce	34
2.2.1.5.5. Solvotermální reakce	34
2.2.1.5.6. Spalovací reakce.....	34
2.3. Barevné vrstvy a barevnost	35
2.3.1. Hodnocení barevnosti.....	36
2.4. Velikost pigmentových částic	40
2.4.1. Optické metody měření velikosti částic využívající rozptylu světla.....	41

2.5. Rentgenová difrakční analýza	42
2.6. Termické analýzy.....	43
2.6.1. Diferenční termická analýza (DTA).....	43
2.6.2. Termogravimetrie (TG).....	43
2.7. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	44
2.8. Žárová mikroskopie (ŽM).....	44
3. Experimentální část	46
3.1. Použité chemikálie	46
3.2. Použité zařízení.....	46
3.3. Příprava fosforečnanových pigmentů	47
3.1.1. Klasická keramická metoda – solid state reaction (SSR).....	47
3.1.2. Metoda sol – gel (SG)	47
3.1.3. Příprava pigmentů s obsahem mineralizátorů	48
3.2. Aplikace pigmentů.....	48
3.3. Měření barevnosti práškových pigmentů	48
3.4. Měření velikosti pigmentových částic	49
3.5. Mletí fosforečnanových pigmentů	50
3.6. Rentgenová difrakční analýza fosforečnanových pigmentů	50
3.7. Termické analýzy fosforečnanových pigmentů.....	50
3.8. Žárová mikroskopie fosforečnanových pigmentů	50
4. Výsledky a diskuze.....	51
4.1. Fázové složení fosforečnanových pigmentů	51
4.2. Diferenční termická analýza fosforečnanových pigmentů.....	56
4.3. Žárová mikroskopie fosforečnanových pigmentů	59
4.4. Distribuce velikosti částic fosforečnanových pigmentů	61
4.5. Barevnost fosforečnanových pigmentů.....	64
4.5.1. Barevnost fosforečnanových práškových pigmentů typu $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	64
4.5.2. Barevnost fosforečnanových pigmentů typu $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	69
4.5.3. Barevnost fosforečnanových práškových mletých pigmentů.....	75
4.5.4. Barevnost fosforečnanových pigmentů aplikovaných do keramických glazur	76
4.6. Vliv mineralizátorů na vlastnosti fosforečnanových pigmentů.....	77
4.6.1. Fázové složení fosforečnanových pigmentů s mineralizátory.....	77
4.6.2. Barevnost fosforečnanových pigmentů s mineralizátory	81

4.6.3. Distribuce velikosti částic fosforečnanových pigmentů s mineralizátory	87
4.6.4. Žárová mikroskopie fosforečnanových pigmentů s mineralizátory	89
5. Závěr	91
6. Literatura.....	94
7. Seznam publikací autorky	99

Seznam použitých symbolů a zkratek

a^*barevná souřadnice (zelená – červená)
b^*barevná souřadnice (žlutá – modrá)
L^*souřadnice jasů
Ssytost barvy
CIEmezinárodní komise pro osvětlení
CIE $L^*a^*b^*$ prostor stejných barevných diferencí
$d[50]$velikost částic, která obsahuje 50% částic ve vzorku
$d[10]$velikost částic, která obsahuje 10% částic ve vzorku
$d[90]$velikost částic, která obsahuje 90% částic ve vzorku
CPMAColor Pigments Manufactures Association
$S(\lambda)$spektrální složení dopadajícího světla
$R(\lambda)$odrazivost zakalené vrstvy
$\beta(\lambda)$ spektrální součinitel odrazu
X_0, Y_0, Z_0trichromatické složky normovaného zdroje světla s $Y_0 = 100$
X, Y, Ztrichromatické složky
x, y, ztrichromatické souřadnice
ΔE_{CIE}^*celková barevná diference
H°míra barevného odstínu v cylindrických souřadnicích
λvlnová délka
ϑdifrakční úhel
d_{hkl}mezirovinná vzdálenost
nřád difrakce
RTGrentgenová difrakční analýza
dčprůměr kulových částic
DTAdiferenční termická analýza
TGtermogravimetrie
NASICONNatrium Super Ionic Conductor
NZPNatrium Zirconium Phosphate, podtyp odvozen od $NaZr_2(PO_4)_3$
CZPCalcium Zirconium Phosphate, podtyp odvozen od $CaZr_2P_3O_{12}$
SWScandium Tungstate, podtyp odvozen od $Sc_2W_3O_{12}$
SSRsolid state reaction – klasická keramická metoda
SGmetoda sol – gel

ŽM.....žárová mikroskopie
 ϵdielektrická permitivita
 σiontová vodivost
Ln.....lanthanoidy
 Ln^{3+} ionty lanthanoidů
DSC.....diferenciální skenovací kalorimetrie
SEM.....skenovací elektronová mikroskopie
 t_1teplota počátku smršťování
 t_2teplota počátku slinování
 t_3teplota konce slinování
 t_4teplota počátku tavení
 t_5teplota roztékání

Anotace

Disertační práce je zaměřena na studium fosforečnanových sloučenin s NASICON strukturou, které byly prvně zkoumány jako keramické pigmenty. Pozornost byla věnována pigmentům typu $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ a $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, kde $x = 0,25; 0,5$. Pigmenty byly připraveny klasickou keramickou metodou a metodou sol-gel. Jako výchozí suroviny byly použity uhličitan kobaltnatý, oxid zirkoničitý, uhličitan hořečnatý, hexahydrát chloridu kobaltnatého, oktahydrát chloridu – oxidu zirkoničitého a hydrogenfosforečnan amonný nebo kyselina trihydrogenfosforečná. Připravené pigmenty byly kalcinovány při 600 – 1300 °C. Finální pigmenty byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy, VIS – spektrofotometrie a termické analýzy. Byl sledován vliv složení a teploty kalcinace na barevnost, velikost částic a fázovou čistotu připravených pigmentů.

Dále byl ověřen vliv mineralizátorů na vlastnosti připravených pigmentů o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ a $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, kde $x = 0,25; 0,5$, které byly připraveny také klasickou keramickou metodou a metodou sol-gel. Jako mineralizátory byly použity uhličitan lithný, boritan lithný a kyselina boritá.

Klíčová slova:

Anorganické pigmenty

NZP fosfáty

Keramická glazura

Mineralizátor

Annotation

The dissertation thesis is focused on the study of phosphate compounds with NASICON structure, which were firstly investigated as ceramic pigments. The attention was paid to pigments of $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ and $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ type, where $x = 0.25; 0.5$. The pigments were prepared by classical ceramic route and sol-gel method. Cobalt carbonate, zirconium dioxide, magnesium carbonate, cobalt chloride hexahydrate, zirconium chloride octahydrate and ammonium hydrogen phosphate or phosphoric acid were used as raw materials. The prepared pigments were calcinated at 600 - 1300 °C. Final pigments were characterized by X-ray diffraction analysis, VIS spectrophotometry and thermal analysis. The influence of phase composition and calcination temperature on color properties, particle size and phase purity of pigments was studied.

The influence of mineralizers on the properties of the prepared pigments of the composition $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ and $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, where $x = 0.25; 0.5$, which were also prepared by the classical ceramic route and the sol-gel method, was tested. Lithium carbonate, lithium borate and boric acid were used as mineralizers.

Key words:

Inorganic pigments

NZP phosphates

Ceramic glaze

Mineralizers

1. Úvod

Barvy jsou všude kolem nás. Hrají velmi důležitou roli v našem životě. Okolní prostředí je barevné hlavně kvůli pigmentům, které jsou v mnoha případech ekologicky nepřijatelné z důvodu obsahu toxických prvků, jako je olovo, rtuť, kadmium, arsen, selen, chrom a další. V současné době je kladen velký důraz na ekologii a ochranu lidského zdraví, proto je snaha tyto prvky nahradit jinými nebo alespoň snížit jejich obsah. Proto se hledají nové typy anorganických pigmentů, které by je nahradily. Jednou z možností je substituce ekologicky přijatelného prvku (Mg, Ni, Ti, Fe, atd.), do již známé a komerčně vyráběné struktury. Touto substitucí dochází k vytvoření nových sloučenin, které mají většinou rozdílné barevné vlastnosti, ale zachovávají si původní vlastnosti jako je krystalová struktura a termická a chemická odolnost. Díky tomu se otevírají dveře k výzkumům nových pigmentů, které jsou poměrně syté a jasné a nabízí spoustu nových atraktivních odstínů. Jinou možností je použití vysoce jakostních organických pigmentů. Tyto pigmenty na rozdíl od anorganických vykazují velice jasné a syté pigmenty, ale mají jiná omezení v nízké termické stabilitě, nižší kryvosti, nižší odolnosti vůči ultrafialovému záření a vyšší rozpustnosti. Tyto omezení snižují možnost použití organických pigmentů zejména ve stavebnictví (fasády).

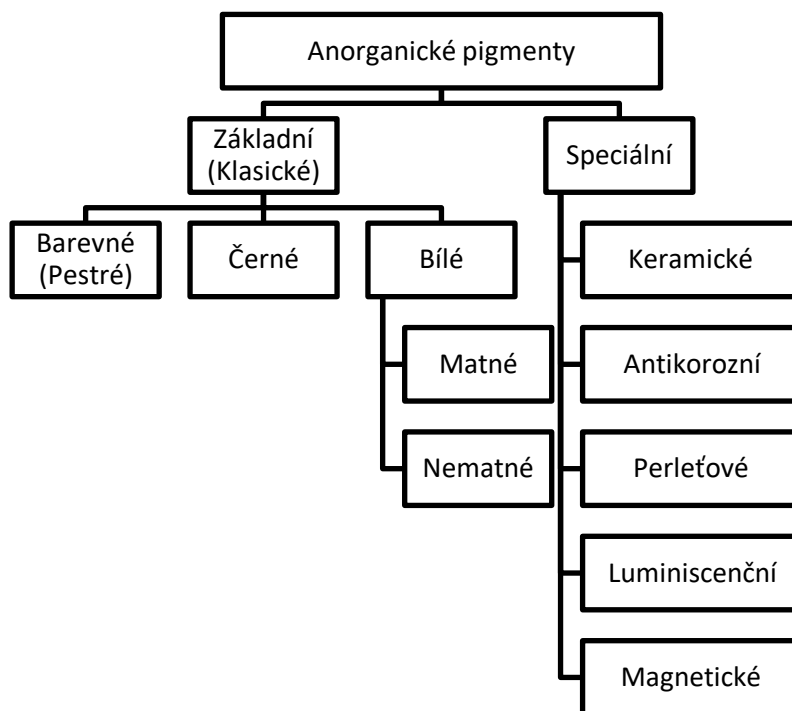
Velkou skupinu anorganických pigmentů tvoří fosforečnanové pigmenty. Tyto pigmenty jsou již dlouhou dobu komerčně vyráběny a používány jako antikorozivní materiály. Tato práce je zaměřena na přípravu a využití fosforečnanových pigmentů s NASICON strukturou jako keramické pigmenty. Jelikož u keramických pigmentů se předpokládá aplikace do keramických glazur, je na ně kladen požadavek na výbornou termickou stabilitu a chemickou odolnost. V této oblasti použití se jedná o sloučeniny poměrně nové. Výhodou fosforečnanových pigmentů zkoumaných v této práci je jejich unikátní modrofialový odstín. Jelikož ve složení zkoumaných pigmentů je obsah kobaltu, který je ekologicky nepřijatelný, proto je snahou snížit jeho obsah tím, že část kobaltu se nahradí ekologicky přijatelným hořčíkem.

Cílem práce bylo připravit fosforečnanové pigmenty o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ pomocí dvou metod, klasickou keramickou metodou a metodou sol-gel s využitím dvou výchozích surovin, a to $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a H_3PO_4 . Připravené pigmenty byly charakterizovány z hlediska fázového složení, velikosti částic, termické stability a barevných vlastností. Dále byly pigmenty aplikovány do keramické glazury. Cílem bylo porovnat obě metody přípravy a zvolit vhodnou metodu pro přípravu pigmentů, a snížit obsah kobaltu substitucí hořčíku. Pigmenty s obsahem hořčíku byly syntetizovány také s obsahem mineralizátorů.

2. Teoretická část

Anorganické pigmenty jsou práškové látky, které po rozptýlení do vhodného prostředí mají vybarvovací a krycí schopnost. Prostor, do kterých se aplikují, se nazývají pojiva. Pigment v pojivu nesmí být rozpustný a spolu vytváří heterogenní směs. Jako pojiva mohou být použity např. keramické glazury, nátěrové hmoty, keramické hmoty a plasty. Nanášením této heterogenní vrstvy na vhodný podklad vznikají ochranné vrstvy, které prodlužují životnost výrobků a příznivě ovlivňují vzhled různých materiálů.

Pigmenty lze rozdělit na dvě skupiny (obr. 1) a to na pigmenty základní a speciální. Základní pigmenty mají pouze vybarvovací a krycí schopnost. Zatímco speciální pigmenty mají kromě těchto dvou funkcí také další speciální vlastnosti, jako např. termickou stabilitu, chemickou odolnost, antikorozi účinky, lesklý vzhled, perleťový vzhled či luminiscenční vlastnosti [1].



Obr. 1: Rozdělení anorganických pigmentů

2.1. Keramické pigmenty

Keramické pigmenty mají kromě základních funkcí jako je barevnost a kryvost, také vysokou termickou stabilitu a chemickou odolnost. To dovoluje keramické pigmenty aplikovat za vysoké teploty do roztavených sklovin. Proto musí odolávat atmosféře v elektrických vypalovacích pecích, při vypalování nesmí změnit barevný odstín.

Vlastnosti keramických pigmentů závisí na krystalové struktuře, která je obvykle odvozena od některých přírodních minerálů. Podle struktury minerálů se pigmenty dělí do několika skupin. Přírodní minerály jsou vysoce stabilní a v čisté podobě jsou bezbarvé. Minerály vznikly při různých procesech utváření zemské kůry. Během utváření se do nich dostaly příměsi nebo některá jejich složka byla vyměněna za jinou a tím získaly intenzivní barevné odstíny. Některé minerály jsou zařazeny mezi drahokamy a polodrahokamy.

Syntetické keramické pigmenty jsou připravovány uměle výpalem výchozích surovin v různém poměru při různých teplotách. Barevného efektu je dosaženo tak, že se při přípravě včlenění do krystalové struktury vhodná barvicí příměs, tzv. chromofory. Chromofory jsou ionty s nezaplňenými d a f orbitaly (např. Ni, Fe, Cr, Ce, Pr, Nd,..). Dochází k poruše a částečné deformaci krystalové struktury nebo je některá složka pigmentu nahrazena jinou. Struktura vzniklé sloučeniny pigmentu odpovídá některému minerálu.

Pro urychlení reakce výchozích surovin a pro dosažení úplného zreagování se mohou použít mineralizátory. Jedná se o níže tající soli, např. NaCl, NaF, LiF a jiné. Mineralizátory působí jako taviva, která poskytují kapalnou fázi a zlepšují dotek částic pevné fáze, mohou také danou reakci „katalyzovat,, (snižovat aktivační energii) nebo usnadňovat přenos některého reaktantu k ostatním.

Keramické pigmenty jsou tvořeny termicky stabilní mřížkou, do které jsou substitučně nebo adičně zavedeny barvicí příměsi. Nosná struktura musí být stabilní i při vysokých teplotách (1000 – 1300 °C), při kterých se tyto pigmenty aplikují. Keramické pigmenty se používají hlavně pro vysokoteplotní účely do keramických glazur, smaltů a keramiky [2].

2.1.1. Klasifikace keramických pigmentů

Při třídění keramických pigmentů byla využívána kritéria barevnosti, možnosti jejich použití, případně i mechanismy jejich vzniku. V poslední době se nejvíce využívá systém CPMA (Color Pigments Manufactures Association). Pigmenty jsou rozděleny do čtrnácti skupin. Každý pigment je označován pomocí tří čísel, kdy první číslo označuje třídu podle struktury. Druhé dvojčíslí je pořadové číslo pigmentu a třetí označuje barevný odstín pigmentu.

Označení barevných odstínů podle CPMA:

1 – fialová	6 – žlutohnědá
2 – modrá až modrozelená	7 – hnědá
3 – zelená	8 – šedá
4 – žlutá	9 – černá
5 – růžová, korálová	

Pigmenty lze také rozdělit podle jejich použití do tří skupin. Do první (A) skupiny patří pigmenty suspendované ve sklovině, které vyžadují nejvyšší stupeň termické stálosti a chemické odolnosti. Jsou to pigmenty vhodné pro barvení glazur, keramických hmot a smaltů. Do druhé (B) skupiny patří pigmenty, u kterých je nutný střední stupeň termické stálosti. Tyto pigmenty jsou určeny pro aplikaci do plastů a polymerů. Pigmenty třetí (C) skupiny se používají pro barvení inkoustů, organických povlaků, atd. a postačuje u nich nízká termická stabilita [2].

Tabulka I: Klasifikace keramických pigmentů podle CPMA [2]

Třída CPMA		Použití	Třída CPMA		Použití
I.	Baddeleyit	A	VIII.	Fosfáty	B, C
II.	Boritany	B	IX.	Priderit	A, B, C
III.	Korund, Hematit	A, B	X.	Pyrochlor	A
IV.	Granáty	A	XI.	Rutil, Kassiterit	A, B, C
V.	Olivín	A	XII.	Sfén	A
VI.	Periklas	A	XIII.	Spinely	A, B, C
VII.	Fenakit	A	XIV.	Zirkon	A

2.2. Fosforečnanové pigmenty

Fosforečnanové pigmenty tvoří poměrně velkou skupinu anorganických pigmentů, které jsou již dlouhodobě používány jako antikoroční pigmenty k ochraně kovových materiálů. Fosforečnanové pigmenty jsou nejpoužívanějším typem antikoročních pigmentů. Jejich výhodou je, že jsou netoxické a nahrazují antikoroční pigmenty s obsahem olova a chromu. Nejpoužívanější jsou fosforečnan zinečnatý, fosforečnan hlinitý, trifosforečnan hlinitý, fosforečnan chromitý, fosforečnan barnatý a dále modifikované fosforečnany [3].

Nejstarším používaným pigmentem na bázi kobaltu a fosforečnanu je kobaltový smalt, který poskytuje modré zbarvení. Jedná se o roztavené a namleté fosforečnanové sklo. Smalt

se připravuje pražením směsi kobaltových solí při teplotě cca 1150 °C, vzniklá modro-černá skelná tavenina se mele na jemný prášek. Strukturou odpovídá fosforečnanu kobaltnatému. Dříve se pigment používal především k uměleckým účelům, k barvení váz a různých uměleckých předmětů [3].

Fosforečnan zinečnatý

Fosforečnan zinečnatý je v současné době nejvíce používaný antikorozivní pigment na bázi fosfátu. Tento pigment je používán jako náhrada antikorozivních pigmentů na bázi olova a chromu, které jsou z ekologického hlediska již nepřijatelné.

Fosforečnan zinečnatý je bílý pigment inhibující korozi s nízkou rozpustností a tedy malou reaktivitou. Skládá se především z dihydrátu fosforečnanu zinečnatého nebo ze směsi dihydrátu a tetrahydrátu fosforečnanu zinečnatého nebo nejčastěji z tetrahydrátu fosforečnanu zinečnatého. Jeho chování při antikorozivní ochraně se liší v závislosti na jeho složení.

Fosforečnan zinečnatý se v průmyslovém měřítku vyrábí mokrou cestou reakcí oxidu zinečnatého s kyselinou trihydrogenfosforečnou a následnou filtrací, promytím, sušením a mletím. Přírodní formy fosfátu zahrnují minerály hopeit a parahopeit. Vyskytuje se jako hydráty. Velké využití tato sloučenina nachází také ve stomatologii, kde se používá jako zubní cement.

Působení fosforečnanu zinečnatého je dáno jeho schopností vytvářet adhezní a inhibiční komplexy na povrchu chráněného substrátu. Dále fosforečnan zinečnatý vykazuje elektrochemickou účinnost v anodických oblastech, kdy malé množství fosforečnanu zinečnatého se hydrolyzuje za vzniku hydroxidu zinečnatého a sekundárních fosfátových iontů, které vytvoří ochranné vrstvy na kovovém povrchu [3,4].

Modifikované fosforečnany

I přes spoustu užitečných vlastností fosforečnanu zinečnatého jako antikorozivního pigmentu nedosahuje takového stupně ochrany jako olověné a chromitové pigmenty. Proto byla snaha zlepšit jeho antikorozivní vlastnosti, zejména v počáteční fázi ochrany, pomocí modifikace vhodnými prvky nebo sloučeninami a optimalizací výrobního procesu.

Fosforečnany mohou být modifikovány chemicky, mezi které patří např.: fosfomolybdenany $Zn_3(PO_4)_{2-y}(MoO_4)_{3y/y}.zH_2O$ nebo fosfokřemičitany $(Zn, Sr)_x(PO_4)_y(SiO_3)_{1-y}.zH_2O$. A modifikovány strukturně, mezi které patří: lineární fosforečnany $AlH_2P_3O_{10}.2H_2O$, $M(1)_{(2-x)}M(2)_xP_2O_7$, cyklotetrafosforečnany $M(1)_{(2-x)}M(2)_xP_4O_{10}$, vyšší lineární fosforečnany a modifikované fosforečnany [3].

Klasifikace fosforečnanových pigmentů dle CPMA

Fosforečnanové pigmenty jsou zařazeny do systému CPMA. Jedná se o systém, který rozděluje keramické pigmenty na základě struktury.

Fosforečnanové pigmenty tvoří třídu číslo 8 a do této skupiny patří Cobalt violet phosphate (CPMA 8-11-1, C.I.: Pigment Violet 14). Jedná se o anorganický pigment, který se připravuje reakcí oxidu kobaltnatého s oxidem fosforečným za vysokých teplot. Kategorie použití tohoto pigmentu je B a C. Jako další do této patří Cobalt lithium violet phosphate (CPMA 8-12-1, C.I.: Pigment Violet 47). Jedná se o anorganický pigment, který se připravuje reakcí oxidu kobaltnatého, oxidu lithného s oxidem fosforečným za vysokých teplot. Kategorie použití tohoto pigmentu je B [5].

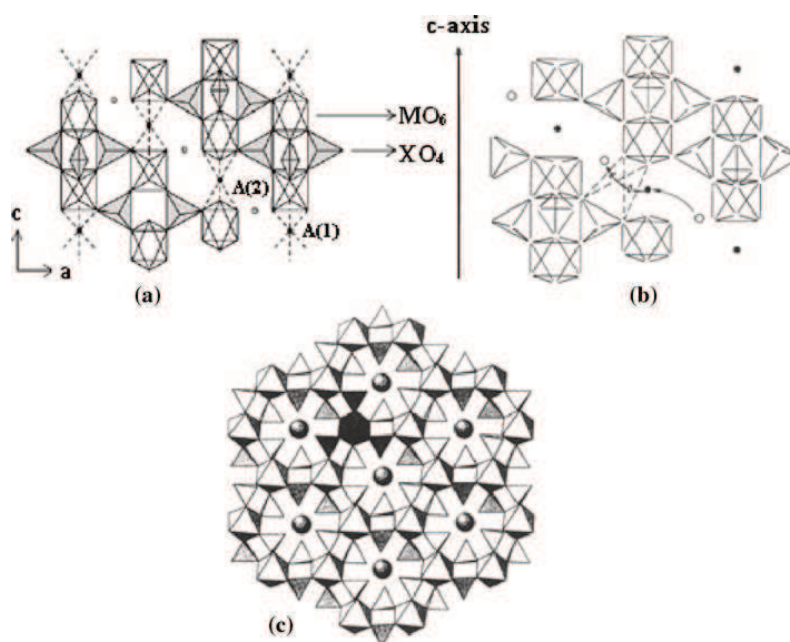
2.2.1. Fosforečnanové pigmenty s NASICON strukturou

Předložená práce byla zaměřena na přípravu a studium fosforečnanových pigmentů s NASICON strukturou určených pro kolorování keramických glazur. Fosforečnanové pigmenty patří do skupiny vysoce výkonných anorganických pigmentů. Pigmenty se skládají ze syntetických krystalických oxidů a dále obsahují jeden nebo více kovů. Zbarvení fosforečnanových pigmentů poskytuje přítomnost přechodného prvku (např. V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Dle použitého přechodného prvku ve složení pigmentu lze získat různé zbarvení finálního pigmentu. Hlavní požadavek na tuto skupinu pigmentů je jako u všech keramických pigmentů tepelná stabilita a chemická odolnost [3].

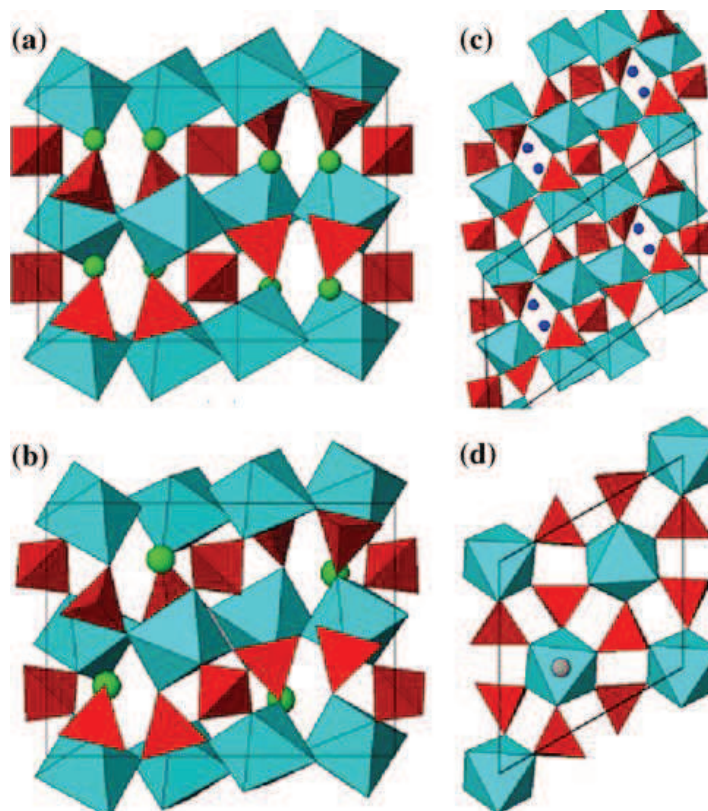
2.2.1.1. Struktura NASICON

Speciální pozornost u tohoto typu sloučenin je zaměřena na strukturu. Obecný vzorec je možné psát jako $AMM'P_3O_{12}$ nebo $AM_1M_2P_3O_{12}$ a $AM_1M_2(PO_4)_3$, kde místa A jsou obsazena ionty alkalických iontů (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ a Cs^+), ionty kovů alkalických zemin (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , a Ba^{2+}), H^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ln^{3+} , Ge^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} a nebo mohou být také volné. Místa M a M' jsou obsazena dvojmocnými ionty (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+}), trojmocnými ionty (Fe^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+}), čtyřmocnými ionty (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Si^{4+} , Ge^{4+}) a pětimocnými ionty (V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , As^{5+}). Tyto ionty přechodných kovů vhodně kompenzují náboj. Fosfor může být částečně nahrazen křemíkem nebo arsenem. V závislosti na složení NASICON sloučeniny krystalizují nejčastěji v rhomboedrické soustavě, ale také v monoklinické, triklinické, orthorombické soustavě.

Rhomboedrická soustava NASICON sloučenin je složena z oktaedrických fragmentů $M(M')O_6$ a tetraedrických fragmentů $PO_4(SiO_4)$ sdílející společné rohy [6]. Tato struktura je propojena kanály, v nichž jsou pohyblivé vodivé ionty zapouzdřeny v místě „A“. Intersticiální prostor v tunelech zajišťuje pohyb vodivých iontů (obr. 2). Ionty přítomné v místě „A“ mohou být ve dvou různých polohách. První je poloha mezi dvěma oktaedrálními fragmenty $M(M')O_6$ podél osy c s deformovanou oktaedrální koordinací. Druhá poloha je kolmá na osu c s trigonální koordinací a je propojena pomocí tetraedrů PO_4 podél osy a . Všechny tyto sloučeniny sdílejí stejnou topologii bez ohledu na jejich vodivost nebo přítomnost Na^+ iontů ve sloučenině. Struktury NASICON jsou uvedeny na obrázku 3 [7].

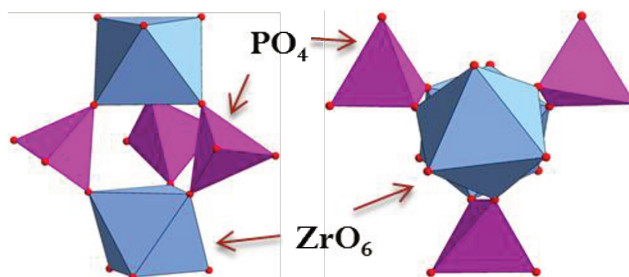


Obr. 2: Struktura NASICON: a) zobrazení struktury typu 1 a umístění vodivých iontů ve struktuře, typ 2 a umístění vodivých iontů ve struktuře, b) rozložení kanálů ve struktuře, c) rovinné zobrazení hexagonálních skupin $[A_2(XO_4)]$ ve struktuře



Obr. 3: Struktura NASICON, a) orthorombická ($Pbna$), moniklinická ($P2_1/c$), c) triklinická ($C1$), d) korundová

Prototyp této skupiny je $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ s rhomboedrickou strukturou s prostorovou skupinou $R3c$, jejíž struktura byla prvně určena v roce 1968 [8]. Fosfáty krystalizují ve třech základních krystalových soustavách: jednoklonné, kosočtverečné a rhomboedrické. Základní typ NASICON (NATrium Super Ionic Conductor, $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$) je rozdělen do tří základních podtypů: NZP (odvozen od základního typ $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$), CZP (odvozen od $\text{CaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$) a SW (odvozen od $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$). Všechny tyto podtypy se od sebe liší pouze orientací základní stavební jednotky $[\text{M}_4^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_6]$. Struktura je tvořena sdílením dvou skupin PO_4 a ZrO_6 , a kompenzující prvek je umístěn v dutinách struktury. Pokud je ve složení fosfátu obsažen velký dvojmocný kation jako například Ca, Sr, Ba nebo Pb, přijímá tento fosfát strukturu CZP ($R3^-$ prostorová skupina), zatímco s menším dvojmocným kationem např. Mg, Mn, Co nebo Cu přijímá strukturu SW ($P21/n$ prostorová skupina). Základní skelet struktury je uveden na obrázku 4 [9].



Obr. 4: Základní skelet NASICON struktury [9]

Cílem této práce bylo zkoumat fosforečnan o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ a odhalit jeho potenciál pro barvení keramických glazur. Kobalt se v pigmentářském průmyslu dlouhodobě využívá jako zdroj modrých odstínů [10,11]. Na jedné straně se kobalt hromadí v rostlinách, tělech živočichů i lidském organismu a při překročení limitních hodnot může poškodit zdraví, ale na druhé straně je kobalt ve stopovém množství zdraví prospěšný. Je důležitý pro normální funkci slinivky, pro tvorbu kobaltaminu, vitamínu B12 a hemoglobinu. Kobalt je klasifikován jako možný karcinogen (kategorie 2B) [12]. Z důvodu snížení obsahu kobaltu ve vzorcích pigmentu byla ověřována jeho substituce hořčíkem.

2.2.1.2. Historie NASICON

Krystalová struktura $\text{NaA}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}$ a Zr) byla poprvé studována pomocí rentgenové difrakce v roce 1968 [13]. Nicméně v roce 1976 byla poprvé připravena a charakterizována struktura $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) známá jako NASICON. Jedná se o pevný roztok $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (zkráceně jako NZP) a $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (zkráceně jako NZS). Jeho složení je odvozeno od $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ částečnou výměnou fosforu za křemík s přebytkem sodíku pro kompenzaci negativně nabitě struktury. Krystalová struktura v tomto případě zůstala rhomboedrální s prostorovou skupinou $R\bar{3}c$ pro všechny vzorky a složení odpovídá celému ověřovanému intervalu s výjimkou $1,8 \leq x \leq 2,2$, kde došlo k monoklinickému přechodu s prostorou skupinou $C2/c$. U vzorku o složení $x = 2$ byla naměřena velká konduktivita. Všechny tyto vzorky byly připraveny reakcí v pevné fázi za vysokých teplot. Tento výzkum byl zpochybněn z důvodu obsahu nečistot ZrO_2 a přítomnosti jiných fází ve vzorku [14]. To vedlo k návrhu další struktury o složení $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x/3}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12-2x/3}$. I přesto, že byla pomocí rentgenové difrakce dokázána pouze jedna fáze, byla zjištěna také přítomnost sklovité fáze s nízkým obsahem zirkonu [15].

Čisté krystaly NASICON s rhomboedrální strukturou o nestechiometrickém složení $\text{Na}_{3,1}\text{Zr}_{1,78}\text{Si}_{1,24}\text{P}_{1,76}\text{O}_{12}$ byly připraveny. Bylo ale zjištěno, že koncový člen $x = 3$ způsobuje

deficit zirkonia ve sloučenině, jejich náboj je kompenzován přítomností protonů. Z důvodu výše zjištěných skutečností byla navržena sloučenina o složení $\text{Na}_{1+x+4y}\text{Zr}_{2-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ [16]. Současně byla připravena pomocí hydrotermální metody sloučenina o složení $\text{Na}_{3,3}\text{Zr}_{1,65}\text{Si}_{1,9}\text{P}_{1,1}\text{O}_{11,5}$ a jednofázová sloučenina byla potvrzena pomocí rentgenové fluorescenční analýzy. Podobný výsledek byl získán i metodou práškové neutronové difrakce. Všechny výzkumy naznačily, že je možné získat stechiometrické i nestechiometrické sloučeniny různého složení, vše závisí na zvolené metodě přípravy. Dále bylo zjištěno, že NASICON struktura může krystalizovat i v jiné soustavě než v rhomboedrální, což také značně ovlivňuje způsob přípravy [17, 18, 19].

2.2.1.3. Rozdělení NASICON

Sloučeniny s NASICON strukturou můžou být rozděleny ze dvou hledisek. Za prvé je lze rozdělit na základě pohyblivého iontu (mono, di, tri, tetra valentní ionty). Dále můžou být rozděleny na základě jejich aplikace:

- materiály s nízkou tepelnou roztažností,
- insertion/extraction materiály (přítomnost redukovatelných iontů Cu^{2+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} nebo volná místa),
- materiály pro likvidaci radioaktivního odpadu,
- katalyzátory (NASICON s obsahem Cu a Ag),
- iontově selektivní elektrody [7].

2.2.1.3.1. NASICON sloučeniny s obsahem sodíku

Velké množství vědeckých článků je zaměřeno na výzkum NASICON sloučenin s obsahem sodíku. Tento typ sloučenin je nejrozšířenější a je již poměrně dost prozkoumán. U sloučeniny obecného vzorce $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$, kde $x = 0-3$, byla studována difuze Na^+ iontů mezi polohami Na(1) a Na(2) na základě elektronové hustoty a na základě rozdílné Fourierovy analýzy. Bylo zjištěno, že výměna iontů mezi oběma polohami byla pouze minimální až do teploty 620 °C. Dále byla u této sloučeniny sledována přímá závislost velikosti konduktivity na velikosti hexagonální jednotky (dle parametru c) [20]. Spektra sloučeniny $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($1,2 < x < 2,2$) byla naměřena ve frekvenčním rozsahu od 1 Hz do 150 kHz. Spektra obsahují tři oblasti disperzí nezávislé na složení sloučeniny a jsou přisuzovány dvojvrstvě elektrody, povrchu zrn a skelné fázi NASICON. Chemická stabilita byla ověřena ponořením sloučeniny do roztaveného sodíku při teplotě 300 °C. Bylo dokázáno,

že sloučenina o složení $x = 2$ a 2,2 byla chemicky napadena, což vedlo k popraskání a trhlinám a tudíž sloučeniny jsou nevhodné k použití v elektrolytických bateriích, kde elektroda obsahuje kovový sodík [21].

Ve struktuře o složení $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($x = 2$) byly částečně nahrazeny Na^+ ionty amonnými ionty (NH_4^+) a ionty H_3O^+ a následně byla porovnávána jejich vodivost. Bylo prokázáno, že vodivost jednotlivých sloučenin je závislá na způsobu přípravy, předběžné úpravě vzorku a relativní vlhkosti. Složitá měření vodivosti systému odhalila tři aktivační energie systému [22].

Vodivost byla sledována také u systému $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{PO}_{12}$. Vodivost byla měřena v roztoku dusičnanu sodného a bylo zjištěno, že naměřená data byla v souladu s extrapolovanými údaji pro NASICON struktury při vysoké teplotě, což dokazuje, že nedochází k rozkladu NASICON struktury vlhkostí. U této sloučeniny byl sledován také fázový přechod pomocí rychlosti útlumu ultrazvukové vlny. Na základě naměřených dat byl navržen makroskopický model teplotní závislosti dielektrické permitivity v oblasti fázového přechodu pro tuto sloučeninu [23].

V literatuře se vyskytují informace o vodivosti čistých krystalů sloučenin typu NASICON pouze vzácně [24]. Vodivost monokrystalů $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ je ve srovnání s peletovou formou vyšší a vykazují diskontinuitu při teplotě 200 °C, což pravděpodobně souvisí s přechodem Na^+ iontů z jedné polohy do druhé a tedy i tvorbou poruchy. Sloučenina $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ byla připravena pomocí hydrotermální metody z výchozí suroviny $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a následně byla stejná sloučenina připravena pomocí stejného způsobu z $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a Na_4SiO_4 v přebytku NaOH při 300 °C. Bylo zjištěno, že trifosfát, $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ je součástí systému $\text{Na}_{1+4x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($1 > x > 0,12$). Silikofosforečnany zirkonia sodného mohou existovat i s deficitem Zr [25].

Byly připraveny tenké vrstvy sloučenin o složení $\text{NaTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ a $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ pomocí laserové ablace a jejich povrchová morfologie, struktura a složení bylo zkoumáno pomocí rentgenové difrakce, elektronové mikroskopie a Rutherfordovy spektrometrie. Tenké vrstvy NASICON prekurzorů lze také připravit pomocí sol-gel metody volbou vhodných podmínek procesu. Tenké vrstvy mohou být využity jako iontově selektivní elektrody [26].

Mnoho článků se zabývá sloučeninami NASICON typu různého složení a následným dopováním různými prvky, což vede k tvorbě velkého počtu sloučenin. Například byly připraveny sloučeniny obecného vzorce $\text{AM}_2(\text{PO}_4)_3$ a $\text{AM}_{2-x}\text{N}_x(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$; $M, N = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$ a Hf) a následně studovány rentgenovou difrakcí a byla měřena iontová vodivost. Změna vodivosti s rostoucím x je pravidelná s výjimkou systému $\text{NaSn}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$,

kdy dosahuje maxima při $x = 1$ a při teplotě 600 K [27]. Substituce Zr^{4+} ve sloučenině $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ pomocí iontů Mg^{2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} a Ta^{5+} vede k nábojové rovnováze sloučeniny s přebytkem Na^+ . Tyto sloučeniny mají vyšší vodivost než prototyp NASICON. Byla provedena i substituce Ti^{4+} za Zr^{4+} ve sloučenině $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$. Bylo zjištěno, že substituce Ti^{4+} probíhala rychleji/snadněji v oblasti bohatší na fosfor než v oblasti bohatší na křemík [28].

NASICON sloučeniny o složení $Na_{3,2}Zr_2Si_{2,2}P_{0,8}O_{12}$ ($x = 2,2$) byly dopovány ionty Cu^{2+} , Co^{2+} a Zn^{2+} za vzniku sloučenin $Na_{3,36}Zr_{1,92}M_{0,08}Si_{2,2}P_{0,8}O_{12}$, kde $M = Cu, Co$ nebo Zn . Byl sledován vliv dopujících prvků na elektrické a mechanické vlastnosti. Bylo zjištěno, že tvrdost dopovaných vzorků se výrazně zvýšila, ale vodivost vzorků zůstala téměř stejná. Stejná sloučenina byla dopována také MgO a CoO . V tomto případě bylo zjištěno, že ionty Mg^{2+} a Co^{2+} jsou převážně umístěny ve skelné fázi sloučeniny. Dále byla připravena série vzorků s obsahem Sc^{3+} , který byl substituován na místo Zr^{4+} ve sloučenině $Na_{3,2}Zr_2Si_{2,2}P_{0,8}O_{12}$. Všechny připravené vzorky krystalizovaly v rhomboedrální soustavě s výjimkou $Na_3Sc_{0,5}Zr_{1,5}Si_{1,5}P_{1,5}O_{12}$, která krystalizovala v monoklinické soustavě. To je nejspíše způsobeno tím, že substituce Sc^{3+} místo Zr^{4+} brání sodným iontům obsadit polohu M [29].

Další pokusy o přípravu NASICON sloučenin o složení $Na_{1+2x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$ ($x = 1$; $M = Mg, Mn, Zn$) vedly k rozpačitým výsledkům. Sloučeniny $Na_3MnZr(PO_4)_3$ a $Na_3MgZr(PO_4)_3$ byly připraveny jako jednofázové, zatímco $Na_3ZnZr(PO_4)_3$ nebylo možné připravit jako jednofázové. U těchto sloučenin byla měřena vodivost a provedena diferenční termická analýza. Vodivost sloučeniny $Na_3MnZr(PO_4)_3$ je o dva řády nižší než u sloučeniny $Na_3Zr_2Si(PO_4)_3$, zatímco vodivost $Na_3MgZr(PO_4)_3$ je poloviční než vodivost sloučeniny $Na_3MnZr(PO_4)_3$ [30].

Tepelné chování bylo sledováno u sloučeniny $Na_3M_2(PO_4)_3$ ($M = Sc, Cr, \text{ and } Fe$) a všechny tyto sloučeniny krystalizují ve třech fázích: 1. vysokoteplotní rhomboedrální ($R3c$) γ -fáze, 2. přechodová fáze s rhomboedrální strukturou pro $M = Sc$ a Fe (β -fáze) nebo s monoklinickou strukturou pro $M = Cr$ (α' -fáze), 3. nízkoteplotní α -fáze pro $M = Cr$ nebo Fe [31].

Byly zkoumány fázové přechody a vodivost sloučenin obecného vzorce $A_3M_2(PO_4)_3$ ($A = Li, Na, Ag, \text{ a } K$; $M = Cr \text{ a } Fe$). $Na_3Fe_2P_3O_{12}$ prochází dvěma reverzibilními fázovými přechody: $\alpha \leftrightarrow \beta$ při teplotě 368 K a $\beta \leftrightarrow \gamma$ při teplotě 418 K, což souvisí s uspořádáním Na^+ iontů [$Fe_2P_3O_{12}$] α . $Na_3Cr_2P_3O_{12}$ prochází třemi reverzibilními fázovými přechody: $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ při

teplotě 348 K, $\alpha' \leftrightarrow \beta$ při teplotě 411 K, $\beta \leftrightarrow \gamma$ při teplotě 439 K související s jejich strukturou [32].

Dále byla zkoumána příprava sloučeniny $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ vysokotlakou syntézou. Syntéza při běžném atmosférickém tlaku nebyla možná, neboť docházelo k tvorbě Al_2O_3 , AlPO_4 a amorfni sloučeniny neznámého složení. Tento výzkum je v rozporu s dřívějšími výzkumy, které ukazovaly na to, že tento typ sloučeniny lze připravit při atmosférickém tlaku. Tento polymorfní krystalický fosforečnan hliníku existuje ve třech formách: $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ -I, II, III. Fáze I ($\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ -I), která krystalizuje v pseudo tetragonální soustavě se stavební jednotkou $a = 9,313 \text{ \AA}$, ačkoliv rozdělení v d – liniích ukazuje na symetrii odpovídající fázovému přechodu. Druhá fáze ($\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ -II, α forma) připravená za tlaku 0,85 – 2,1 GPa ukázala monoklinickou deformaci rhomboedrální NASICON struktury. Třetí fáze ($\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ -III) připravená při teplotě 1073 K a tlaku 3,9 – 6,0 GPa krystalizuje v rhomboedrální soustavě, která je isostrukturní s $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ (II-NaFeAs). Vysokotlaká impedanční spektroskopie sloučeniny $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ -I ukazuje na nízkou vodivost a očekávanou amorfni sloučeninu $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ a $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Vysokotlaká impedanční spektroskopie byla také provedena u sloučeniny $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ -II, kde byly zjištěny dva fázové přechody na skutečnou strukturu NASICON (R3c) při teplotě 410 a 451 K při tlaku 0,4 GPa (454 a 508 K při tlaku 1,5 GPa). Dále bylo zjištěno, že vodivost $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ -II při teplotě 508 K je o 2,5 řádu vyšší než extrapolovaná data pro skelnou fázi $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ [33].

U sloučenin $\text{Na}_3\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$ a Cr^{3+}) a $\text{Na}_{3+y}\text{Cr}_{2-y}\text{Mg}_y\text{P}_3\text{O}_{12}$ byla provedena infračervená spektroskopie. Infračervená spektra byla naměřena pro fosfátové skupiny v rozsahu $370 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ a pro FeO_6 (CrO_6) v rozsahu $330 - 405 \text{ cm}^{-1}$. Pásky pozorované v rozsahu $300 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ byly přiřazeny translačním a vibračním režimům skupin PO_4 a vzdálené pásky pozorované při 85 cm^{-1} a 50 cm^{-1} jsou připisovány sodným iontům na místech Na (1) a Na (2) [34].

Byl sledován vztah mezi poruchami mřížky, fázovými přechody a vodivostí v systému $\text{M}_2\text{O}-\text{M}'_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}, \text{K}$ a Ag , $\text{M}' = \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Sc}$ a Ti). Skelet byl popsán jako tetraedrální struktura, ve které jsou kationty M a M' umístěny v dutinách mezi tetraedry. Vodivost sloučenin odpovídá struktuře, nejnižší aktivační energie vodivosti je u sloučenin s vysokým stupněm lokálních poruch [35].

2.2.1.3.2. NASICON sloučeniny s obsahem lithia

Je dobře známo, že NASICON sloučeniny se s výhodou používají jako elektrolyty do různých baterií a článků. Sloučeniny s obsahem Li jsou využívány do baterií díky vysoké hustotě energie a vysokému potenciálu. Níže je uveden přehled NASICON sloučenin s obsahem lithia [36,37].

Důkladně byl zkoumán systém obecného vzorce $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Zr, Sn, Hf a Ti}$), $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ a $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ vykazuje komplexní polymorfismus. Bylo zjištěno, že $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ připravený při teplotě vyšší než $1100\text{ }^\circ\text{C}$ krystalizuje v rhomboedrální struktuře a prochází fázovým přechodem na triklinickou strukturu. Při teplotě přípravy pod $550\text{ }^\circ\text{C}$ může krystalizovat v SW struktuře ($\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$). V tomto případě záleží struktura na teplotě přípravy. Zvýšení vodivosti těchto sloučenin při teplotě 423 K je zřejmě dáno deformovanou tetraedrální koordinací Li^+ s velkým počtem prázdných míst, která nejsou přítomna při pokojové teplotě. $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ a $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ také krystalizují v triklinické soustavě, zatímco $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ krystalizuje v rhomboedrální soustavě [38, 39].

U sloučenin $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiZr}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0,1-2$), $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ a $\text{Li}_{1+x}\text{Hf}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ byla měřena vodivost. Bylo zjištěno, že substituce M^{3+} a M^{4+} v sérii $\text{Li}_{1+x}M^{3+}M^{4+}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Zr, Ti, a Hf}$) vede ke značnému zvýšení vodivosti [40].

Byla studována vodivost systému $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}M_x(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Al, Cr, Ga, Fe, Sc, In, Lu, Y, a La}$). Substituce M^{3+} do systému vede ke zvýšení vodivosti. Vodivost $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ln}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La a Lu}$) byla též zkoumána. Bylo pozorováno, že substituce Ti^{4+} za Ln^{3+} a Li^+ snižuje porozitu $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$. Pravděpodobně díky tvorbě druhé fáze na povrchu, která zvyšuje hustotu pelet, což vede ke zvýšení vodivosti $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ dopovaného Ln [33].

Sloučenina $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ o složení ($0 < x < 0,4$), a pak následně i o složení ($0,4 < x < 2,0$) jako fáze bohaté na indium. Sloučeniny o složení $0 < x < 0,4$, $0,4 < x < 1,0$ a $1,0 < x < 2,0$ krystalizují v rhomboedrální (R3c), orthorombické (Pbca) a monoklinické (P2₁/n) soustavě. Maximální vodivost při $300\text{ }^\circ\text{C}$ vykazují sloučeniny o složení $x = 0,35$ a $1,8$. Bylo prokázáno, že sloučenina $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ln}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ přijme jednu z výše tří uvedených struktur v závislosti na složení (x) [40].

Dále byla zkoumána vodivost sloučeniny $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,3$) a také vodivost a luminiscence $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Eu}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$. Bylo zjištěno, že vodivost $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Eu}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ byla desetkrát vyšší než vodivost $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$. Studie luminiscence a rentgenové difrakce odhalily, že na povrchu zrn sloučeniny $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ vznikla sklovitá fáze $\text{Li}_3\text{Eu}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, což vede ke snížení pórů a zvětšuje kontaktní oblast mezi povrchem zrn a způsobuje zvýšení vodivosti $\text{Li}_3\text{Eu}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ v porovnání $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ [41].

Byla také studována příprava a fázová přeměna sloučeniny $\text{LiSn}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ pomocí rentgenové difrakce. Bylo zjištěno, že $\text{LiSn}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ existuje ve dvou fázích. Fáze I krystalizuje v monoklinické soustavě ($a = 14,665 \text{ \AA}$, $b = 8,405 \text{ \AA}$, $c = 8,893 \text{ \AA}$ a $\beta = 122,98^\circ$). Fáze II krystalizuje v rhomboedrické soustavě ($a = 8,642 \text{ \AA}$, $c = 21,574 \text{ \AA}$). Kalcinace stechiometrických množství prekurzorů (Li_2CO_3 , SnO_2 a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) při teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ má za následek vznik fáze I, zatímco kalcinace stejných prekurzorů v teplotním intervalu $450\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$ vede ke vzniku fáze II, která je kontaminovaná SnO_2 , SnP_2O_7 a fází I. $\text{LiSn}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ podstupuje reverzibilní monoklinickou – rhomboedrální fázovou přeměnu v teplotním intervalu $10\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ s dobře definovaným hysterezním cyklem. Monoklinická až rhomboedrální fázová přeměna nastává v rozmezí $120\text{--}190 \text{ }^\circ\text{C}$ při zahřívání, zatímco fázová přeměna rhomboedrální – monoklinická nastává v intervalu $60\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ při chlazení. Dále byla zkoumána fázová přeměna $\text{LiHf}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$. Tato sloučenina podstupuje reverzibilní první fázový přechod kolem $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Krystalizuje v hexagonální soustavě s triklinickou deformací při teplotě $0 \text{ }^\circ\text{C}$. DSC analýza $\text{LiHf}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ukazuje na malou hysterezi, která je podobná $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ a $\text{LiSn}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ [41-44].

Byl sledován také vliv přídavku prekurzorů Li_3PO_4 nebo Li_2O na vodivost sloučeniny $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$, kde ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$ a Hf). Byl zjištěn nárůst vodivosti po přídavku prekurzorů. Elektrické vlastnosti a krystalová struktura byla zkoumána pro pevný elektrolyt $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ jako je $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{Li}_2\text{O}$ a $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Lu}$ nebo Y) [45].

Impedanční spektroskopie byla provedena u sloučeniny $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Cr}$ a Fe). Bylo zjištěno, že sloučenina $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ o složení $x = 0,1$ existuje v rhomboedrální soustavě. A pro složení $0,5 < x < 2,0$ existuje také v orthorombické soustavě. Sloučenina $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ o složení $0,3 < x < 1,5$ existuje v orthorombické soustavě. Substitucí M^{3+} pro Hf^{4+} se zvyšuje vodivost [46].

Dále byl studován také vztah fázové přeměny a vodivosti systému $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ a $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$. Bylo zjištěno, že jednofázové systémy byly získány o složení v rozmezí $0 \leq x \leq 0,6$ pro Al^{3+} a $0 \leq x \leq 0,5$ pro Cr^{3+} . Všechny vzorky vykazují relativně vysokou teplotu fázové přeměny. Byl sledován redox potenciál a elektrochemická charakterizace $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ a $\text{Li}_3\text{FeVP}_3\text{O}_{12}$. Vodivost sloučeniny $\text{LiM}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$ a Hf) může být zvýšena částečnou substitucí M^{4+} pomocí trojmocného kationtu jako je např.: $\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Cr}$ a Fe [47, 48].

U sloučeniny o složení $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Al}_{0,3}\text{P}_3\text{O}_{12}$ byla sledována vodivost a její zvýšení je přisouzeno denzifikaci slinutých palet a zároveň došlo ke snížení aktivační energie pro transport iontů na povrchu zrn sloučeniny. Byla provedena substituce Al^{3+} místo Ti^{4+} a dále

substituce M^{5+} iontů (V, Nb) na místo P^{5+} v systému $Li_{1+y}Al_yTi_{2-y}(PO_4)_3$ a $Li_{1+y}Al_yTi_{2-y}(PO_4)_{3-x}(MO_4)_x$ ($M = V^{5+}, Nb^{5+}$; $y = 0,1, 0,3$). Tato substituce vede ke vzniku nežádoucích fází jako TiO_2 (rutil), $AlPO_4$ -tridymit a TiP_2O_7 . Zvýšení vodivosti způsobuje jednak přidání Al do systému a také přítomnost volných míst v systému [49].

Nízkoteplotní a vysokoteplotní NASICON sloučeniny fáze $Li_{0,87}Hf_{2,032}P_3O_{12}$ a $LiSn_2P_3O_{12}$ byly podrobeny neutronové difrakci. Výsledky ukazují na fázový přechod rhomboedrální struktury (R3c, $Z = 6$) při vysoké teplotě a na triklinickou strukturu (P1, $Z = 2$) při nízké teplotě. Tyto výsledky jsou ale v rozporu s dřívějšími. Přenos Li a H ve sloučenině $A_{1-x}Zr_{2-x}Nb(PO_4)_3$ ($0 < x < 0,2$; $A = Li, H$) byl sledován pomocí 1H , 7Li , ^{31}P NMR a impedanční spektroskopii. Substituce Nb vede ke zvýšení kationtové mobility a k fázovému přechodu struktur triklinická – rhomboedrální [50].

Byly syntetizovány sloučeniny o složení $Li^{2+}M^{3+}M^{4+}(PO_4)_3$ ($M^{3+} = Cr, Fe$ a In ; $M^{4+} = Ti, Zr$ a Hf). Poté byla zkoumána vodivost těchto vzorků. Největší vodivost měl vzorek o složení $Li_2InTi(PO_4)_3$. Byla zkoumána také krystalová struktura fosfátu s NASICON strukturou a s obsahem titanu se smíšeným mocenstvím ($3+/4+$). Byly připraveny čisté krystaly $Li_{2,72}Ti_2P_3O_{12}$, které krystalizují v orthorombické soustavě a prochází dvěma fázovými přechody při 165 a 230 °C [51].

Podrobně byly studovány i sloučeniny o složení $Li_3M_2P_3O_{12}$ ($M = Cr^{3+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}$ a In^{3+}). Sloučeniny $Li_3Fe_2P_3O_{12}$ a $Li_3Sc_2P_3O_{12}$ vykazují polymorfismus. Existují v nízkoteplotní monoklinické formě a, v jiné monoklinické formě b a ve vysokoteplotní rhomboedrální formě c. a- $Li_3Fe_2P_3O_{12}$ vykazuje nejnižší vodivost, která je způsobená tím, že dochází k úplnému obsazení Li^+ iontů ve všech třech sadách, zatímco u c- $Li_3Fe_2P_3O_{12}$ je plně obsazená pouze jedna sada a další dvě jsou zaplněny pouze z 25%, což vede ke zvýšení vodivosti [52].

2.2.1.3.3. NASICON sloučeniny s obsahem mědi a stříbra

V dostupné odborné literatuře jsou nejvíce popsány struktury o složení $Cu^{1+}Zr_2(PO_4)_3$ a $Cu^{1+}Ti_2(PO_4)_3$ [53]. Byla studována krystalová struktura $Cu^{1+}Zr_2(PO_4)_3$ pomocí rentgenové difrakce a neutronové difrakce. Bylo zjištěno, že tato sloučenina je izomorfní s $NaTi_2(PO_4)_3$ i přes absenci několika silných d-linií ve vzorku [54]. Dále byla sledována katalytická aktivita $Cu^{1+}Ti_2(PO_4)_3$ a $AgTi_2(PO_4)_3$ při mírné oxidaci propenu na akrolein a katalytická aktivita při $Cu^{1+}Zr_2(PO_4)_3$ při rozkladu izopropylalkoholu [55].

Bylo prokázáno, že sloučenina o složení $Cu^{1+}Zr_2(PO_4)_3$ může být oxidována na sloučeninu $Cu^{2+}_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$. U této sloučeniny byla detailně studována krystalová struktura a optické

vlastnosti. Dále byly připraveny sloučeniny $M_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ ($M = Ca, Sr, Cd$ a Pb). Hydrogenovaný Cu^{1+} NASICON o složení $H_{0,5}Cu^{1+}_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ byl připraven redukcí $Cu^{2+}_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ v proudu vodíku. Byla popsána i jeho krystalová struktura. Byla také provedena studie substituce vodíku do sloučenin $Cu^{1+}Zr_2(PO_4)_3$ a $Cu^{2+}_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$, pomocí magnetické susceptibility byly provedeny tak, aby lokalizovaly místa obsazená Cu^+ a Cu^{2+} . $Cu^{2+}_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ byl zkoumán pomocí magnetické susceptibility. Rozložení Cu^{2+} iontů v mřížce na místech M1 a M2 je závislé na způsobu přípravy [56].

Byly zkoumány NASICON sloučeniny o složení $Cu^+M_2(PO_4)_3$ a $Cu^{2+}_{0,5}M_2(PO_4)_3$ s ionty M v NASICON struktuře. Sloučeniny o složení $Cu^{2+}_{0,5}M^{5+}N^{3+}(PO_4)_3$ a $Cu^{1+}M^{5+}N^{3+}(PO_4)_3$ byly syntetizovány. Podařilo se připravit sloučeniny o složení $Cu_{0,5}NbAlP_3O_{12}$ a $Cu_{0,5}TaFeP_3O_{12}$. Možnost redukce Cu usnadňuje zavádění vodíku do těchto NASICON sloučenin. Provádí se buď částečná, nebo plná náhrada mědi pomocí vodíku. Redukcí $Cu_{0,5}NbAlP_3O_{12}$ v přítomnosti vodíku vzniká elementární měď a $HNbAlP_3O_{12}$. V zásadě by přítomnost dvou redukovatelných iontů ve struktuře měla poskytnout prostor pro větší zavedení vodíku [57]. Díky tomu je možné připravit NASICON sloučeniny s obsahem mědi a železa – $Cu_{0,5}TaFeP_3O_{12}$. Bylo studováno zavádění vodíku. Spektrální výsledky ukázaly pouze na částečnou redukci Cu^{2+} a Fe^{3+} na Cu^+ a Fe^{2+} při zavádění vodíku do rovnovážného stavu [58].

Pro ověření šance na snížení iontů, které nejsou přítomny v kanálech, byly provedeny dva experimenty. Nejdříve byla připravena sloučenina o složení $Ca_{0,5}NbMP_3O_{12}$ ($M = Fe, Al, Ga$ a In). Redukcí sloučeniny o složení $Ca_{0,5}NbFeP_3O_{12}$ v atmosféře vodíku byla získána sloučenina $Ca_{0,5}HNbFe_{1-x}(III)Fe_x(II)P_3O_{12}$, která při zahřívání na vzduchu poskytuje $Ca_{0,5}NbFeP_3O_{12}$ [59].

Jako druhý experiment byla provedena redukce Fe^{3+} ve sloučenině $CaTiFeP_3O_{12}$. Bylo pozorováno, že sloučenina $CaTiFeP_3O_{12}$ nemůže být plně redukována z důvodu přítomnosti dvojnásobného množství Ca^{2+} přítomného ve sloučenině ve srovnání s $Ca_{0,5}NbFeP_3O_{12}$ [60].

NASICON sloučeniny s obsahem Ag jsou ve srovnání se sloučeninami s obsahem sodíku (lithia) studovány o poznání méně. Jako první NASICON sloučenina s obsahem stříbra byla připravena $AgSn_2P_3O_{12}$ [61]. Později byly připraveny sloučeniny o složení $AgZr_2P_3O_{12}$ a $AgTi_2P_3O_{12}$. $M^+Ti_2P_3O_{12}$ ($M = Ag$ a Cu) byly použity jako katalyzátory při přípravě a selektivní katalytické oxidaci uhlovodíků. Dále byla studována katalytická aktivita sloučenin $AgZr_2P_3O_{12}$ a $AgHf_2P_3O_{12}$ při konverzi butan-2-olu na butan a methylethylketony [54, 62]. Bylo zjištěno, že katalytická aktivita $AgHf_2P_3O_{12}$ je vyšší než aktivita $AgZr_2P_3O_{12}$. Pravděpodobně proto, že Hf zvyšuje kyselost fosfátu více než Zr [63].

Dále byly připraveny sloučeniny o složení $\text{Ag}_3\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Cr}$ a Fe). Obě sloučeniny byly připraveny metodou iontové výměny. $\text{Ag}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ prochází reverzibilním fázovým přechodem při 346 K, zatímco $\text{Ag}_3\text{Cr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ neprochází žádným fázovým přechodem [31,32].

2.2.1.3.4. Smíšené a multivalentní NASICON sloučeniny

Byla syntetizována nestechiometrická sloučenina $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ obsahující smíšenou valenci niobu Nb (Nb^{5+} , Nb^{4+}) a byla zkoumána i krystalová struktura [64]. Bylo zjištěno, že tato nestechiometrická sloučenina je isostrukturní se stechiometrickou sloučeninou $\text{Nb}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ [65]. Sloučeniny se smíšenou valencí titanu ($\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$) byly syntetizovány reakcí v pevné fázi, elektrochemicky a reakcí s organokovovými sloučeninami. Sloučeniny se smíšenou valencí vanadu byly připraveny oxidací $\text{Na}_3\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ probubláváním plynného chlóru v CHCl_3 . Dochází k de-interkalaci sodíku z mřížky $\text{Na}_3\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, tak byla získána sloučenina $\text{V(IV)V(V)P}_3\text{O}_{12}$. Metodou de-interkalace byly připraveny i další sloučeniny $\text{NaV}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0,86}\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{2,4}\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Li}_3\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ a $\text{H}_3\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$. Všechny tyto sloučeniny krystalizují v rhomboedrální soustavě a jsou izomorfní s $\text{Na}_3\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ [66].

NASICON sloučeniny o složení $\text{NaABP}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}^{5+} = \text{Nb}$, Ta ; $\text{B}^{3+} = \text{Ti}$, V , Cr , Fe , Al), $\text{LiNbMP}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{3+} = \text{V}$, Fe) a $\text{LiTaMP}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{3+} = \text{V}$, Cr , Fe , Al) byly syntetizovány a charakterizovány. Bylo zjištěno, že všechny sloučeniny krystalizují v rhomboedrální soustavě s výjimkou $\text{LiNbVP}_3\text{O}_{12}$ a $\text{LiTaVP}_3\text{O}_{12}$, které krystalizují v monoklinické soustavě [67]. Dále byly syntetizovány sloučeniny $\text{NaM}'\text{M}''\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}' = \text{Nb}$, Sb ; $\text{M}'' = \text{Al}$, Ga , In a Fe). Všechny sloučeniny také krystalizují v rhomboedrální soustavě. Sloučeniny obecného vzorce $\text{A}^+\text{M}_2^{3+}(\text{Me}^{5+}\text{O}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}$, Na , Ag nebo K , $\text{M}^{3+} = \text{Ga}$, Cr , Fe , Al , Sc nebo In a $\text{Me}^{5+} = \text{P}$ nebo As). Fosforečnany sodné o složení $\text{Na}_3\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}$, Cr , V , Sc) krystalizují v hexagonální struktuře s prostorovou skupinou R3c . Všechny tyto fosfáty vykazují monoklinickou modifikaci při nízkých teplotách [68].

Isostrukturní sloučeniny o složení $\text{ATiMP}_3\text{O}_{12}$, $\text{AZrMP}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}$, Sr , Ba , a $\text{M} = \text{Fe}$, In , a Cr), $\text{Nb(V)Nb(IV)P}_3\text{O}_{12}$ a $\text{ATi(IV)Ti(III)P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}$, Sr , Ba) patří do NZP skupiny byly připraveny reakcí v pevné fázi. Všechny tyto sloučeniny krystalizují v rhomboedrální soustavě [69].

Samozřejmě byla studována vodivost sloučenin s multivalentními ionty. Ve sloučeninách jsou přítomny trojmocné kationty jako Al^{3+} , Sc^{3+} , Ce^{3+} , ionty vzácných zemin a čtyřmocné ionty jako Zr^{4+} a Hf^{4+} . Mimořádně vysokou iontovou vodivost vykazuje sloučenina s obsahem Al^{3+} o složení $(\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x})_{4/(4-x)}\text{Nb}(\text{PO}_3)_4$. Iontová vodivost Al^{3+} v tomto

materiálu je značně vyšší než v $\text{Sc}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ a srovnatelná s oxidem zirkoničitým stabilizovaným ytrem a oxidem zirkoničitým stabilizovaným oxidem vápenatým [70].

Byla také studována iontová vodivost tetravalentního iontu M^{4+} ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ a Ge) ve sloučeninách $\text{Ti}(\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x)_{5/(5+x)}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zr}_{1+x/4}\text{TaP}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ a $\text{GeNb}(\text{PO}_4)_3$. V Ti – NASICONU byl W^{6+} částečně substituován na místo Nb^{5+} pro získání vysoké iontové vodivosti pomocí snížení silné elektrostatické interakce mezi kationty Ti^{4+} a anionty O^{2-} . Iontové vodivosti Zr^{4+} ve struktuře NASICON bylo dosaženo částečnou substitucí P^{5+} pomocí iontu Si^{4+} , který má větší iontovou velikost a nižší valenci. Iontové zavedení tetravalentního Ge bylo dokázáno částečnou substitucí P^{5+} ve sloučenině $\text{GeNb}(\text{PO}_4)_3$ pomocí Si^{4+} . Podobně tak i u čtyřmocného hafnia, kdy ve sloučeninách o složení $\text{HfNbP}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$ a $\text{Hf}_{1-y/4}\text{NbP}_{3-y}\text{W}_y\text{O}_{12}$ byla provedena částečná substituce P^{5+} za větší iont V^{5+} nebo W^{6+} , došlo ke zvýšení iontové vodivosti vlivem expanze Hf^{4+} v $\text{HfNb}(\text{PO}_4)_3$ [71,72, 73].

Iontovou výměnou v sodném NASICONU lze získat sloučeninu o složení $\text{Li}_{2,6}\text{Na}_{0,4}\text{NiZrP}_3\text{O}_{12}$, která byla charakterizována. Difúzní spektra ukazují na to, že Ni^{2+} ve sloučenině jsou v oktaedrální koordinaci. Syntéza a krystalová struktura sloučeniny $\text{Na}_{3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$) byla studována. Sloučenina o složení $\text{Na}_{3,5}\text{Cr}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ krystalizuje v rhomboedrální soustavě s prostorovou skupinou R3c [74,75,76].

NASICON směsi o složení $\text{AFeSnP}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Cd}$) a $\text{AFeTiP}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}$ a Cd) byly připraveny reakcí v pevné fázi a struktura byla stanovena pomocí RTG difrakce. Všechny tyto sloučeniny krystalizují v rhomboedrální soustavě s prostorovou skupinou R3c s náhodnou distribucí $\text{Sn}(\text{Fe})$ nebo $\text{Sn}(\text{Ti})$ uvnitř mřížky. Je zřejmé, že částečná obsazenost míst M1 ($\text{Na}(1)$) a M2 ($\text{Na}(2)$) vede ke kationtové distribuci [77].

Byly studovány orthofosforečnany o složení $\text{Ca}_{0,5}\text{SbFe}(\text{PO}_4)_3$ a $\text{CaSb}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, které byly připraveny klasickou keramickou metodou při teplotě 900°C . Tyto sloučeniny krystalizují v hexagonální soustavě s prostorovou mřížkou R3 , respektive R3c a patří do skupiny NASICON. Dále byla studována struktura $\text{A}_{0,5}\text{SbFe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Cd}$), která byla připravena reakcí v pevné fázi a krystalizuje v hexagonální soustavě s prostorovou skupinou R3c [78].

Byly syntetizovány i poměrně neznámé sloučeniny s obsahem titanu a mědi. Sloučenina o složení $\text{Fe}_{0,50}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ byla syntetizována pomocí sol-gel metody a následně charakterizována pomocí RTG difrakce, měřením magnetické susceptibility a optické absorpce. Krystalová struktura byla potvrzena pomocí RTG difrakce. Tato sloučenina krystalizuje v rhomboedrální soustavě s prostorovou skupinou R3 , s $a = 8,511(1) \text{ \AA}$, $c = 20,985(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$. Studie ukázaly na přítomnost Fe^{2+} ve struktuře ve vysokém spinovém

stavu 6. Struktura výše uvedené sloučeniny je srovnatelná se strukturou sloučeniny $\text{Mn}_{0,50}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ [79].

Modrý luminiscenční materiál, sloučenina o složení $\text{Eu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, který též patří do skupiny NASICON, byl připraven reakcí v pevné fázi. Toto byla první sloučenina, ve které Eu^{2+} obsazuje místo A. Byla sledována vodivost a luminiscence sloučeniny $\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Sb}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0,1, 0,15$ a $0,2$). Tyto sloučeniny byly připraveny polo-sol-gel metodou a byly charakterizovány pomocí RTG difrakce. Ke zvýšení vodivosti došlo dopováním větších iontů (jako je Eu^{3+}) za menší (např. Fe^{3+}) [80].

2.2.1.3.5. Skla s NASICON strukturou

Obecný vzorec sloučeniny $\text{A}_x\text{B}_y\text{P}_3\text{O}_{12}$ může být napsán také jako $\text{A}_2\text{O} \rightarrow \text{BO}_2 \rightarrow 1,5\text{P}_2\text{O}_5$. V tomto složení je P_2O_5 sklotvorná složka a další oxidy jsou modifikátory skla. Za vhodných podmínek a v závislosti na povaze oxidů B může tato kompozice vytvořit sklovité materiály. Tento typ NASICONU není zatím moc studován.

Byl připraven NASICON ve sklovité formě se sníženou složkou ZrO_2 ve sloučenině $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x/3}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12-2x/3}$ ($x = 3$) s vysokou vodivostí. Toto sklo nazvané Nasiglas je odolné proti ponoření do roztaveného sodíku a polysulfidu sodného při $300\text{ }^\circ\text{C}$ [81].

Byla připravena také série skel s NASICON strukturou o složení $\text{A}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ a K), $\text{A}_3\text{Ga}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Na}$ a K), $\text{A}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Li}$ a Na), $\text{A}_5\text{GeP}_3\text{O}_{12}$, $\text{A}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Na}$ a K) a $\text{Na}_4\text{VP}_3\text{O}_{12}$ a byla zkoumána jejich vodivost. Celková vodivost těchto sloučenin není závislá na povaze a koncentraci kationtů a struktuře skla [82,83,84].

Byla připravena lithium-iontová vodivá skleněná keramika o složení $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ s ultra čistou NASICON strukturou, která byla připravena metodou sol-gel s kyselinou citronovou. Bylo studováno působení citrátů na kationty a také pH při tvorbě $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$. Experimentální výsledky ukázaly, že metoda sol-gel s kyselinou citronovou umožnila získat dobře krystalickou skelnou keramiku $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ při mnohem nižší teplotě a při kratším čase syntézy ve srovnání s konvenční reakcí v tuhé fázi [85,86].

2.2.1.4. Oblasti použití NASICON sloučenin

2.2.1.4.1. Včleňování kovů

Byly provedeny studie pro vkládání kovů do sloučenin typu $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (NZP), které mají prázdný tunel (bez přítomnosti jakéhokoliv iontů v Na místech). Byla zkoumána a

charakterizována sloučenina obecného vzorce $A_x\text{NbTiP}_3\text{O}_{12}$ ($A = \text{Li, Mg, Sn, Pb, Zn, Y, Fe, Ti, Nb}$). Bylo dokázáno, že téměř všechny elektropozitivní ionty mohou být zabudovány do struktury sloučeniny $\text{NbTiP}_3\text{O}_{12}$. Včleněný iont obsazuje volné kanály přítomné ve struktuře $\text{NbTiP}_3\text{O}_{12}$. Dále byla provedena studie substituce železa a cínu do struktury $\text{NbTiP}_3\text{O}_{12}$. Jak železo i cín jsou uloženy jako Fe^{2+} a Sn^{2+} ve dvou typech míst v kanálech mřížky $\text{NbTiP}_3\text{O}_{12}$ [87,88].

2.2.1.4.2. Materiály pro elektrody

Elektrochemická interkalace alkalických kovů $\text{ATi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{Na, Li}$) byla provedena a bylo získáno $\text{A}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{Na, Li}$). Distribuce Li^+ iontů ve sloučenině $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ je zvláštní. V této sloučenině je místo M1 prázdné a M2 je zcela obsazeno, na rozdíl od $\text{ATi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{Na, Li}$), kde M1 je plně obsazeno ionty A a M2 je prázdný [89].

Orthorhombické sloučeniny $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ a $\text{Li}_3(\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ byly použity jako katodové materiály. Výstupní kapacita Zr substituovaných $\text{Li}_3(\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ vzorků byla mnohem větší než u čistého $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ [90]. Sloučeniny $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ a $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ se používají jako katodové materiály do lithiových baterií [91].

Dále byla studována elektrochemická interkalace lithia. Elektrochemická interkalace lithia $[\text{A}_{0,5-0,5}]_{\text{M1}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ukazuje, že interkalace probíhá přednostně do prázdného místa M1 při napětí kolem 2,9 V a poté do místa M2 v rozsahu napětí 2,5-2,3 V. Rovněž bylo studováno strukturální a elektrochemické chování sloučeniny $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$. Bylo zjištěno, že Li a Mn zaujímají místa M1 a ionty lithia elektrochemicky interkalované v této struktuře jsou lokalizovány v místě M2 [92,93].

2.2.1.4.3. Materiály s nízkou tepelnou roztažností

Sloučeniny typu NASICON vykazují nízkou tepelnou roztažnost, která se s výhodou používá v různých aplikacích. Tyto sloučeniny vydrží teplotní šok. Používají se v laserech s vysokou energií, optických domácích spotřebičích a jako zrcadla do velkých dalekohledů. Tepelná roztažnost byla zkoumána u sloučenin o složení $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$) a $\text{Na}_{1+4z}\text{Zr}_{2-z}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq z \leq 0,5$). Bylo zjištěno, že tepelná roztažnost závisí na složení a nejnižší hodnota koeficientu tepelné roztažnosti byla zjištěna u kompozice $x = 0,33$ a $z = 0,125$ [94].

Byly provedeny studie teplotní roztažnosti sloučeniny o složení $\text{AZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($A = \text{Li, Na, K, Rb a Cs}$) pomocí vysokoteplotní rentgenové difraktometrie a dilatometrie. Některé

sloučeniny vykazují velmi nízké koeficienty tepelné roztažnosti ($< 10^{-6}$) včetně i záporných hodnot. Sloučenina $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ prochází fázovým přechodem kolem $60\text{ }^\circ\text{C}$ [95].

Dále byly připraveny sloučeniny o složení $\text{M}_{0,5}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ a Ba) metodou v pevné fázi a sol-gel. U těchto sloučenin byla studována také tepelná roztažnost pomocí dilatometrie, vysokoteplotní rentgenové difraktometrie a pomocí laserových metod. Sloučeniny $\text{Ca}_{0,5}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ a $\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ vykazovaly negativní a pozitivní koeficienty tepelné roztažnosti. Byla také zkoumána anizotropie tepelné expanze a provedena studie akustických emisí sloučenin typu NASICON. Bylo zjištěno, že anizotropie axiální tepelné roztažnosti těchto materiálů vytváří mikrotrhliny. Přímá korelace mezi mikrotrhlinami a jejich anizotropními koeficienty axiální tepelné roztažnosti byla stanovena použitím metod akustického monitorování emisí [95,96].

Další sloučeniny o složení $\text{A}_{0,5}\text{MSb}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$ a Cr) byly připraveny a charakterizovány pomocí několika metod. Všechny tyto sloučeniny krystalizují v mřížce typu NASICON. Tepelná roztažnost těchto vzorků je studována v teplotním rozmezí $30\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ a vykazují téměř nulové koeficienty tepelné roztažnosti [97].

2.2.1.5. Syntéza fosforečnanových sloučenin s NASICON strukturou

Nejdůležitější v NASICON struktuře je fragment $[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$, který je velmi stabilní, pružný a dovoluje vytvořit několik set kompozic. Tento fragment dobře reaguje a je možné ho podrobit některým chemickým reakcím (výměnné reakce, oxidačně-redukční reakce, interkalační procesy,...) [98].

Fosforečnanové pigmenty s NASICON strukturou je možné připravit několika způsoby. Ať už se jedná o klasickou keramickou metodu [99,100] nebo méně často používané: srážení [101], sol-gel metoda [102,103], reakce hydrotermální i solvotermální [104,105] a spalovací reakce [106]. Níže jsou detailně popsány jednotlivé postupy přípravy fosfátů.

2.2.1.5.1. Klasická keramická reakce

Jedná se o nejčastěji používanou reakci k přípravě keramických pigmentů. Nazývána také jako reakce v pevné fázi. Jde o poměrně jednoduchou reakci, která spočívá v mísení surovin v určitém poměru a následném výpalu na požadovanou teplotu. Jako příklad je uvedena syntéza $\text{Ca}_{0,5}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (CZP) s přidavkem MgO a ZnO . V první řadě byla připravena čistá fáze CZP tak, že bylo stechiometrické množství výchozích surovin CaCO_3 , ZrO_2 a

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ homogenizováno a kalcinováno ve třech krocích (200 °C/ 15 hod., 600 °C/ 4 hod., 900 °C/ 16 hod.). Poté byl proveden další kalcinační stupeň při vysoké teplotě (1000 °C/ 16 hod). Do vzniklé čisté fáze byl přidáván oxid hořečnatý a oxid zinečnatý v určitých poměrech a byla provedena vysokoteplotní kalcinace.

Cílem zavedení MgO a ZnO do struktury bylo zvýšení reaktivity, snížení tepelných kapacit a zlepšení tepelné roztažnosti CZP [99].

Druhým příkladem reakce v pevné fázi je syntéza $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ substituovaného stronciem nebo baryem. Stechiometrické množství výchozích surovin CaCO_3 , SrCO_3 / BaCO_3 , ZrO_2 a $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ bylo homogenizováno s cca 10 ml propantriolu za vzniku tuhé pasty. Pasta byla kalcinována při teplotě 600 °C po dobu 4 hodin. Dochází k rozkladu CaCO_3 , SrCO_3 / BaCO_3 , ZrO_2 a $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ a vzniku CO_2 , NH_3 a H_2O . Vzniklá směs byla lisována do pelet a vypálena při teplotě 1200 °C po dobu 12 hodin [100].

2.2.1.5.2. Srážení

Srážecí reakce je chemická reakce, při které smícháním roztoků vznikne málo rozpustná látka – sraženina. Jako příklad přípravy fosfátu pomocí precipitace je uvedena příprava $\text{Cu}_{0,5(1+y)}\text{Fe}_y\text{Zr}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$. Podmínkou srážecích reakcí je použití surovin o vysoké čistotě. Roztok $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (obsahující stechiometrické množství fosforu) byl přidáván po kapkách z roztoku obsahující CuCl_2 , FeCl_3 a ZrOCl_2 . Vzniklá sraženina byla sušena při teplotě 80 °C a následně kalcinována při teplotě 600 °C a 700 °C po dobu 24 hodin při každé teplotě [101].

2.2.1.5.3. Sol-gel metoda

Dalším způsobem přípravy je sol-gel metoda. Tato metoda je prokázána jako výhodná pro přípravu keramických pigmentů. Výhodou této metody je, že umožňuje snížit teplotu přípravy a lepší včlenění dopujícího iontu. V literatuře je tento postup použit při přípravě $\text{Cd}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ a $\text{Cd}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Výchozí suroviny CdCO_3 / SrCO_3 , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ byly rozpuštěny v slabě kyselém vodném roztoku. Roztok $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ byl po kapkách přidáván k roztoku směsi $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a CO_3^{2-} a za stálého míchání vznikla sraženina, která byla míchána při teplotě 80 °C po dobu 24 hodin. Vzniklý gel byl kalcinován při teplotě 900 °C [102].

Druhým příkladem je syntéza sloučeniny $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$. Výchozí suroviny $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (stechiometrické množství) byly odděleně rozpuštěny

v destilované vodě. Roztok $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ byl přidáván k roztoku $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ za stálého míchání. K této směsi byl po kapkách přidáván 1M roztok H_3PO_4 (stechiometrické množství) za stálého míchání a za vzniku sraženiny, která byla poté sušena při $60\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin. Po usušení byla sraženina kalcinována při teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin [103].

2.2.1.5.4. Hydrotermální reakce

Vzoroky fosforečnanů obecného vzorce $AZr_2(PO_4)_3$, kde $A = H$, byly připraveny hydrotermální metodou. Stechiometrické množství 1M vodného roztoku $NH_4H_2(PO_4)_3$ a $ZrOCl_2$ bylo smícháno a zahříváno v autoklávu při teplotě $250\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 20 hodin. Vzniklá sraženina byla kalcinována při teplotě $500\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 72 hodin a poté vařena v čisté vodě po dobu 36 hod [104].

2.2.1.5.5. Solvotermální reakce

Tato metoda byla použita na přípravu monodisperzního $CoZr_4(PO_4)_6$, který byl studován jako mikrovlnný absorbér. Nejprve byl vytvořen roztok z 1,61g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 1,46g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a 15ml $HO(CH_2)_2OH$ a poté k němu bylo přidáno 0,41 ml H_3PO_4 , 0,74g NH_4F a 0,64 ml vodného roztoku CH_3NH_2 (30%). Reakční směs byla míchána po dobu 2 hodin a následně převedena do autoklávu, kde byla zahřívána při teplotě $180\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 dnů. Vzniklá fialová sraženina byla zfiltrována, promyta ethanolem a destilovanou vodou a sušena při teplotě $40\text{ }^\circ\text{C}$. Získaný produkt byl kalcinován při teplotě $500\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodiny [105].

2.2.1.5.6. Spalovací reakce

Spalovací reakce je samospouštěcí vysokoteplotní syntéza. Její výhody spočívají zejména ve vysoké čistotě získaného materiálu, rychlosti syntézy a úspoře energie. Většinou se jedná o jednostupňovou syntézu. Spalovací metoda byla také použita při syntéze $Ca_{0,5}Sr_{0,5}Zr_4P_6O_{24}$ a $Ba_{1,25}Zr_4P_{5,5}Si_{0,5}O_{24}$. V tomto případě byla použita močovina jako palivo a NH_4NO_3 jako oxidační činidlo. Obecný postup přípravy je následující: stochiometrické množství výchozích surovin, močoviny a NH_4NO_3 bylo smícháno s několika kapkami vody. Suspenze byla přenesena do kádinky o dostatečném objemu, aby mohlo dojít k expanzi prášku. Poté byla směs krátce zahřívána při teplotě $500\text{ }^\circ\text{C}$ (cca 5 min), aby došlo k exotermní reakci. Po dokončení spalovací reakce byl dále vzniklý prášek kalcinován při teplotách $800\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ hodin}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}/16\text{ hodin}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}/16\text{ hodin}$, $1300\text{ }^\circ\text{C}/16\text{ hodin}$ [106].

2.3. Barevné vrstvy a barevnost

Nanesením heterogenní směsi pigmentu rozptýleného v pojivu na vhodný podklad vznikají vrstvy. Vrstvy jsou zhotovovány v důvodu ochrany materiálů, z důvodu dotváření životního a pracovního prostředí nebo pro estetickou úpravu výrobků. Barvy hrají v životě člověka významnou roli, protože mají vliv na výběr nejrůznějších výrobků. Pigmenty vrstvy zakalují a na pozorovatele působí odraženým světlem. Barva tohoto odraženého světla $\varphi(\lambda)$ je závislá na spektrálním složení dopadajícího světla $S(\lambda)$ a na odrazivosti zakalené a zbarvené vrstvy $R(\lambda)$. Tloušťka vrstvy musí být natolik silná, aby nedocházelo k odrazu materiálu pod krycí vrstvou. Měřítkem remise je spektrální součinitel odrazu $\beta(\lambda)$, který je definován poměrem odraženého světla od vrstvy předmětu při určité vlnové délce ku světlu odraženému od ideálně bílé plochy. Vynesením hodnot $\beta(\lambda)$ na vlnové délce se získají remisní křivky.

$$\beta(\alpha) = R(\alpha)/100 \quad (1)$$

Z toho vyplývá, že ideálně bílý pigment odráží bílé denní světlo v celém rozsahu vlnových délek. Naopak černý pigment v celém rozsahu vlnových délek světlo absorbuje. Šedý pigment je charakterizován neúplným odrazem. U pestrých pigmentů se uplatňuje selektivní absorpce, tedy odrážejí pouze tu část spektra denního světla, která odpovídá jejich barevnému odstínu, zbylou část absorbují. Barevný odstín pestrých pigmentů není absolutně čistý, protože neodráží světlo pouze jedné vlnové délky. Čím je rozsah vlnových délek odražené části viditelného spektra užší, tím má pigment sytější odstín. Neúplný odraz příslušné části spektra, event. neúplné absorpce světla ostatních vlnových délek způsobuje, že pestré pigmenty obsahují ještě složku bílou, šedou či černou. Barevné odstíny pak mají různou světlost (jas) a označují se jako bledé, lomené nebo tmavé [1].

Absorbují-li tedy částice pigmentu určité vlnové délky (určitou barvu světla), jeví se v barvě doplňkové. Absorpce viditelného světla (energie E v rozmezí $1,7 - 3,1 \text{ eV} \cdot \text{molekula}^{-1}$) je spojena s excitací elektronů. Podle uspořádání elektronů lze atomy nebo ionty dělit na čtyři skupiny:

1. Atomy, jejichž orbitaly jsou elektrony zcela obsazeny. Nedochází ke zbarvení (k absorpci ve viditelné části spektra). Jsou to obvykle oxidy a soli anorganických kyselin (ZnO , BaSO_4 , litopon).
2. Atomy, které nemají zcela zaplněný jen poslední orbital. Jsou obvykle také bezbarvé.

3. Atomy s ne zcela zaplněnými d-orbitaly, tj. přechodné prvky, resp. jejich ionty (Ni, Co, Fe, Mn). Tyto ionty vytvářejí energetické možnosti pro absorpci ve viditelné části spektra.
4. Další skupinu tvoří atomy a ionty s ne zcela zaplněnými f-orbitaly. Patří sem prvky vzácných zemin (prvky bloku 4f-lanthanoidů), které obvykle způsobují také barevnost.

Z hlediska barevnosti jsou tedy významné hlavně přechodné prvky, které jsou vestavěny ve vhodné struktuře (u keramických pigmentů v termicky stabilní mřížce), buď jako její součást (některá složka je přímo nahrazena jinou) nebo jako příměs (substituční či intersticiální poruchy v mřížce). Někdy může dojít k zabarvení produktu také v důsledku vnesení barevných částic jiných sloučenin jako heterogenních příměsí, které jsou v průběhu syntézy pigmentu pouze „obalovány“, bezbarvou vrstvou odpovídající svým složením a strukturou některému minerálu [1].

2.3.1. Hodnocení barevnosti

Na výsledný barevný vjem má vliv řada faktorů. Kromě samotného pozorovaného předmětu také dopadající světlo. Tentýž předmět se bude jevit odlišně při použití např. slunečního záření, žárovky nebo zářivky. Proto při hodnocení barevnosti je nutné přesně definovat podmínky osvětlení. Další významný faktor je pozorovatel, neboť citlivost každého lidského oka je odlišná. Velký význam má také pozadí, které je za pozorovaným předmětem.

Při pozorování barvy je nutné také definovat úhel, pod kterým je předmět pozorován a osvětlován.

Hodnocení barvy může být subjektivní nebo objektivní. Subjektivní neboli vizuální hodnocení je založeno na porovnávání barvy pozorovaného předmětu se standardy. Nevýhodou je, že toto hodnocení je ovlivněno hodnotitelem a jeho zkušenostmi nebo akomodací oka. Pro toto hodnocení bylo nutné vytvořit systematické soubory obsahující velký počet barevných standardů. Prvním takovým souborem byl dvoudílný Munselův atlas, který popisuje barvu pomocí odstínu (hue), jasu (value) a sytosti (chroma). Jeho nevýhodou je prostorově nepravidelný tvar. Další používané systémy k popisu barev jsou např. Ostwaldův systém, DIN 6164 [1].

Objektivní hodnocení barvy je založeno na fyzikálním postupu a eliminuje lidský faktor při hodnocení barvy. Je nutné barvu vyjádřit takovým způsobem, aby ji bylo možné nezávisle porovnat.

Proto byly zavedeny smluvní zdroje světla s definovaným spektrálním rozložením.

- a) Světlo A (2854 K), které odpovídá světlu wolframové žárovky.
- b) Světlo B (4870 K), které reprezentuje průměrné denní světlo s převažující složkou slunečního záření.
- c) Světlo C (6770 K), které reprezentuje průměrné denní světlo bez přímého slunečního záření.
- d) Světlo D (6500 K), které vystihuje průměrné denní světlo lépe než světlo C.

Dále byl normalizován standardní pozorovatel, který reprezentuje vlastnosti průměrného lidského oka. Funkce oka je charakterizována pomocí trichromatických členitelů. Standardní pozorovatelé jsou 2° a 10° .

Standardizace podmínek pozorování a osvětlování hodnoceného předmětu vedla k následujícím typům.

- a) Uspořádání $0^\circ/45^\circ$: Paprsek dopadá kolmo na měřenou plochu a odražené světlo je snímáno pod úhlem 45° . Rozptyl osvětlujících paprsků je menší než $\pm 5^\circ$.
- b) Uspořádání $45^\circ/0^\circ$: Paprsek dopadá na měřenou plochu pod úhlem 45° a odražené světlo je měřeno pod úhlem 0° (ve směru kolmice).
- c) Vzorek je osvětlován svazkem paprsků, jejichž osa nepřekročí 10° vzhledem ke kolmici na vzorek. Odražené světlo je sbíráno do integrační koule.
- d) Vzorek je osvětlován difúzně s použitím integrační koule, která má ideálně bílý povrch. Úhel kolmice ke vzorku a odraženého paprsku nemá být větší než 10° [1].

Při měření barvy odraženého světla od barevných povrchů se postupuje tak, že se vhodným přístrojem změří koeficienty spektrální odrazivosti $\beta(\lambda)$ a z nich se poté dopočítají trichromatické složky X, Y, Z a trichromatické souřadnice x, y, z. Trichromatický systém CIE je nejpoužívanější k hodnocení barevnosti. Každá barva je popisována třemi hodnotami, tzv. trichromatickými složkami X, Y, Z.

Trichromatické složky se získávají fyzikálním měřením postupem, který normovala v roce 1931 a v roce 1964 doplnila Mezinárodní komise pro osvětlení. Tato metoda je založena na skutečnosti, že pomocí tří vhodně zvolených měrných základních světel lze jejich aditivním mísením vzbudit zrakový vjem jakékoliv barvy. Složku X lze tedy považovat za míru červené barvy, Y za míru zelené barvy a Z za míru obsahu modré. Pro znázornění barevnosti je nutno použít třírozměrného zobrazení v kolorimetrickém prostoru XYZ. Pro výpočet trichromatických složek platí:

$$X = k \int_{\Delta\lambda} E(\lambda) \cdot \beta(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$Y = k \int_{\Delta\lambda} E(\lambda) \cdot \beta(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

$$Z = k \int_{\Delta\lambda} E(\lambda) \cdot \beta(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

kde $E(\lambda)$ je energie použitého zdroje světla, $\beta(\lambda)$ je remisní stupeň odraženého světla ke světlu odraženému od bílého standardu. Normalizující faktor k byl určen dohodou $k = 100 / \int_{\Delta\lambda} E(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda$. A činí tím hodnotu trichromatické složky Y perfektně odrážející difúzní plochu rovnou 100. Integrace je provedena přes vlnové délky viditelného světla, avšak pro usnadnění výpočtu se v praxi místo integrace používá součet součinnů v pravidelném intervalu vlnových délek.

Trichromatické složky charakterizují vjem barvy v třírozměrném prostoru. Toto znázornění je ale nepraktické, proto byly zavedeny tzv. trichromatické souřadnice x , y , z . Souřadnice se počítají podle následujících vztahů. Souřadnici z není nutno uvádět, protože vyplývá z podmínky $x + y + z = 1$.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (5, 6, 7)$$

Místo prostorového zobrazení se využívá rovinné zobrazení v souřadnicích x a y v tzv. kolorimetrickém trojúhelníku CIE. Barevné souřadnice spektrálních barev vytvářejí podkovovitý útvar, po jehož obvodu jsou vyznačeny odpovídající vlnové délky. Na spojnicí koncových bodů křivky leží barvy purpurové, jež se ve spektru nevyskytují a vznikají smísením krajních odstínů (fialového a červeného).

Uprostřed trojúhelníku leží bod W , který odpovídá bílé barvě a jeho souřadnice závisí na volbě smluvního světla. Bílá barva má nulovou sytost, barvy na obvodu křivky mají 100% sytost. K úplnému popisu barevnosti pomocí souřadnic x a y je třeba uvádět ještě údaj o trichromatické složce Y , která představuje míru jasu (světlosti).

Nevýhodou souřadnicového trojúhelníku je nerovnoměrné odstupňování barev, tzn. že stejně vizuálně vnímané barevné rozdíly jsou znázorněny v různých oblastech různě velkými vzdálenostmi. Z tohoto důvodu byl zaveden tzv. prostor stejných barevných diferencí

CIE $L^*a^*b^*$. Převod naměřených složek X, Y, Z na souřadnice L^*, a^*, b^* se provádí podle následujících vztahů.

$$L^* = 25 \cdot (100/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (8)$$

$$a^* = 500 \left[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3} \right] \quad (9)$$

$$b^* = 200 \left[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3} \right] \quad (10)$$

X_0, Y_0, Z_0 jsou trichromatické složky normovaného zdroje světla s $Y_0 = 100$. Souřadnice L^* odpovídá jasů, a^*, b^* vyjadřují barevný tón. Tento systém umožňuje umístit v prostoru barvu vzorku (S) a standardního vzorku - typu (T). Barevné souřadnice standardu jsou L_T^*, a_T^*, b_T^* a vzorku jsou L_S^*, a_S^*, b_S^* . Potom platí, že $\Delta L^* = L_S^* - L_T^*$, $\Delta a^* = a_S^* - a_T^*$ a $\Delta b^* = b_S^* - b_T^*$. Celková barevná diference ΔE_{CIE}^* mezi oběma barvami je vypočtena podle následujícího vztahu:

$$\Delta E_{CIE}^* = \left[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{1/2} \quad (11)$$

$0 \leq \Delta E_{CIE}^* \leq 0,5$ nepostřehnutelná barevná diference,

$0,5 \leq \Delta E_{CIE}^* \leq 1,5$ stěží postřehnutelná barevná diference,

$1,5 \leq \Delta E_{CIE}^* \leq 3$ postřehnutelná barevná diference,

$\Delta E_{CIE}^* > 3$ velká barevná diference.

Hodnota ΔE_{CIE}^* je mírou vnímatelné barevné diference mezi vzorkem a standardem a neindikuje povahu diference. Tuto informaci lze získat převedením souřadnic $\Delta L^*, \Delta a^*, \Delta b^*$ do cylindrických souřadnic L^*, S a H° . Diference v jasů je označována ΔL^* , diference v sytosti je označována jako ΔS a diference v barevném tónu jako ΔH° .

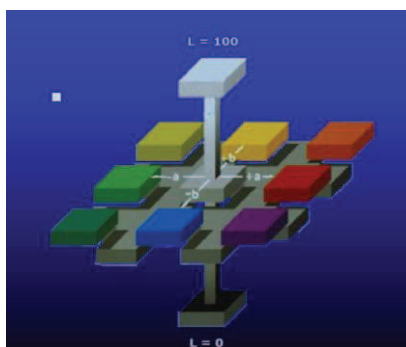
Protože souřadnice L^* je mírou jasů, je $\Delta L^* = L_S^* - L_T^*$ složkou ΔE_{CIE}^* charakterizující rozdíl v jasů barev standardu a vzorku. Je-li ΔL^* kladné, je vzorek jasnější. Je-li ΔL^* záporné, je vzorek kalněší.

S je mírou sytosti a je charakterizována vztahem $S = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$.

Potom $\Delta S = S_S - S_T$ je složkou ΔE_{CIE}^* , která způsobuje změnu v sytosti. Je-li ΔS kladné, je vzorek sytější než standard. Je-li ΔS záporné, je to naopak.

H° je úhel, který svírá přímka procházející místem vzorku v a^* , b^* diagramu a bodem $a^* = b^* = 0$ ($H^\circ = \arctan b^*/a^*$). Je to míra barevného tónu, kde červený, žlutý, zelený a modrý tón jsou umístěny přibližně pod úhly 0° , 90° , 180° , 270° . ΔH° je vyjádřeno ve stupních a není ve stejných jednotkách jako ΔE^* . Je proto mnohem vhodnější vyjadřovat změnu barevného tónu ΔH z rovnice $\Delta H = \left[(\Delta E_{CIE}^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta S^*)^2 \right]^{1/2}$. Pokud je ΔH ve směru otáčení hodinových ručiček, značí se jako záporné, pokud je proti směru otáčení hodinových ručiček, označuje se jako kladné [1].

Souřadnice a^* , b^* se znázorňují v Hunterově diagramu. Znázornění hlavních barev je uvedeno v obrázku 5 [107].



Obr. 5: Hunterův diagram

2.4. Velikost pigmentových částic

Jednou z nejsledovanějších fyzikálních vlastností práškových materiálů a tedy i pigmentů je velikost a tvar částic. Zrnitost soustavy velmi ovlivňuje technologické vlastnosti soustavy. Velikost částic a jejich distribuce úzce souvisí také s reaktivitou, stabilitou a optickými vlastnostmi pigmentu, tj. s jeho barvivostí a kryvostí, primárně pak také s mechanismem rozptylu světla v pigmentové aplikaci.

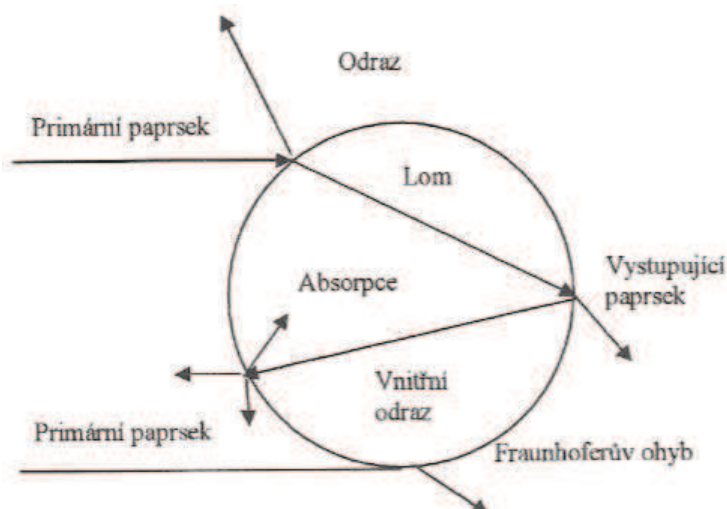
Práškové materiály nejsou obvykle tvořeny pouze primárními částicemi. Jsou tvořeny shluky částic, které vznikají při přípravě mletím, srážením nebo sušením. Částice jsou mezi sebou poutány slabými elektrostatickými a magnetickými silami do aglomerátů. Aglomeráty je možné rozrušit, proto je nutné pro studium distribuce částic připravit vzorek tak, aby aglomeráty byly dezintegrovány na jednotlivé částice. Aglomeráty mohou být rozrušeny pomocí ultrazvukových generátorů. Nebo mohou být částice poutány silnými fyzikálně-chemickými vazbami do agregátů. Agregáty lze rozrušit velmi obtížně nebo vůbec [108].

Existuje celá řada metod k určení velikosti částic. Výběr vhodné metody závisí na rozsahu velikosti částic, na chemických a fyzikálních vlastnostech měřeného materiálu, na požadované přesnosti a rychlosti měření a také na dostupnosti a nákladnosti měření.

Vzhledem k tomu, že optimální velikost pigmentových částic většinou leží v intervalu od 0,1 do 10 μm , používají se k jejich měření nejčastěji sedimentační metody, mikroskopické metody a metody založené na ohybu a rozptylu světla [108].

2.4.1. Optické metody měření velikosti částic využívající rozptylu světla

Při průchodu světelného paprsku disperzní soustavou dochází vlivem interakce elektromagnetického záření na částicích k absorpci, ohybu a rozptylu světla. Díky technickému vývoji v oblasti laserů a počítačů došlo k výrobě přístrojů, které využívají k měření velikosti částic interakci monochromatického světla s částicemi volně se pohybujícími v tekutině.



Obr. 6: Rozptyl a ohyb světla na kulové částici

Pokud na kulovou částici dopadne světelný paprsek dochází k částečné absorpci a částečnému rozptylu (obr. 6). Intenzita světla rozptýleného do prostoru je do značné míry závislá na vlnové délce světla a průměru této částice. Rozdělení intenzity světla se mění podle toho, zda je průměr částice ve srovnání s vlnovou délkou větší nebo menší. Obecně mohou nastat tři případy:

- a) Průměr kulových částic je srovnatelný s vlnovou délkou světla ($d_c \approx \lambda$)

V tomto případě jde o Mieho rozptyl. Úhlové rozdělení intenzit světla ztrácí svoji nezávislost na průměru kulové částice a objevují se maxima a minima, ze kterých se dají

poměrně složitým matematickým postupem zpětně odvodit jak počty, tak i průměry částic. Tento způsob je používán k určení velikosti pigmentových částic.

b) Průměr kulových částic je malý ve srovnání s vlnovou délkou světla ($d_c \ll \lambda$)

Jedná se o Rayleighovu teorii dynamického rozptylu. Úhlové rozdělení intenzity světla je v tomto případě nezávislé na průměru částice a poměrná intenzita rozptýleného a dopadajícího záření je úměrná šesté mocnině průměru kulové částice. Tato teorie není vhodná k měření velikosti pigmentových částic, protože pigmentové částice jsou většinou větších rozměrů.

c) Průměr kulových částic je větší ve srovnání s vlnovou délkou světla ($d_c \gg \lambda$)

Jedná se o Fraunhoferovu difrakci. Tato teorie využívá ohybu monochromatického světla He – Ne laseru na částici. Intenzita světla závisí na úhlu jejich ohybu a ten na velikosti částic. Malé částice poskytují velký difrakční úhel a velké částice malý difrakční úhel. Difrakcí světelného paprsku vzniká difrakční obraz, který je analyzován transformační čočkou a detektorem. Intenzita světelných paprsků se přes matematický vzorec přepočítá na velikost částic. Není třeba znát index lomu, protože ohyb světla na něm nezávisí [108].

2.5. Rentgenová difrakční analýza

Tato metoda je základní technika používaná v oblasti práškových materiálů k rychlému zmapování krystalických fází a vlastností ve směsi krystalických fází. Při průchodu rentgenova záření krystalickým materiálem dochází vzhledem k periodičnosti jeho struktury k rozptylu záření a jeho následné difrakci záření. K vysvětlení difrakce rentgenového záření byly odvozeny dvě teorie, a to kinetická teorie odvozená Lauem a dynamická teorie odvozená Darwinem a Ewaldem.

Geometrickou distribuci difrakcí lze popsat pomocí jednoduché Braggovy rovnice. Podmínkou difrakce tedy je, že dráhový rozdíl dvou paprsků musí být roven celistvému násobku vlnové délky záření,

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta = n \cdot \lambda, \quad (12)$$

kde λ je vlnová délka rentgenova záření, d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost, n je řád difrakce (celé číslo) a ϑ je difrakční úhel.

Tato metoda je použitelná pro všechny druhy krystalických látek a v porovnání s ostatními metodami je poměrně rychlá. Výstupem z rentgenové difrakční analýzy je difraktogram, který je charakteristický pro danou látku, na základě něho lze látku identifikovat (obdoba „otisků palce“, u člověka). V případě stejného složení vzorku lze jednoznačně odlišit krystalové modifikace. Ve směsi látek, každá látka difraktuje nezávisle na

ostatních látkách, přičemž intenzity difrakčních čar každé látky jsou úměrné její koncentraci ve směsi [108].

2.6. Termické analýzy

Termické analýzy sledují fyzikální vlastnosti sledovaného vzorku v závislosti na teplotě. Sledované pochody mohou být spojeny se změnou hmotnosti, objemu, se spotřebováním energie nebo se změnou nějakých jiných vlastností. Existuje celá řada metod termických analýz. Diferenční termická analýza a termogravimetrie, které byly použity k analýze reakčních směsí pro syntézu fosforečnanových pigmentů, patří k nejvýznamnějším. Termické analýzy slouží pro získání důležitých informací o pevných látkách, dále se používají pro identifikační účely v nejrůznějších odvětvích [108].

2.6.1. Diferenční termická analýza (DTA)

Jedná se o termickou analýzu, která je spojena se změnou tepelných vlastností zkoumaného vzorku. Principem DTA je měření rozdílu teplot mezi zkoumaným a referenčním vzorkem (standardem). Oba vzorky jsou po celou dobu analýzy zahřívány stejným způsobem. Jako standard je nejčastěji volen α - Al_2O_3 . Podmínkou volby standardu je, aby byl teplotně stálý a inertní. Všechny děje spojené s výměnou tepla se projeví ve zkoumaném vzorku diferencí teploty vůči standardu. Výsledkem analýzy je DTA křivka. Na DTA křivce lze sledovat dva děje:

- endotermní: vede ke zpoždění teploty vzorku vůči standardu (změna skupenství, chemické rozklady, redukce);
- exotermní: teplota vzorku dočasně převyší teplotu standardu (krystalizace, oxidace).

Pokud je ΔT konstantní a DTA křivka má vodorovný průběh, jedná se o základní čáru (linii) [108].

2.6.2. Termogravimetrie (TG)

Termogravimetrie je termická analýza, která sleduje změnu hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě podle zvoleného teplotního režimu. Dle zvoleného režimu může být termogravimetrie statická (konstantní teplota) nebo dynamická (teplota se řízeně mění) Výsledkem analýzy je termogravimetrická křivka, což je závislost hmotnosti vzorku na teplotě [108].

2.7. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Jedná se o metodu patřící do skupiny mikroskopických metod, konkrétně elektronová mikroskopie. Metoda je založena na využití elektronového paprsku místo světelného záření. Fotony jsou nahrazeny elektrony a optické čočky elektromagnetickými čočkami. Metoda poskytuje komplexní informace o mikrostruktuře, krystalografii a chemickém složení. První skenovací elektronový mikroskop byl vyroben v roce 1965 [108].

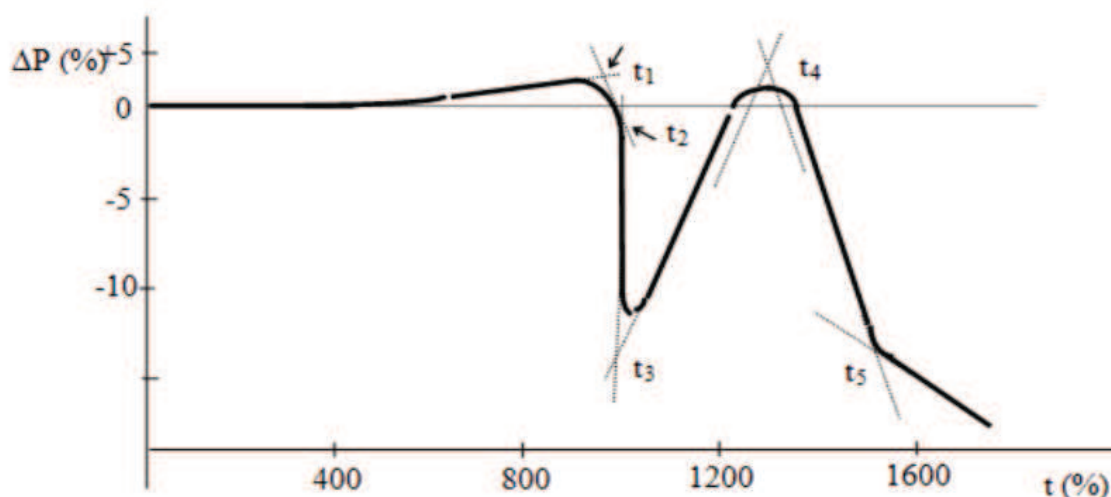
Princip metody je založen na soustředění elektronového paprsku pomocí elektromagnetických čoček na preparát. Bod, ve kterém dopadá na vzorek, je posouván po preparátu prostřednictvím řádkovacích cívek. Řádkování elektronového svazku řídí řádkovací generátor synchronně s řádkováním obrazovky displeje. Detektor následně zachycuje odražené nebo sekundárně emitované elektrony od preparátu. Proud vzniklý v detektoru se zesiluje a modeluje se jím jas stopy na obrazovce displeje, a vzniká obraz preparátu. Obrazové zvětšení je určeno poměrem velikosti řádkování na obrazovce displeje a na povrchu materiálu. Příprava vzorku k analýze je poměrně jednoduchá, pouze u nevodivých materiálů je nutné povrch vzorku pokrýt vodivou vrstvou (nanesením uhlíku nebo zlata).

Výhodou SEM je, že se jedná o univerzální metodu, umožňuje studium velkého množství preparátů a poměrně jednoduchá příprava vzorků [108].

2.8. Žárová mikroskopie (ŽM)

Jednou z nejdůležitějších charakteristik keramických pigmentů je průběh smršťování a objemová změna při jejich výpalu. Velmi dobře tuto charakteristiku vystihuje žárově mikroskopická křivka. Žárově mikroskopickou křivku lze získat proměřením tělíska vylisovaného ze sledovaného materiálu do tvaru válečku o průměru 3 mm a výšce 3 mm. ŽM křivka je závislost změny plochy (P) na výšce (h) průmětu zkoušeného válečku na teplotě.

Příklad ŽM křivky je uveden níže na obrázku 7.



Obr. 7: Žárově mikroskopická křivka

V záznamu je:

- t_1 - teplota počátku smršťování (tělísko jeví první zmenšení velikosti),
- t_2 - teplota počátku slinování (křivka se ostřeji láme dolů, materiál slinuje při zachování původního geometrického tvaru, včetně hran a rohů),
- t_3 - teplota konce slinování,
- t_4 - teplota počátku tavení (nastává snižování výšky nebo zmenšování plochy průmětu),
- t_5 - teplota roztékání (tělísko se roztéká, na křivce se projeví zpomalením rychlosti poklesu výšky nebo plochy průmětu).

Měření je realizováno na žárovém (vysokoteplotním) mikroskopu s dlouhoohniskovými objektivy umožňujícími čtyř až osminásobné zvětšení. Mikroskop je vybaven horizontální píčkou s platinovým vinutím pro ohřev až na 1500 °C a měřením okamžité teploty vzorku. Platinové vinutí cívky vylučuje překročení maximálního proudového zatížení při dané teplotě [108].

3. Experimentální část

3.1. Použité chemikálie

1. Uhličitan kobaltnatý	CoCO_3	Shepherd, USA
2. Uhličitan hořečnatý	MgCO_3	Lachema, CZ
3. Oxid zirkoničitý	ZrO_2	Sepr, FR
4. Hydrogenfosforečnan diamonný	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Lachema, CZ
5. Kyselina trihydrogenfosforečná	H_3PO_4 (85 %)	Lachema, CZ
6. Chlorid kobaltnatý, hexahydrát	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Shepherd, USA
7. Chlorid – oxid zirkoničitý, oktahydrát	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Merck, DE
8. Uhličitan lithný	Li_2CO_3	Lachema, CZ
9. Boritan lithný	LiBO_2	Lachema, CZ
10. Kyselina trihydrogenboritá	H_3BO_3	Lachema, CZ
11. Transparentní olovnatá glazura G 05091 (34,2 % PbO)		Glazura s.r.o., ČR
12. Transparentní olovnatá glazura G 05091 (52,6 % PbO)		Glazura s.r.o., ČR

3.2. Použité zařízení

1. ColorQuest XE – spektrofotometr	HunterLab, USA
2. MasterSizer 2000/MU	Malvern Instruments, Ltd., VB
3. Elektrická laboratorní pec typ 0517S	Clasic CZ, s.r.o., ČR
4. Laboratorní váhy KERN EG 420	KERN & Sohn, GmbH, DE
5. Sušárna G – 100/250	Premed, PL
6. Planetární mlýn Pulverisette 5	Fritsch, GmbH, DE
7. Vertikální difraktometr D8 Advance	Bruker AXS, VB
8. DTA/TG, Jupiter STA 449/C/6/F	Netzsch, DE
9. Žárový mikroskop EM201-12	Hesse Instruments, DE
10. SEM JOEL JSM-5500 LV	Joel Inc., USA
11. Běžné laboratorní vybavení	

3.3. Příprava fosforečnanových pigmentů

Vzorky fosforečnanových pigmentů byly připraveny dvěma způsoby – klasickou keramickou metodou a metodou sol-gel. Metoda sol-gel je novou metodou pro přípravu tohoto typu pigmentů a v této práci byla použita jako možná alternativa pro přípravu fosforečnanových pigmentů.

3.1.1. Klasická keramická metoda – solid state reaction (SSR)

Fosforečnanové pigmenty o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ a $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ byly připraveny klasickým způsobem v pevné fázi suchou cestou. Jako výchozí suroviny pro přípravu výše uvedených pigmentů byly použity CoCO_3 , MgCO_3 , ZrO_2 a jako zdroj fosforečnanu byly použity dvě odlišné suroviny $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nebo H_3PO_4 .

Navážky výchozích surovin byly naváženy na laboratorních vahách podle odpovídající stechiometrie s přesností na dvě desetinná místa. Suroviny byly homogenizovány v třecí misce tak dlouho, dokud nevznikla homogenní směs. Reakční směsi pigmentů byly převedeny do korundových kelímků a vypáleny v elektrické peci při teplotě 300 °C po dobu 4 hodin. Poté byla reakční směs znovu homogenizována v třecí misce a následně byla provedena dodatečná kalcinace v elektrické peci při teplotě 600 – 1300 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min. po dobu 12 – 48 hodin.

V případě použití kyseliny trihydrogenfosforečné byla reakční suspenze sušena přes noc v teplotním intervalu 80 – 150 °C. Poté byla reakční směs homogenizována v třecí misce a následně podrobena kalcinaci za stejných podmínek jako v předchozím případě.

S ohledem na potenciální aplikaci vzniklého keramického pigmentu byla měřena barevnost po každém kalcinačním kroku, začínaje při teplotě 600 °C. Podle naměřených koloristických parametrů byly individuálně vybrány podmínky kalcinace (teplota, čas) [109].

3.1.2. Metoda sol – gel (SG)

Tato metoda byla použita pouze pro přípravu $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$. Pigmenty o složení $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ nebyly touto metodou připraveny.

Stechiometrické množství výchozích surovin $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ byly samostatně rozpuštěny v destilované vodě. Roztok $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ byl za stálého míchání po kapkách přidáván ke kobaltnatému roztoku. Poté bylo ke vzniklému roztoku po kapkách přidáno stechiometrické množství 1M roztoku hydrogenfosforečnanu amonného nebo kyseliny trihydrogenfosforečné. Reakční směs byla stále míchána a zahřívána při teplotě 70 °C. Gel vzniká pro přídavku fosforečnanového roztoku. Gel byl následně sušen přes noc při

teplotě 60 °C. Poté byla reakční směs homogenizována v třecí misce a vypálena v elektrické peci při teplotě 600 °C po dobu 24 hodin. Poté byla reakční směs znovu homogenizována v třecí misce a následně byla provedena dodatečná kalcinace v elektrické peci při teplotě 1300 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min. po dobu 12 – 48 hodin. Jako v případě reakce v pevné fázi byly optimální kalcinační podmínky vybrány na základě nejlepších koloristických parametrů [109].

3.1.3. Příprava pigmentů s obsahem mineralizátorů

Pigmenty obecného vzorce $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,25; 0,5$) s obsahem tří různých mineralizátorů (Li_2CO_3 , LiBO_2 , H_3BO_3), byly připraveny také pomocí dvou metod – klasické keramické metody a metody sol-gel. Cílem bylo připravit fosforečnanové pigmenty a dosažení lepších koloristických vlastností při nižších teplotách po aplikaci mineralizátorů při syntéze pigmentů. Postup přípravy pigmentů je totožný jako při přípravě pigmentů bez obsahu mineralizátorů s tím rozdílem, že do práškové směsi výchozích surovin byl přidán mineralizátor v množství 2 hmot.%. Poté byla vzniklá směs kalcinována při teplotě 600, 800, 1000, 1200 a 1300 °C po dobu 6 hodin. Oba postupy jsou detailně popsány výše [110].

3.2. Aplikace pigmentů

Připravené pigmenty byly zkoumány v práškové formě a také po aplikaci do keramické glazury. Byly použity dvě komerčně dostupné keramické glazury – G05091 a G07091.

Při aplikaci pigmentu do keramické glazury bylo postupováno tak, že 0,2 g pigmentu a 1,8 g glazury byly naváženy na laboratorních vahách a dokonale zhomogenizovány v třecí misce. Ke směsi bylo přidáno 2,5 ml demineralizované vody a suspenze byla dále homogenizována. Poté byla celá suspenze převedena pomocí štětce na keramický stěp o rozměru 2 x 2 cm. Po vysušení stěpu při laboratorní teplotě byl vypálen v elektrické peci na teplotu 1050 °C s dobou zádrže 15 minut a rychlostí ohřevu 10 °C/min.

3.3. Měření barevnosti práškových pigmentů

Barevnost pigmentů byla měřena v prášku. Měření barevnosti práškových materiálů bylo provedeno za pomoci skleněné kyvety.

Barevnost byla měřena na přístroji spektrofotometru ColorQuest XE. Tento přístroj poskytuje jak hodnoty spektrálních dat, tak i hodnoty trichromatických složek. Měřicí otvor u ColorQuest XE je 16 mm. Geometrie měření je $d/8^\circ$, což znamená, že měřený vzorek byl osvětlován difúzně a pozorován pod úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice. Jako bílé smluvní světlo bylo využíváno mezinárodně doporučené normalizované denní světlo s označením D65. Dále má ColorQuest XE k dispozici hodnoty jak pro 2° normálního pozorovatele, tak i pro doplňkového pozorovatele 10° , který byl k měření také využíván. ColorQuest XE má celkem k dispozici 4 kolorimetrické prostory. K našemu měření byl zvolen kolorimetrický prostor CIELAB (L^* , a^* , b^*)

Pro zaručení správnosti měření bylo nutno ColorQuest XE před každým měřením kalibrovat. Jako standard pro měření byl používán bílý standard. Podrobný popis kalibrace přístroje byl uveden v uživatelské příručce [1].

3.4. Měření velikosti pigmentových částic

Měření velikosti částic se provádí na přístroji MasterSizer 2000 MU. Tento přístroj využívá rozptylu dopadajícího světla na částicích a umožňuje vyhodnotit měřený signál na principu Mieho rozptylu a Fraunhoferovy aproximace. Velikost částic je vyhodnocována pomocí tzv. červeného světla (He-Ne laser, $\lambda = 633 \text{ nm}$) a tzv. modrého světla (laserová dioda, $\lambda = 466 \text{ nm}$). Přístroj je vybaven ultrazvukovým prstem s míchadlem a čerpadlem. Jedná se o průtočné uspořádání, kdy vzorek kontinuálně proudí do měřicí cely a odtud zpět do zásobní kádinky. Dispergace vzorku může probíhat v ultrazvuku před měřením nebo během měření.

Vlastní měření velikosti pigmentových částic probíhalo tak, že bylo přibližně odváženo 0,5 g pigmentu. Pigment byl převeden do vodné suspenze rozptýlením ve 40 ml zředěného roztoku pyrofosforečnanu sodného ($c = 0,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dispergace připravené suspenze byla provedena v ultrazvuku po dobu 90 sekund. Měření probíhalo v roztoku připraveného ze 4,8 ml koncentrovaného pyrofosforečnanu sodného ($c = 3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a 800 ml demineralizované vody. Vhodná koncentrace měřeného vzorku v dispergační kapalině byla automaticky vyhodnocována přístrojem. Vlastní měření probíhá ve třech cyklech po 24 sekundách v měřicí cele přístroje. Výsledkem jsou hodnoty $d[10]$, $d[50]$, $d[90]$ nebo záznam v podobě frekvenční či kumulativní funkce [1].

3.5. Mletí fosforečnanových pigmentů

Z důvodu toho, že velikost připravených pigmentů nebyla vhodná pro aplikaci do keramických glazur, bylo nutné všechny pigmenty podrobit procesu mletí. Z připravených vzorků bylo odváženo 5 g do achátových misek. Pigmenty byly mlety za mokra v prostředí etanolu s využitím 30 achátových kuliček jako mlecích těles v planetárním mlýnu. Mletí probíhalo při 10, 20, 30, 40 a 60 minutách. Poté byly achátové kuličky odděleny a pigmenty vysušeny v sušárně při 100 °C do úplného odpaření etanolu. Po každém časovém intervalu mletí byla změřena velikost částic. Pigmenty po 60 minutách mletí již s optimální velikostí částic byly aplikovány do dvou keramických glazur.

3.6. Rentgenová difrakční analýza fosforečnanových pigmentů

U vybraných pigmentů byla provedena rentgenová difrakční analýza, kterou realizoval doc. Ing. L. Beneš, CSc. z Katedry obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice.

Vzorky byly snímány vertikálním difraktogramem D8 Advance s goniometrem o poloměru 17 cm. Jako rentgenovo záření bylo k měření použito záření mědi a sekundárního monochromátoru. Vlnová délka záření je $K_{\alpha 1} = 0,15418$ nm pro úhly $2\Theta < 35^\circ$ a $K_{\alpha 2} = 0,15405$ nm pro úhly $2\Theta < 35^\circ$. Detekce difraktovaného záření byla prováděna scintilačním detektorem. Rozsah měření byl od 10° do 80° 2Θ při nulovém pohybu vzorku. Jako vnější standard byl použit polykrystalický křemen [108].

3.7. Termické analýzy fosforečnanových pigmentů

Tepelné chování připravených vzorků bylo měřeno pomocí diferenciální termické analýzy a termogravimetrie (DTA/TG, Jupiter STA 449/C/6/F, Netzsch, Germany) v teplotním intervalu 20 – 1200 °C, resp. 1000°C s rychlostí ohřevu 5 °C/min. Jako referenční vzorek byl použit α - Al_2O_3 a hmotnost vzorků byla cca 150 mg [108].

3.8. Žárová mikroskopie fosforečnanových pigmentů

U vybraných fosforečnanových pigmentů byla ověřena termická stabilita pomocí žárového mikroskopu s automatickou analýzou obrazu. Z pigmentu byla vylisována tableta, která byla uložena na termočlánek tak, aby bylo možno sledovat změnu tvaru a velikosti. Měření probíhalo v intervalu od 25 °C do 1500 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Následně byly jednotlivé teploty (sintrování, slinování) vyhodnoceny pomocí tečen ze žárově mikroskopické křivky.

4. Výsledky a diskuze

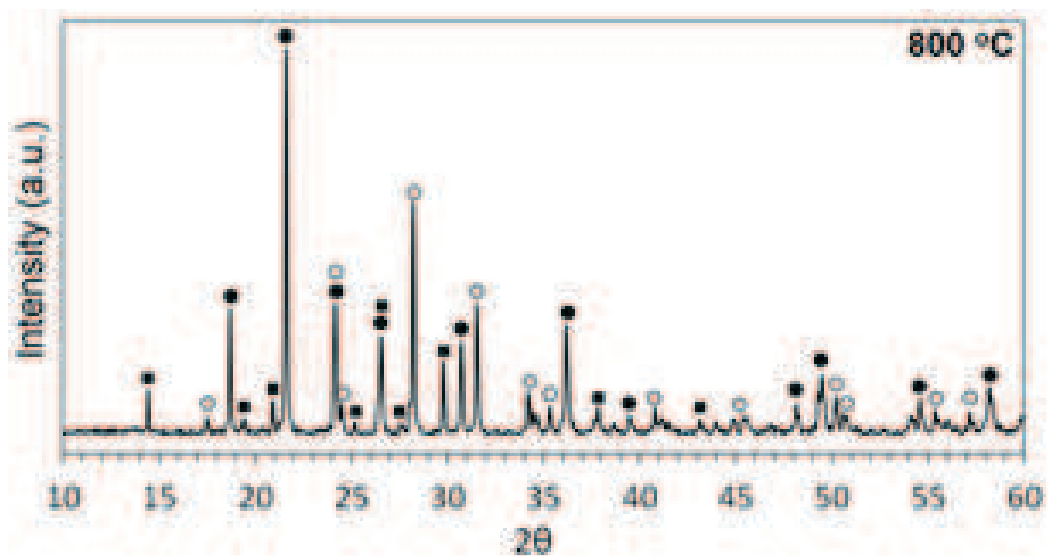
V následujících kapitolách jsou zhodnoceny barevné vlastnosti fosforečnanových pigmentů o složení $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,25; 0,5$), které byly připraveny klasickou keramickou metodou a metodou sol-gel. Jako výchozí suroviny byly zvoleny CoCO_3 , MgCO_3 , ZrO_2 a jako zdroj fosforečnanu byly použity dvě odlišné suroviny $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nebo H_3PO_4 . Dále byly připraveny pigmenty o stejném složení s obsahem mineralizátorů. Jako mineralizátory byly vyzkoušeny (Li_2CO_3 , LiBO_2 , H_3BO_3). Byl sledován vliv přítomnosti mineralizátorů a tyto pigmenty byly porovnávány s pigmenty bez obsahu mineralizátorů.

Barevnost byla vyhodnocena u pigmentů v prášku a po aplikaci do keramické glazury. Byl sledován vliv složení připravených pigmentů a vliv způsobu přípravy na barevnost pigmentů. Barevnost byla posuzována objektivně z naměřených barevných souřadnic L^* , a^* , b^* na spektrofotometru ColorQuest XE. Hodnoty barevných souřadnic a z nich vypočítána sytost S , barevný odstín H° a barevná diference ΔE_{CIE}^* jsou uvedeny v přehledných tabulkách. Z barevných souřadnic byly také vytvořeny diagramy a^* , b^* .

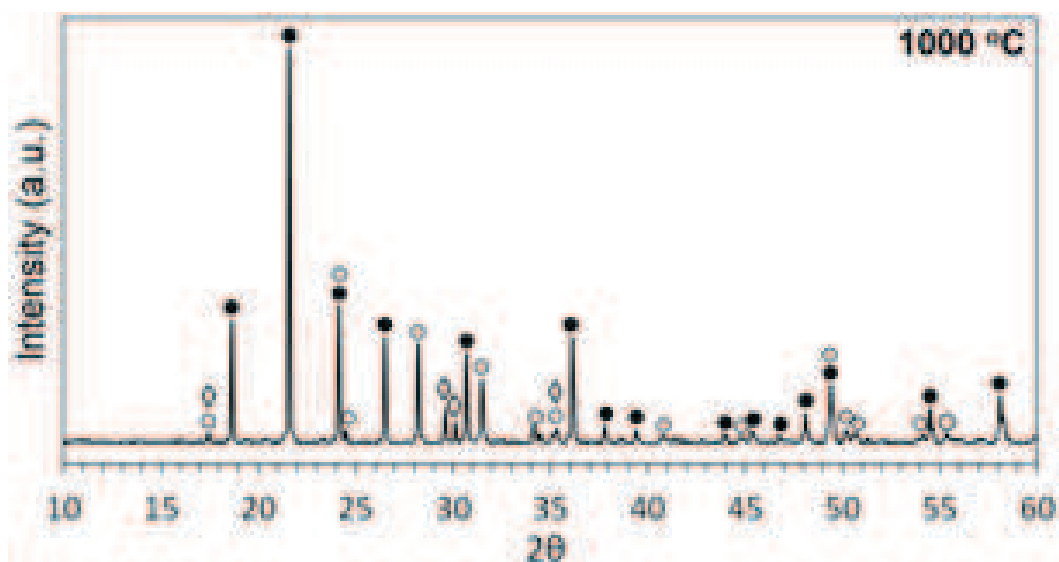
U pigmentů byla změřena velikost částic, provedena rentgenová difrakční analýza pro ověření fázového složení a sledováno termické chování připravených pigmentů.

4.1. Fázové složení fosforečnanových pigmentů

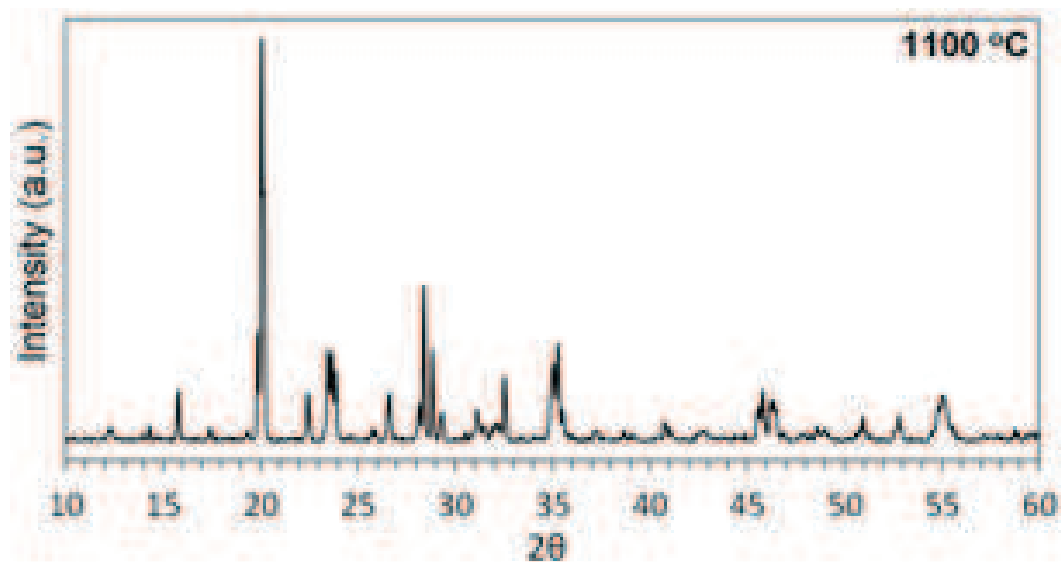
Difraktogramy vzorků, které byly připraveny klasickou keramickou metodou a vypáleny při různých kalcinačních teplotách, jsou znázorněny na obrázcích 8 až 12. Z difraktogramů je zřejmé, že vznik $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ prochází třemi stupni. Při teplotě $800\text{ }^\circ\text{C}$ byly detekovány tři sloučeniny ZrP_2O_7 , ZrO_2 a CoP_2O_6 . Při teplotě $1000\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká ZrP_2O_7 , ZrO_2 a $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Čistá fáze $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (monoklinická struktura, prostorová skupina $\text{P}21/n$ s parametry jednotkových buněk: $a = 1,2388\text{ nm}$, $b = 0,8927\text{ nm}$, $c = 0,8845\text{ nm}$, $V = 0,978\text{ nm}^3$ [28]) byla detekována při teplotě výpalu $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Dalším tepelným působením při teplotě 1200 a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ se ve složení objevila další fáze $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Dále byl pozorován trend, že s rostoucí teplotou výpalu se obsah fáze $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ zvyšoval a byla pozorována intenzivní redistribuce difrakčních píků ve vzorcích. To je zřejmě dáno zlepšením krystalinity pro tuto fázi nebo s další degradací $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ a zvýšením obsahu kontaminantu $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Stejně chování bylo pozorováno také u pigmentů, které byly připraveny z výchozí suroviny H_3PO_4 . V tomto případě lze učinit závěr, že optimální teplota výpalu u pigmentů, které byly připraveny klasickou keramickou metodou je $1100\text{ }^\circ\text{C}$ s ohledem na čistotu, kdy při této teplotě vzniká jednofázová sloučenina (obr.10) [109].



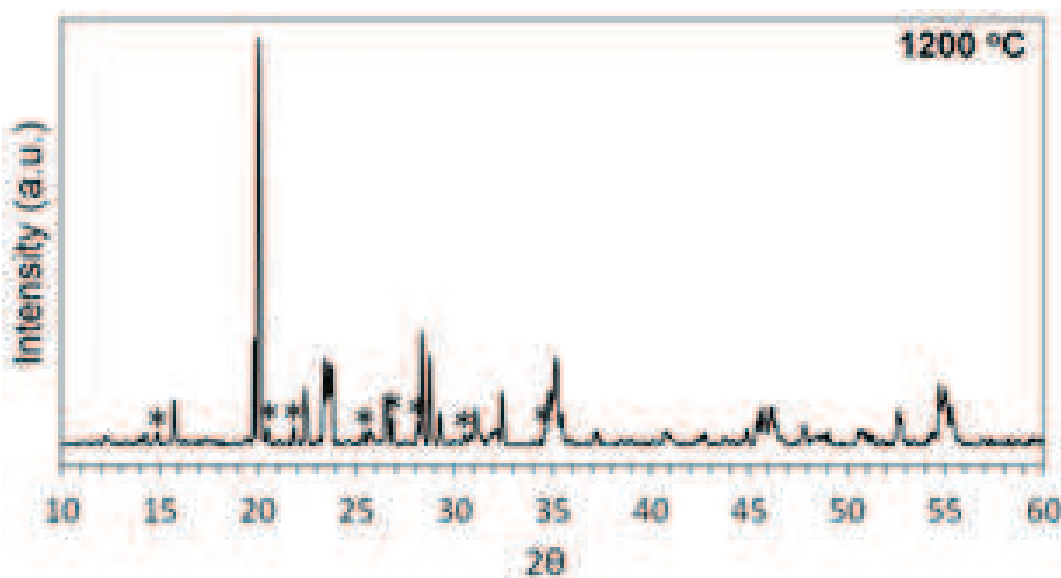
Obr. 8: Difraktogram vzorku $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{SSR}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$); teplota výpalu $800\text{ }^\circ\text{C}$
 (● – ZrP_2O_7 ; ○ – ZrO_2 ; ■ – CoP_2O_6)



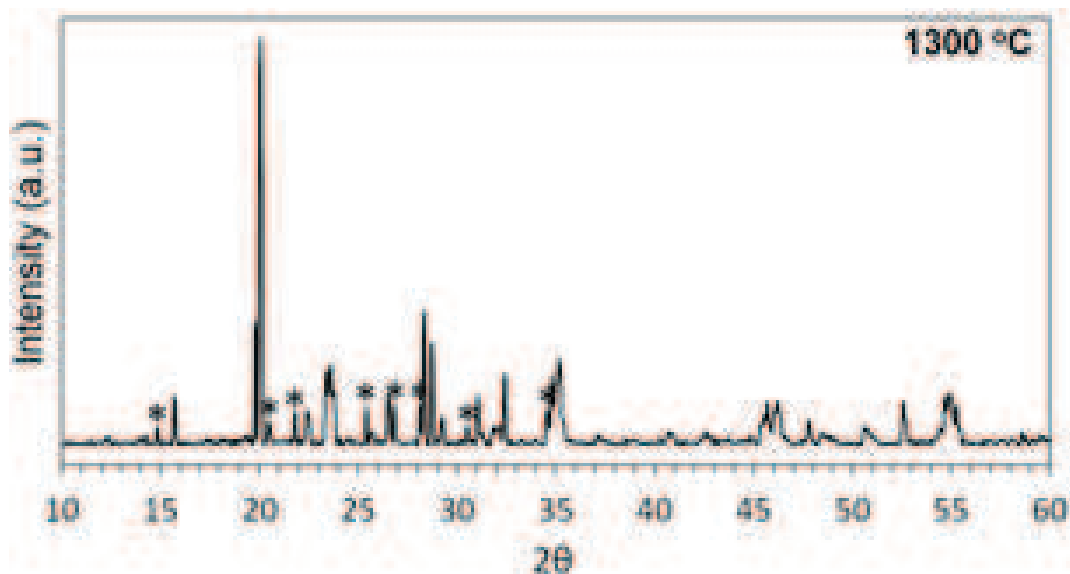
Obr. 9: Difraktogram vzorku $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{SSR}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$); teplota výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$
 (● – ZrP_2O_7 ; ○ – ZrO_2 ; ◇ – $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$)



Obr. 10: Difraktogram vzorku $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{SSR}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), teplota výpalu $1100\text{ }^\circ\text{C}$



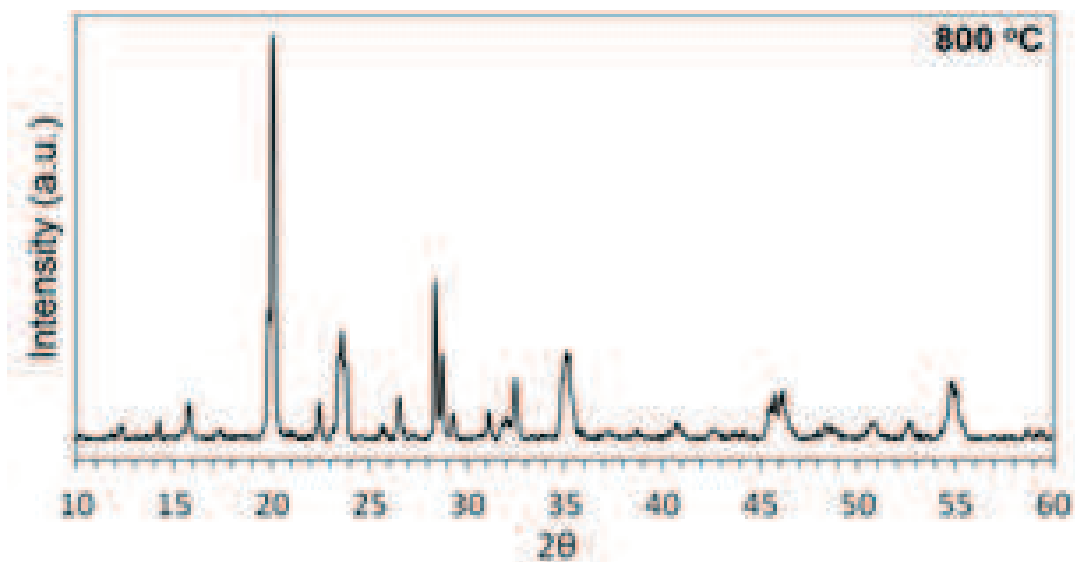
Obr. 11: Difraktogram vzorku $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{SSR}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$); teplota výpalu $1200\text{ }^\circ\text{C}$
 (*– $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$)



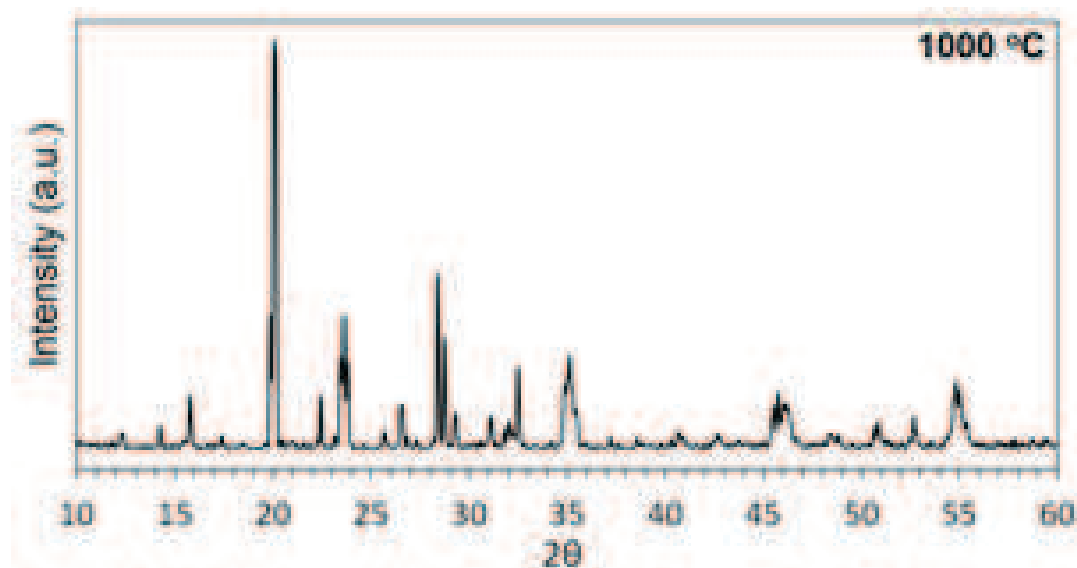
Obr. 12: Difraktogram vzorku $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{SSR}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$); teplota výpalu 1300 °C (*– $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$)

Difraktogramy pigmentů, které byly připraveny metodou sol-gel, jsou uvedeny na obrázcích 13 až 15. Tato metoda poskytuje zcela odlišné výsledky od druhé metody. Vzorky byly získány při různých kalcinačních teplotách a při použití $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ jako výchozí suroviny. Čistá fáze byla detekována už při teplotě 800 °C . Zvyšování kalcinační teploty na teplotu 1000 a 1100 °C vede ke zlepšení jeho krystalinity, o čemž vypovídá i zužování difrakčních píků. Zvyšování teploty kalcinace vede stejně jako v případě SSR k tvorbě další zirkoničité fosfátové fáze. V případě použití kyseliny trihydrogenfosforečné jako výchozí suroviny bylo zjištěno stejné chování [109].

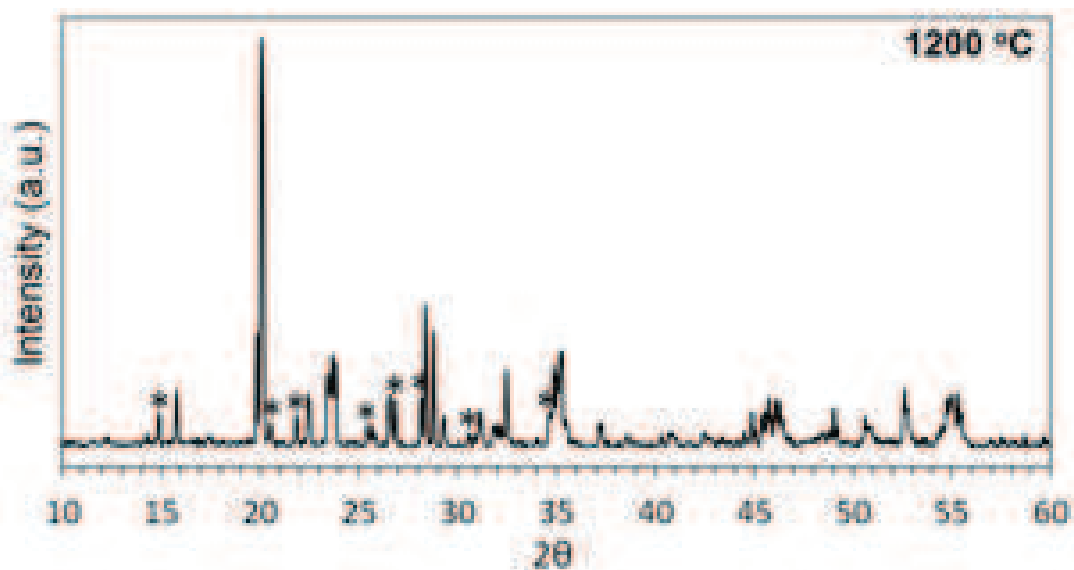
Co se týče tvorby tuhého roztoku $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, výsledky rentgenové difrakční analýzy potvrdily tvorbu podvojných zirkoničitých fosfátů s typem SW-struktury, která souvisí se strukturou NZP v celé studované oblasti ($x = 0,25; 0,5$). Nárůst obsahu Mg nepřinesl žádnou zásadní změnu ve složení. Vzhledem k velmi blízkému poloměru těchto prvků nahrazení kobaltu hořčíkem nevyvolává žádné strukturální deformace, a tedy ani posun poloh píků ve vzorcích. Další fáze $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ve vzorku byla také zjištěna ve složení vzorku kalcinovaného nad 1100 °C [109].



Obr. 13: Difraktogram vzorku $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{SG}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), teplota výpalu 800 °C



Obr. 14: Difraktogram vzorku $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{SG}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), teplota výpalu 1000 °C

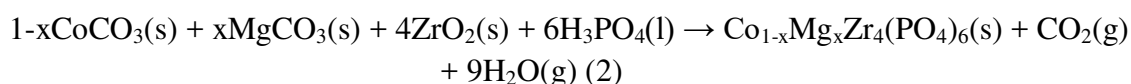
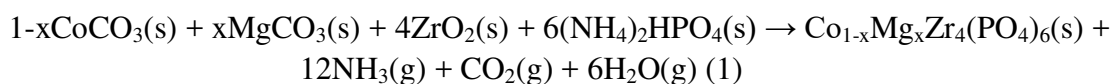


Obr. 15: Difraktogram vzorku $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{SG}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$); teplota výpalu 1200 °C
 (*– $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$)

4.2. Diferenční termická analýza fosforečnanových pigmentů

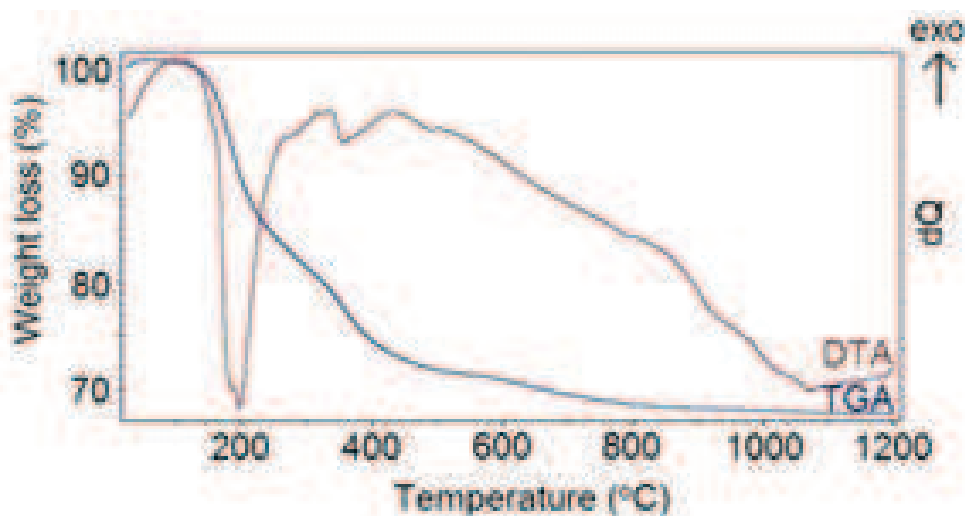
U vybraných vzorků připravených reakčních směsí byla provedena diferenční termická analýza a termogravimetrická analýza. Na DTA a TG křivce je možno pozorovat endotermické i exotermické píky, které souvisí se ztrátou hmotnosti a které doprovázely tvorbu $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$. V případě reakce v pevné fázi byl pozorován velký rozdíl mezi termoanalytickými křivkami u vzorků, které byly připraveny z různých zdrojů fosfátů. Substituce Co pomocí Mg nepřinesla výrazné změny v tepelném chování připravených pigmentů. Vzorky se složením $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ jsou uvedeny na obrázcích 16-19.

Tvorbu pevných roztoků o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ nebo $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ v případě reakcí pevné fáze lze popsat následujícími rovnicemi:



Na obrázku 16 jsou znázorněny DTA/TG křivky reakčních směsí pro přípravu pigmentu o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, který byl připraven klasickou keramickou metodou s použitím $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ jako výchozí suroviny. Na křivkách je možno vidět několik výrazných

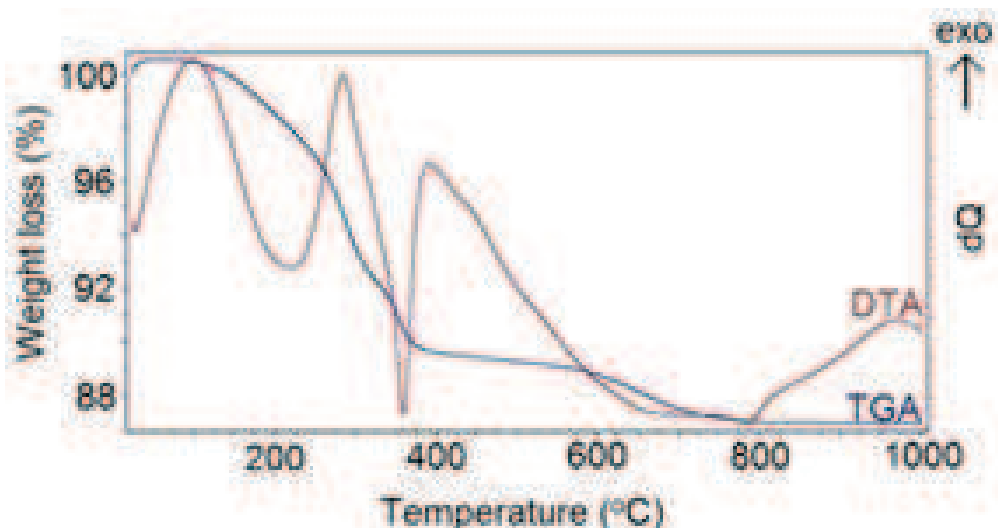
endotermických píků. První pík s teplotním minimem 195 °C odpovídá dehydrataci, deaminaci a tání dihydrogenfosforečnanu amonného. Tento efekt je doprovázen výrazným úbytkem hmotnosti (cca 16 %). Další endotermický efekt byl pozorován při teplotě 380 °C a souvisí s další dehydratací, dimerací fosfátové složky a dekarbonací výchozích uhličitánů. Úbytek hmotnosti se úplně zastavil při teplotě 1080 °C a představoval cca 32 % celkové hmotnosti vzorku. Tento úbytek byl v dobré shodě s vypočítanou hodnotou pro tuto směs, což bylo 31,4 % [109].



Obr. 16: DTA/TG křivky reakčních směsí pro přípravu pigmentu $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, SSR $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$

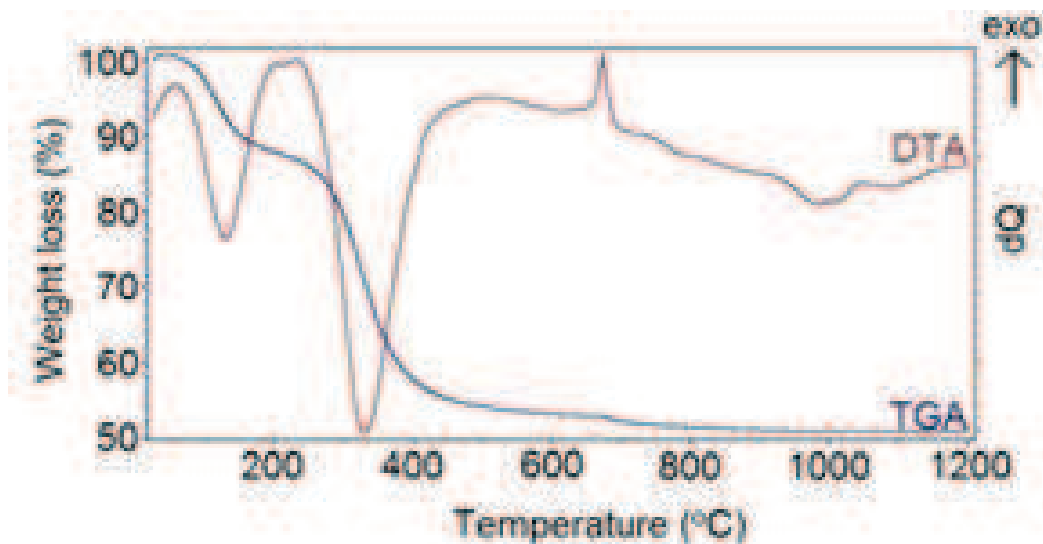
Na obrázku 17 jsou znázorněny DTA/TG křivky reakčních směsí připravených pro syntézu pigmentu o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, který byl připraven klasickou keramickou metodou s použitím H_3PO_4 jako výchozí suroviny. Byly získány zcela odlišné výsledky. První endotermický pík s teplotním minimem při 220 °C odpovídá dehydrataci kyseliny trihydrogenfosforečné a druhý endotermický efekt při teplotě 360 °C odpovídá dekarbonaci výchozích uhličitánů [109].

Nahrazení kobaltu hořčíkem ve struktuře pigmentu vede k rozšíření druhého endotermického píku, což je pravděpodobně způsobeno nižší teplotou rozkladu uhličitánu hořečnatého. Rozklad uhličitánu hořečnatého začíná při teplotě 300 °C. Zároveň došlo ke snížení celkové ztráty hmotnosti o 13 %. Úbytek hmotnosti se úplně zastavil při teplotě cca 900 °C, což je v porovnání s prvním případem výraznější posun k nižší teplotě. Z důvodu sušení výchozí suspenze nebyla vypočítána teoretická ztráta hmotnosti [109].

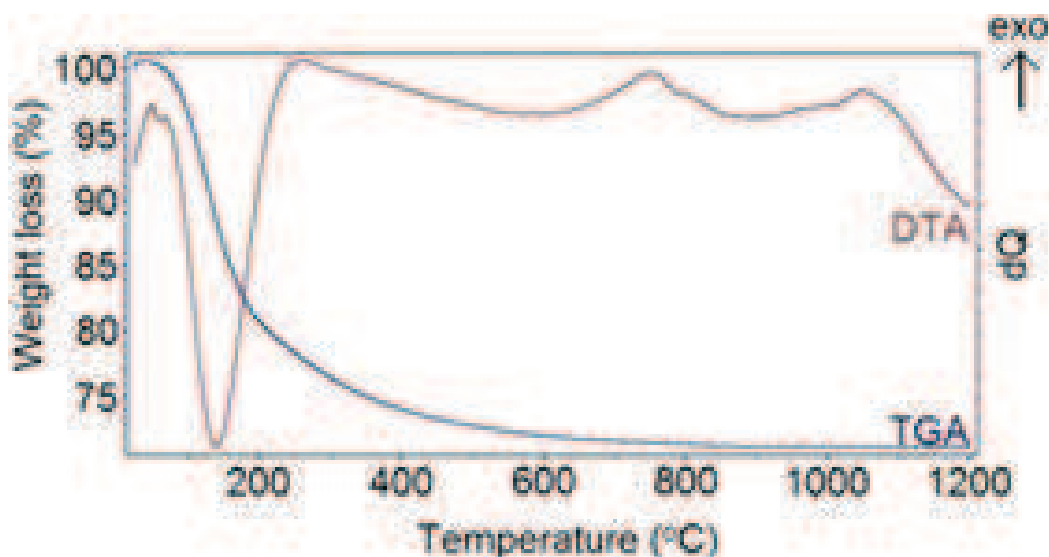


Obr. 17: DTA/TG křivky reakčních směsí pro přípravu pigmentu $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, SSR (H_3PO_4)

Na obrázcích 18 a 19 jsou znázorněny DTA/TG křivky reakčních směsí pro přípravu pigmentů o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, které byly připraveny metodou sol-gel s použitím $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nebo H_3PO_4 jako výchozí suroviny. Hlavní rozdíl mezi těmito obrázky je přítomnost výrazného endotermického píku kolem teploty 330 °C, který vznikl při použití $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ jako výchozí suroviny. Tento pík je přisuzován rozkladu chloridu amonného (338 °C), který je přítomen v gelu. Naměřený úbytek hmotnosti je cca 32 %, což je v dobré shodě s vypočítanou hodnotou (32,9 %). První endotermický pík v obou případech může být spojen s dehydratací fosfátové složky a eliminací jiných těkavých zbytků. Na křivkách lze vidět jeden exotermický pík při teplotách 670 resp. 750 °C, a lze je přisoudit krystalizaci (tvorbě) fosforečnanu kobaltnato – zirkoničitého. Ztráta hmotnosti vzorku se v tomto případě zastavila při 950 °C a dosáhla 49 % při použití $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a v případě kyseliny trihydrogenfosforečné se úbytek hmotnosti zastavil při 880 °C a představoval 29 % počáteční hmotnosti vzorku [109].



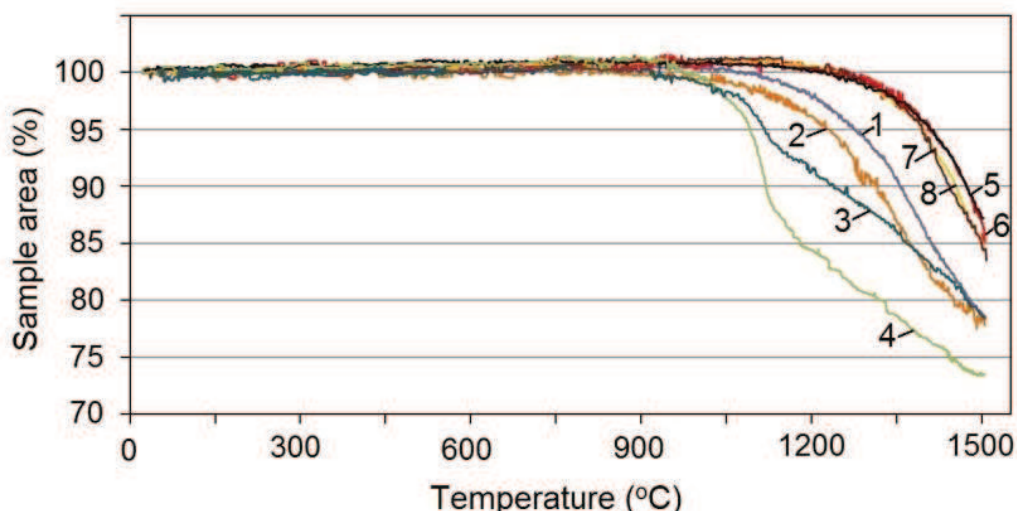
Obr. 18: DTA/TG křivky reakčních směsí pro přípravu pigmentu $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, SG $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$



Obr. 19: DTA/TG křivky reakčních směsí pro přípravu pigmentu $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, SG (H_3PO_4)

4.3. Žárová mikroskopie fosforečnanových pigmentů

Připravené pigmenty byly zkoumány i pomocí žárové mikroskopie. Tato metoda umožňuje získat informace o tepelné stabilitě připravených pigmentů. Tepelná stabilita pigmentů byla zkoumána v rozmezí teplot 20 – 1500 °C. Získané výsledky jsou uvedeny na obrázku 20. Křivky představují změnu plochy vzorků v závislosti na teplotě. V souladu s tím při začátku slinování vzorku se objevuje i pokles plochy vzorku [109].



Obr. 20: Závislost změny plochy vzorku na zvyšující se teplotě:

- 1 – $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$); 2 – $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR/ H_3PO_4); 3 – $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SG/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$);
 4 – $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SG/ H_3PO_4); 5 – $\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$);
 6 – $\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR/ H_3PO_4); 7 – $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$);
 8 – $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR/ H_3PO_4)

Křivky 1 až 4 ukazují termické chování vzorků $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, které byly připraveny klasickou keramickou metodou a metodou sol-gel. Byly pozorovány dva odlišné výsledky. Slinování u všech vzorků bylo zahájeno při přibližně stejné teplotě cca 950 °C, ale u metody sol-gel (křivky 3 a 4) docházelo ke slinování výrazně rychleji než v případě klasické keramické metody. Při teplotě 1500 °C byl pozorován úbytek plochy cca 21,5 – 26,5 %. Nejvýznamnější změna byla pozorována u vzorku $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ získaného metodou SG při použití H_3PO_4 (křivka 4) [109].

Co se týká pigmentů s obsahem hořčíku o složení $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ vykazují lepší termickou stabilitu než pigmenty bez obsahu hořčíku. Na křivkách 5 až 8 lze pozorovat, že slinování začíná až u teploty 1200 °C. Při teplotě 1500 °C byl pozorován úbytek plochy v rozmezí 13 až 16%. Zvýšení obsahu hořčíku ve složení pigmentu výrazně neovlivnilo termickou stabilitu. Všechny křivky 5 až 8 jsou téměř totožné. Na základě výsledků lze vyvodit závěr, že SSR je vhodnějším způsobem pro dosažení lepší termické stability fosfátových pigmentů. Částečné nahrazení Co hořčíkem nejen pomáhá snížit obsah Co ve složení vzorku, ale také zlepšit jejich termickou stabilitu. Teploty tání pigmentů podle žárové mikroskopie jsou vyšší než 1500 °C, a proto lze tyto fosforečnanové pigmenty považovat za termicky stabilní anorganické pigmenty pro použití v keramické glazuře [109].

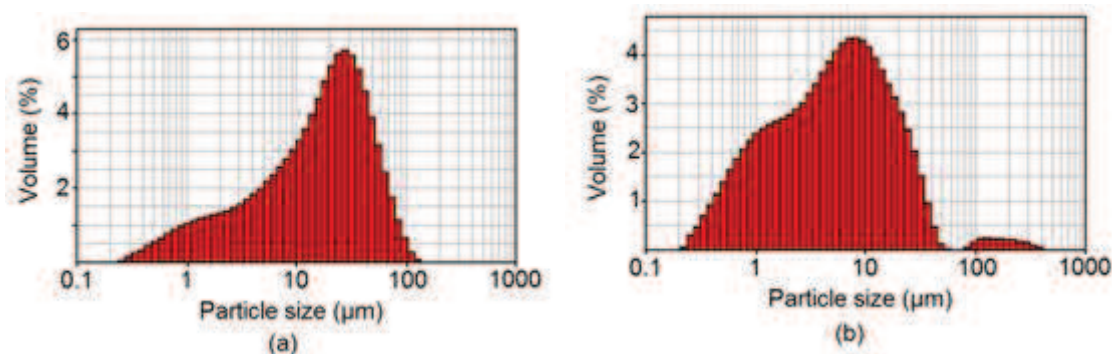
4.4. Distribuce velikosti částic fosforečnanových pigmentů

Distribuce velikosti částic byla měřena u vzorků vypálených prášků po homogenizaci v achátové misce. Výsledky střední velikosti částic $d[50]$ jsou uvedeny v tabulce II pod označením „před mletím“. Střední hodnoty $d[50]$ leží v intervalu od 10,50 do 14,48 μm . V tomto případě lze pozorovat nepatrnou závislost způsobu přípravy a zdroji fosforu použitého při přípravě pigmentu. Při použití hydrogenfosforečnanu a klasické keramické metody byly získány menší hodnoty střední velikosti částic. Výsledky ukazují na to, že složitější metoda sol – gel s ohledem na distribuci velikosti částic neposkytuje lepší výsledky než klasická keramická metoda, nebyla získána menší střední hodnota velikosti částic, ani nebylo dosaženo lepší homogenity.

Zavedení obsahu hořčíku do složení pigmentu vedlo ke snížení střední hodnoty velikosti částic. Zajímavost byla pozorována u vzorku $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, kdy se velikost částic rozděluje na dvě různé oblasti velikosti. Tento jev je znázorněn na obrázku 22, kde je uvedena velikost částic v logaritmickém měřítku. Většina částic má velikost v intervalu mezi 0,2 a 50 μm , ale určité množství je také distribuováno ve větším rozmezí velikosti od 80-400 μm . Tento účinek byl pozorován pouze u složení $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, zatímco při nižším obsahu Mg je distribuce velikosti částic podobná ostatním vzorkům [109].

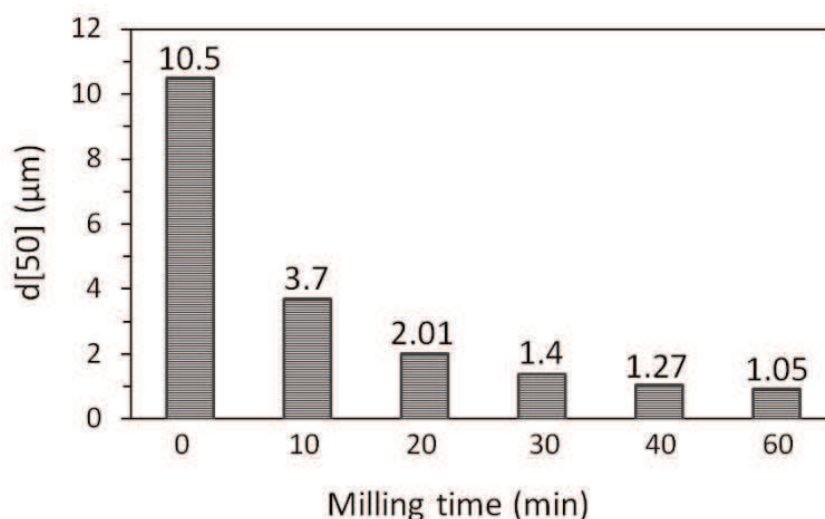
Tabulka II: Střední velikost částic $d[50]$ připravených pigmentů před a po mletí

Pigment	Metoda přípravy	Podmínky teplota ($^{\circ}\text{C}$)/ čas (h)	$d[50]$ před mletím (μm)	$d[50]$ po mletí (60 min) (μm)
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	(SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	1300/6	10,50	1,05
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	(SSR/ H_3PO_4)	1300/6	13,34	1,00
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	(SG/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	1300/12	12,32	1,02
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	(SG/ H_3PO_4)	1300/12	14,48	1,05
$\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	(SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	1300/6	6,49	1,03
$\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	(SSR/ H_3PO_4)	1300/6	10,81	1,02
$\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	(SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	1300/6	5,12	1,07
$\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	(SSR/ H_3PO_4)	1300/6	5,33	1,03



Obr. 22: Distribuce velikosti částic v logaritmickém měřítku pro vybrané pigmenty
a – $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{SSR}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/1300^\circ\text{C}/6\text{h}$), *b* – $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$
 ($\text{SSR}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/1300^\circ\text{C}/6\text{h}$)

Vhodná průměrná velikost částic anorganických pigmentů by měla ležet v intervalu 0,01 – 10 μm, aby mohl být pigment použit pro další aplikace. Většina připravených pigmentů toto nespĺňuje a bylo nutné provést úpravu mletím. Pigmenty byly mlety v laboratorním planárním mlýnu při otáčkách 200 ot./min. a v časových intervalech 10 až 60 minut. Na obrázku 23 je uvedena závislost snižování střední hodnoty velikosti částic na době mletí. Bylo zjištěno, že po 60 minutách mletí byly získány vzorky se střední velikostí částic kolem 1 μm, což je optimální velikost pro další aplikace [109].

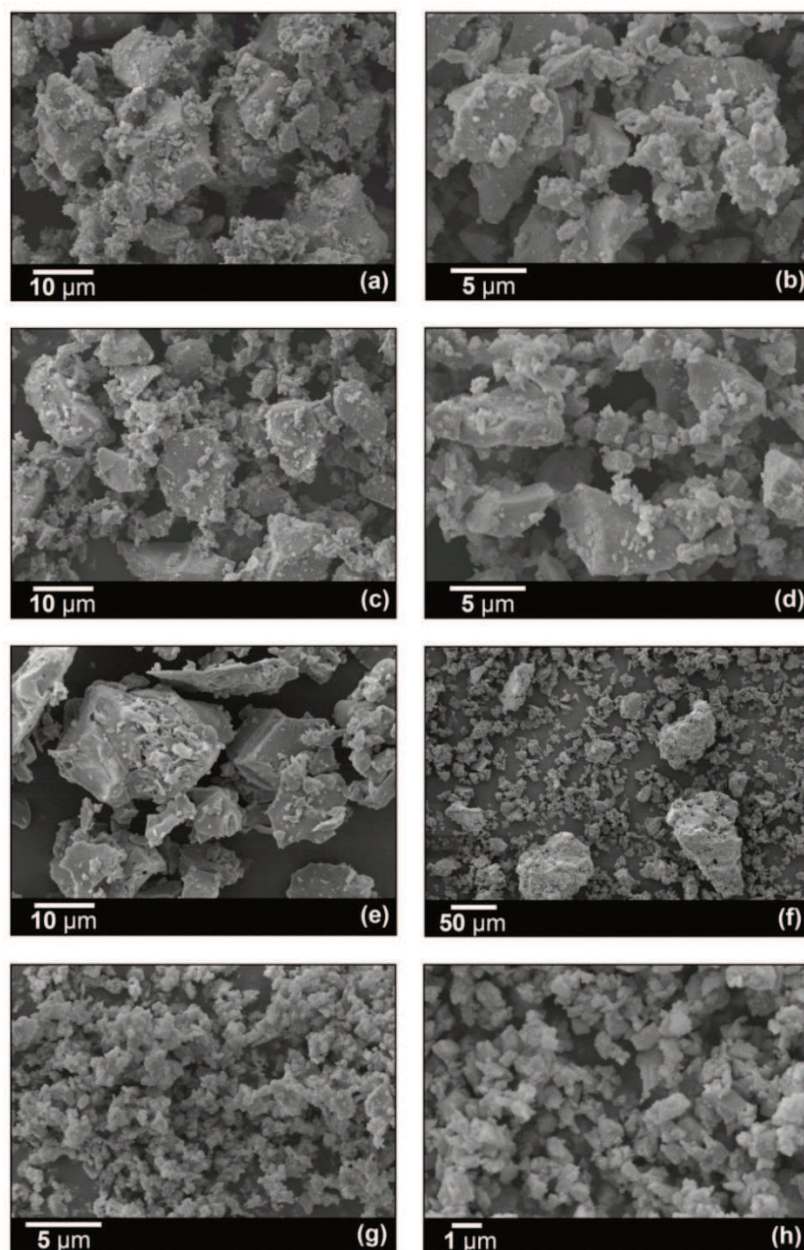


Obr. 23: Závislost střední velikosti částic $d[50]$ na čase mletí pro pigment o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{SSR}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

Pro získání představ o velikosti částic, morfologii a homogenitě prášků byla u vybraných pigmentů provedena skenovací elektronová mikroskopie. Výsledky SEM jsou uvedeny na obrázku 24. Na obrázku lze pozorovat, že metoda přípravy nemá významný vliv

na homogenitu a morfologii pigmentů o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$. Vzorčky jsou tvořeny agregáty různých velikostí i menšími částicemi nepravidelného tvaru.

V případě pigmentů $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ byly pozorovány velké částice v rozmezí 70 – 120 μm a kromě toho bylo pozorováno větší množství menších částic v rozmezí od 1 – 20 μm . Tyto výsledky jsou v dobré shodě s výsledky měření distribuce velikosti částic, kdy byly pozorovány dvě distribuční oblasti velikosti částic [109].



Obr. 24: Obrázky SEM analýzy vybraných fosfátových pigmentů
 (a),(b) – $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ /1300 °C/6 h);
 (c),(d) – $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SG/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ /1300 °C/12h);
 (e),(f) – $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ /1300 °C/6 h);
 (g),(h) – $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ /1300 °C/12 h/po 60 min mletí)

4.5. Barevnost fosforečnanových pigmentů

U všech připravených pigmentů byla změřena barevnost, která byla měřena v prášku za použití skleněné kyvety a poté také po aplikaci v keramické glazuře (postup aplikace pigmentu do keramické glazury je popsán v kapitole 3.2.). Barevné vlastnosti pigmentů byly měřeny po aplikaci do dvou typů keramických glazur: G05091, G07091.

4.5.1. Barevnost fosforečnanových práškových pigmentů typu $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$

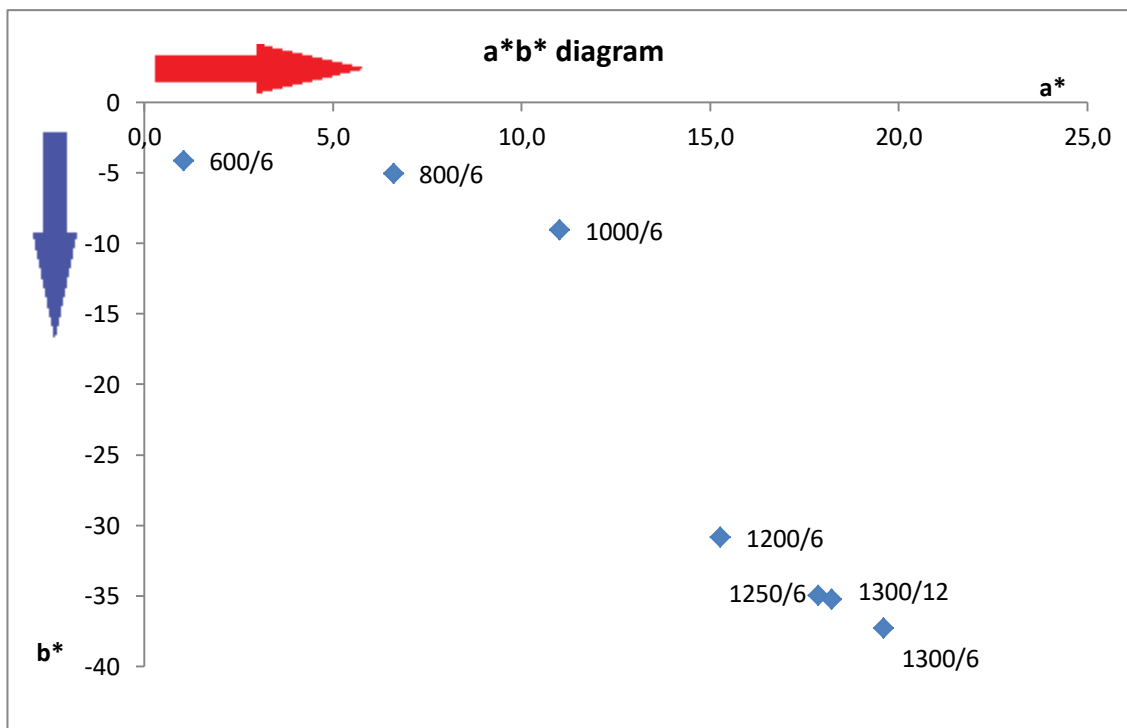
Barevnost fosforečnanových pigmentů byla měřena v prášku pro všechny připravené vzorky pigmentů. Barevné vlastnosti jsou uvedeny níže v přehledných tabulkách a dále byly sestaveny a^*b^* diagramy.

Barevné vlastnosti pigmentu o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, který byl připraven klasickou keramickou metodou a za použití $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ jako výchozí suroviny, jsou uvedeny v tabulce III. Z tabulky je vidět, že s rostoucí teplotou výpalu se barevný odstín posouvá do červenější a modřejší oblasti. Nejčervenější a nejmodřejší odstín má pigment ($a^* = 19,6$, $b^* = -37,3$), který byl vypálen při teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 6 hodin. S rostoucí teplotou výpalu se zvyšuje sytost odstínu a zároveň se snižuje jas. Prodloužení doby kalcinace $1300\text{ }^\circ\text{C}/12$ hodin vede ke snížení červeného, modrého odstínu i sytosti. Naopak se zvýšil jas. U všech pigmentů je výsledný barevný odstín H° ve fialové oblasti v intervalu od 284,7 do 322,8. Závislost barevných souřadnic a^* a b^* je uvedena v a^*b^* diagramu (obr. 25).

Z uvedeného je zřejmé, že rozdíl při teplotě kalcinace $1300\text{ }^\circ\text{C}$ při délce výpalu 6 nebo 12 hodin je nepatrný, což je vidět na hodnotě úhlu barevného odstínu, který se pohybuje v úzkém intervalu 297,7 a 297,3 [109].

Tabulka III: Barevnost fosforečnanových pigmentů připravených SSR za použití $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ jako výchozí suroviny

Pigment	Metoda přípravy	Teplota kalcinace/ doba výpalu ($^\circ\text{C}/\text{h}$)	L^*	a^*	b^*	S	H°
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	600/6	82,2	1,1	-4,1	4,1	284,7
		800/6	80,0	6,6	-5,0	8,3	322,8
		1000/6	70,3	11,0	-9,0	14,2	320,6
		1200/6	58,7	15,3	-30,8	34,4	296,3
		1250/6	55,4	17,9	-35,0	39,3	297,1
		1300/6	53,0	19,6	-37,3	42,1	297,7
		1300/12	55,9	18,2	-35,2	39,7	297,3



Obr. 25: a^*b^* diagram fosforečnanových pigmentů připravených SSR za použití $(NH_4)_2HPO_4$ jako výchozí suroviny

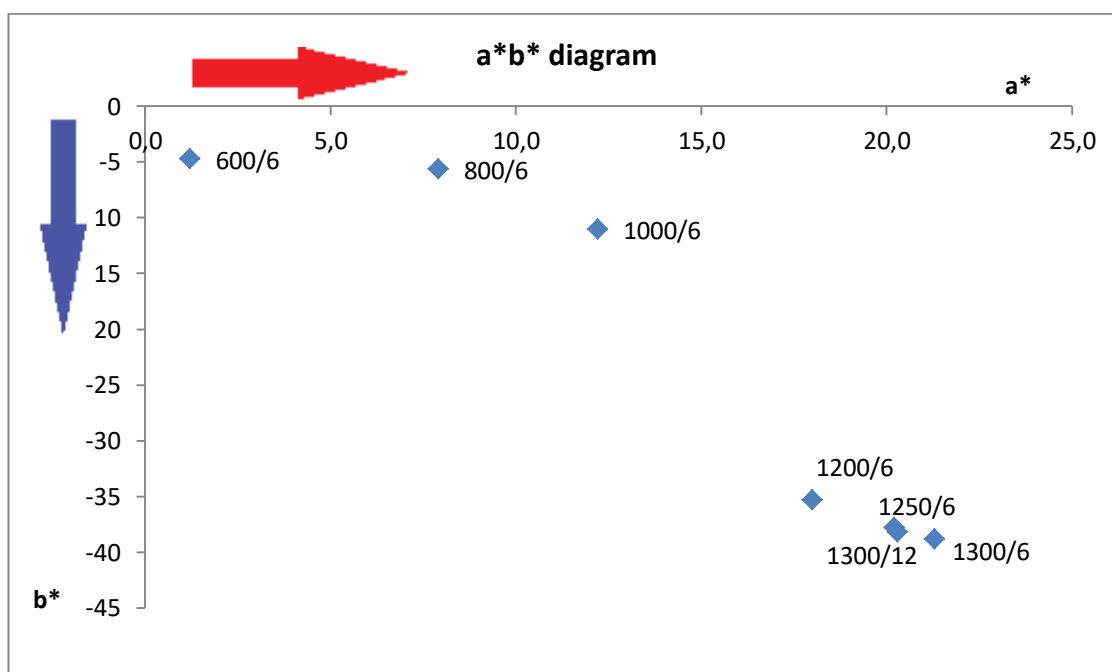
V tabulce IV je uvedena barevnost pigmentů o složení $CoZr_4(PO_4)_6$ připravených klasickou keramickou metodou za použití kyseliny trihydrogenfosforečné jako výchozí suroviny. Z naměřených hodnot lze sledovat podobný trend jako v předchozím případě. S rostoucí teplotou výpalu roste hodnota barevné souřadnice a^* a klesá hodnota barevné souřadnice b^* . Pigment se stává červenější a modřejší. Nejvyšší hodnotu souřadnice a^* a zároveň nejnižší hodnotu souřadnice b^* má pigment vypálený při teplotě 1300 °C po dobu 6 hodin. Prodloužení doby kalcinace na 12 hodin vede k poklesu hodnoty souřadnice a^* a ke zvýšení hodnoty souřadnice b^* . S rostoucí teplotou výpalu stoupá sytost barevného odstínu a zároveň klesá jas barevného odstínu. Obecně lze považovat za nejlepší pigment s nejvyšší hodnotou sytosti a nejnižší hodnotou jasu. Prodloužení doby kalcinace vede k poklesu sytosti. Hodnoty finálního odstínu H° u všech pigmentů leží v intervalu od 284,5 do 324,6, tedy ve fialové oblasti, i v tomto případě se ukazuje, že prodloužení doby výpalu se významně neprojeví v konečných odstínech pigmentů. Závislost barevných souřadnic a^* a b^* jsou uvedeny v diagramu na obrázku 26 [109].

V případě porovnání použití rozdílné výchozí suroviny za využití stejné metody přípravy (SSR) na pigmenty o stejném složení nebyl pozorován zásadní vliv na barevnost připravených pigmentů. Byl pozorován stejný trend barevných hodnot v závislosti na

kalcinační teplotě. Použití kyseliny trihydrogenfosforečné poskytuje lepší výsledky s ohledem na sytost a jas pigmentu.

Tabulka IV: Barevnost fosforečnanových pigmentů připravených SSR za použití H_3PO_4 jako výchozí suroviny

Pigment	Metoda přípravy	Teplota kalcinace/ doba výpalu (°C/h)	L*	a*	b*	S	H°
$CoZr_4(PO_4)_6$	SSR/ H_3PO_4	600/6	80,8	1,2	-4,7	4,9	284,5
		800/6	77,9	7,9	-5,6	9,7	324,6
		1000/6	67,2	12,2	-11,0	16,4	317,9
		1200/6	56,2	18,0	-35,3	39,6	297,0
		1250/6	54,0	20,3	-38,2	43,3	298,0
		1300/6	50,2	21,3	-38,8	44,2	298,7
		1300/12	52,6	20,2	-37,8	42,9	298,1



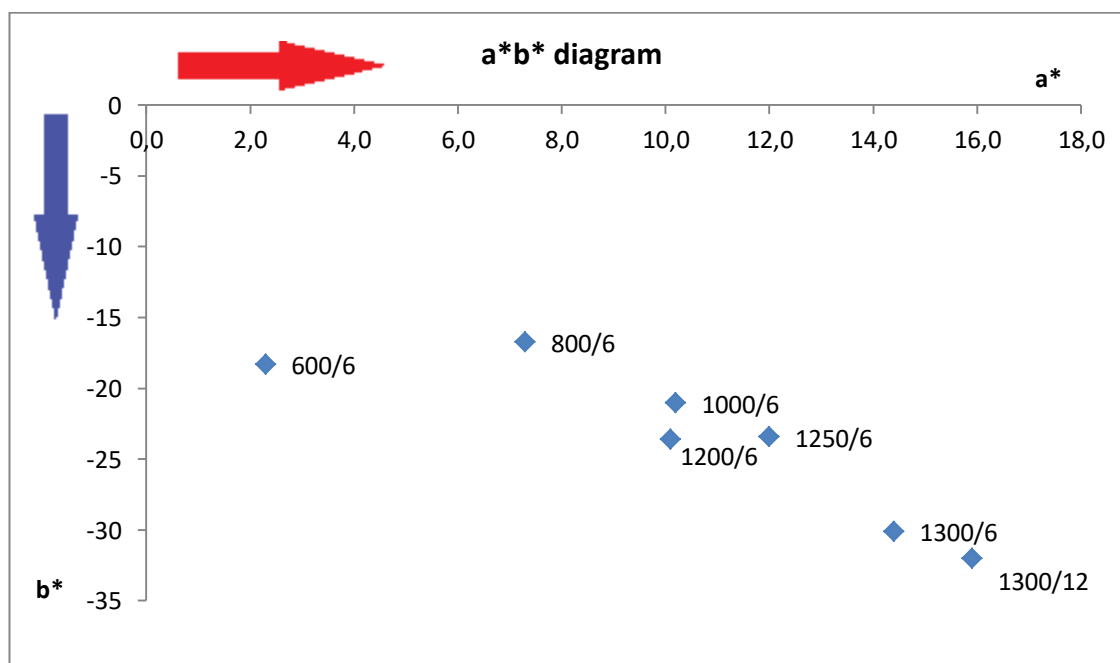
Obr. 26: a^*b^* diagram fosforečnanových pigmentů připravených SSR za použití H_3PO_4 jako výchozí suroviny

Barevné vlastnosti pigmentů o složení $CoZr_4(PO_4)_6$, které byly připraveny metodou sol-gel s použitím $(NH_4)_2HPO_4$ jako výchozí suroviny, jsou uvedeny v tabulce V. Z naměřených dat je vidět, že s rostoucí teplotou výpalu se zvyšuje hodnota barevné souřadnice a^* , také klesá hodnota barevné souřadnice b^* s výjimkou pigmentu vypáleného při

teplotě 600 °C. V případě použití této metody prodloužení doby kalcinace na 12 hodin vede také k nárůstu barevné souřadnice a^* a k poklesu souřadnice b^* na rozdíl od klasické keramické metody. Se zvyšující se teplotou výpalu roste sytost pigmentu a klesá hodnota jasu. Jako nejlepší pigment lze považovat ten s nejvyšší sytostí a nejmenší hodnotou jasu. Hodnoty finálního odstínu H° leží také ve fialové oblasti. Závislost barevných souřadnic a^* a b^* jsou uvedeny v diagramu na obrázku 27 [109].

Tabulka V: Barevnost fosforečnanových pigmentů připravených SG za použití $(NH_4)_2HPO_4$ jako výchozí suroviny

Pigment	Metoda přípravy	Teplota kalcinace/ doba výpalu (°C/h)	L^*	a^*	b^*	S	H°
$CoZr_4(PO_4)_6$	SG/ $(NH_4)_2HPO_4$	600/6	71,6	2,3	-18,3	18,4	277,0
		800/6	79,3	7,3	-16,7	18,2	293,1
		1000/6	74,7	10,2	-21,0	23,3	293,5
		1200/6	73,6	10,1	-23,6	25,7	295,9
		1250/6	72,8	12,0	-23,4	26,3	297,1
		1300/6	58,2	14,4	-30,1	33,4	295,5
		1300/12	55,1	15,9	-32,0	35,7	296,4



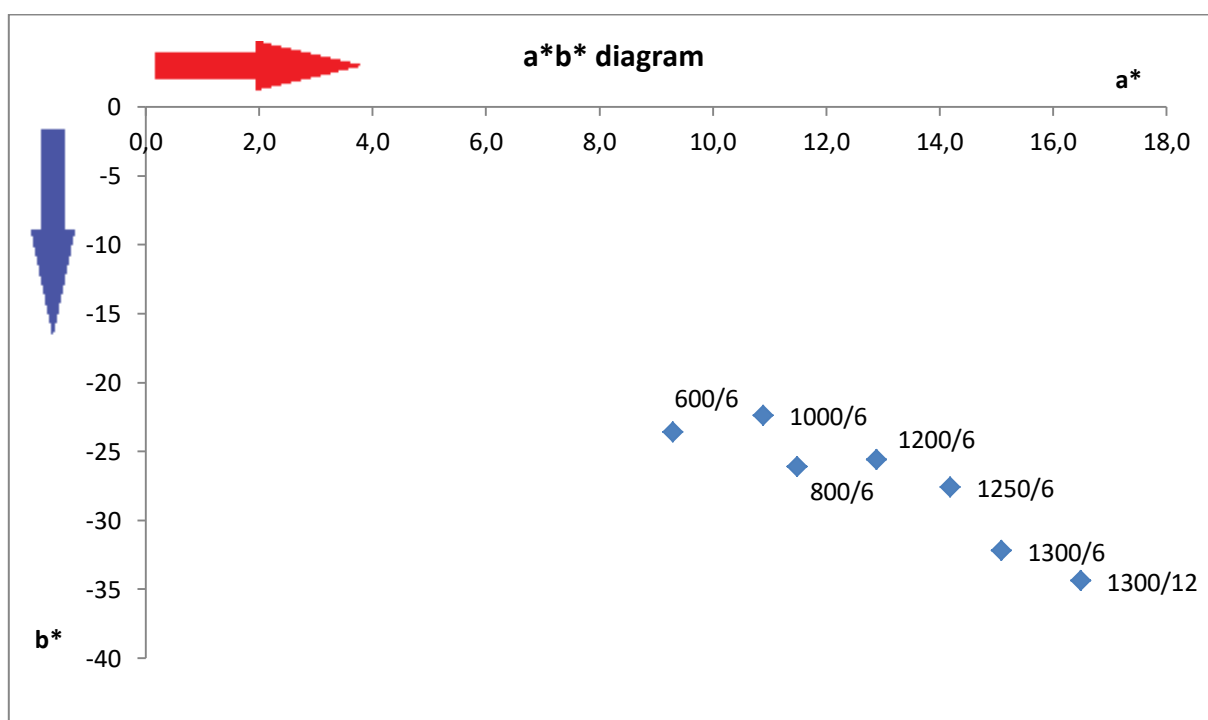
Obr. 27: a^*b^* diagram fosforečnanových pigmentů připravených SG za použití $(NH_4)_2HPO_4$ jako výchozí suroviny

Barevnost pigmentů o složení $CoZr_4(PO_4)_6$, které byly připraveny metodou sol-gel s použitím kyseliny trihydrogenfosforečné jako výchozí suroviny, je uvedena v tabulce VI. I

v tomto případě lze sledovat stejný trend. S rostoucí teplotou výpalu se zvyšuje hodnota barevné souřadnice a^* a klesá hodnota barevné souřadnice b^* . Se zvyšující teplotou se zvyšuje také sytost pigmentu a klesá jas. Hodnoty finálního odstínu H° leží v intervalu od 291,5 do 297,2, tedy ve fialové oblasti. Závislost barevných souřadnic a^* a b^* je uvedena v diagramu na obrázku 28.

Tabulka VI: Barevnost fosforečnanových pigmentů připravených SG za použití H_3PO_4 jako výchozí suroviny

Pigment	Metoda přípravy	Teplota kalcinace/ doba výpalu ($^\circ C/h$)	L^*	a^*	b^*	S	H°
$CoZr_4(PO_4)_6$	SG/ H_3PO_4	600/6	64,7	9,3	-23,6	25,4	291,5
		800/6	69,5	11,5	-26,1	28,5	293,7
		1000/6	73,0	10,9	-22,4	24,9	295,8
		1200/6	69,2	12,9	-25,6	28,7	296,8
		1250/6	66,8	14,2	-27,6	31,1	297,2
		1300/6	57,3	15,1	-32,2	35,6	295,1
		1300/12	55,9	16,5	-34,4	38,2	295,2



Obr. 28: a^*b^* diagram fosforečnanových pigmentů připravených SG za použití H_3PO_4 jako výchozí suroviny

Při použití metody sol-gel nebyl pozorován významný vliv použití různé výchozí suroviny fosforu. V obou případech lze sledovat stejný trend barevných souřadnic, sytosti i

jasu. Jako nejlepší pigment lze označit ten s nejvyšší hodnotou sytosti a nejnižší hodnotou jasů. Tuto podmínku splňuje pigment vypálený na teplotu 1300 °C po dobu 12 hodin a s využitím kyseliny trihydrogenfosforečné jako výchozí látky. Klasická keramická metoda poskytuje mírně sytější a méně jasnější pigmenty, tedy lepší pigmenty než metoda sol-gel [109].

Pro větší přehlednost je v tabulce VII uvedeno srovnání pigmentů vypálených při teplotě 1300 °C a vypálených po dobu 6 a 12 hodin. Z tabulky vyplývá, že prodloužení doby kalcinace nevede téměř k žádnému posunu barevných vlastností. Bylo dosaženo vynikající shody zejména v úhlu barevného odstínu.

Tabulka VII: Srovnání barevných parametrů S a H° fosforečnanových práškových pigmentů

Surovina	SSR		SG	
	S	H°	S	H°
(NH ₄) ₂ HPO ₄ 1300/6	42,1	297,7	33,4	295,5
(NH ₄) ₂ HPO ₄ 1300/12	39,7	297,3	35,7	296,4
H ₃ PO ₄ , 1300/6	44,2	298,7	35,6	295,1
H ₃ PO ₄ , 1300/12	42,9	298,1	38,2	295,2

4.5.2. Barevnost fosforečnanových pigmentů typu Co_{1-x}Mg_xZr₄(PO₄)₆

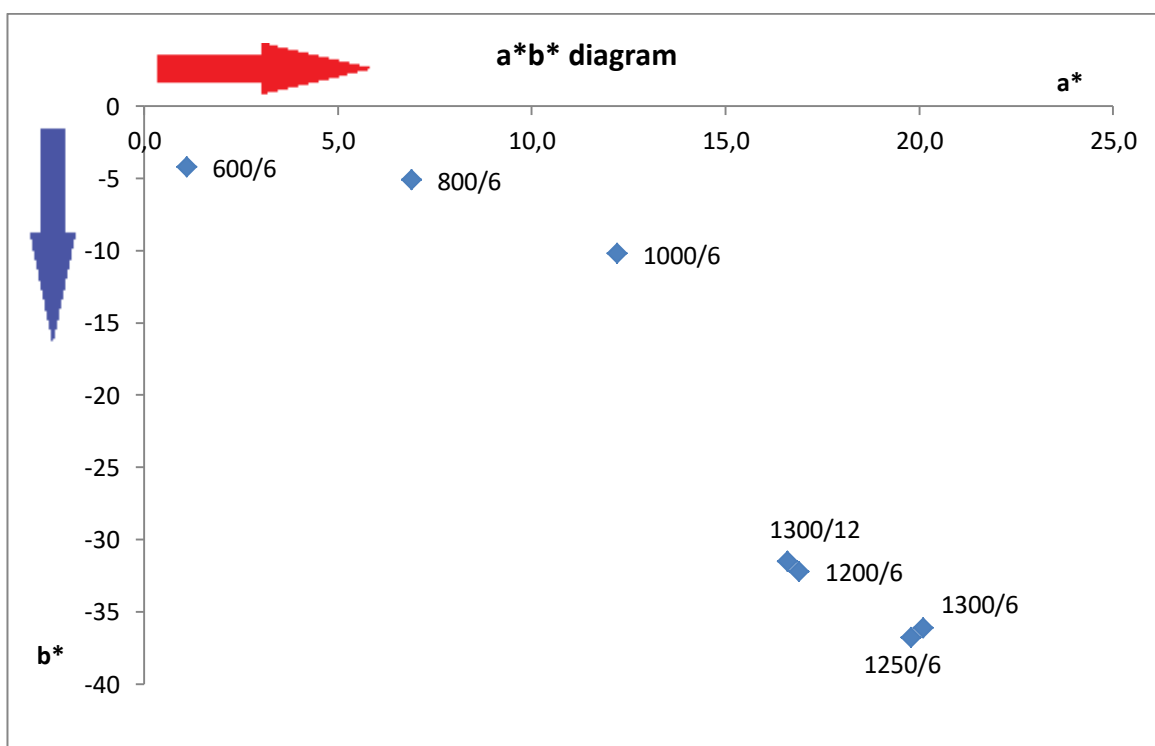
Jelikož kobalt patří mezi prvky, které jsou z ekologického hlediska nevhodné, cílem byla snaha o snížení obsahu kobaltu ve vzorcích fosforečnanových pigmentů. Toho bylo dosaženo částečnou náhradou kobaltu hořčíkem. Cílem bylo připravit pigmenty se stejnými koloristickými vlastnostmi ale s nižším obsahem kobaltu. Pigmenty s obsahem hořčíku $x = 0,25$ a $x = 0,5$ byly připraveny pouze klasickou keramickou metodou, neboť bylo dříve zjištěno, že tato metoda poskytuje obecně lepší výsledky s ohledem na koloristické vlastnosti.

V tabulce VIII jsou uvedeny koloristické vlastnosti pigmentů o složení Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr₄(PO₄)₆, kdy byl jako zdroj fosforečnanů použit hydrogenfosforečnan amonný. S rostoucí teplotou výpalu roste hodnota barevné souřadnice a* a klesá hodnota barevné souřadnice b* až do teploty 1250 °C. Následné zvýšení teploty kalcinace vede zpět k poklesu/vzrůstu hodnot barevných souřadnic. V tomto případě lze pozorovat malý rozdíl v chování pigmentů s obsahem Mg a bez obsahu Mg. Ve druhém případě barevné souřadnice rostou/klesají až do teploty výpalu 1300 °C. Stejný trend může být pozorován i v případě sytosti a jasů pigmentů. Až do teploty výpalu 1250 °C roste hodnota sytosti a klesá hodnota jasů. I v tomto případě platí, že pigment s nejvyšší hodnotou sytosti a nejnižší hodnotou jasů lze považovat za koloristicky nejlepší. Hodnoty finálního odstínu H° leží v intervalu od 284,6 do

323,5, tedy ve fialové oblasti. Závislost barevných souřadnic a^* a b^* je znázorněna v a^*b^* diagramu na obrázku 29.

Tabulka VIII: Barevnost fosforečnanových pigmentů s obsahem Mg ($x=0,25$) připravených SSR za použití $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ jako výchozí suroviny

Pigment	Metoda přípravy	Teplota kalcinace/ doba výpalu ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)	L^*	a^*	b^*	S	H°
$\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	600/6	81,9	1,1	-4,2	4,3	284,6
		800/6	79,9	6,9	-5,1	8,6	323,5
		1000/6	71,4	12,2	-10,2	15,9	320,1
		1200/6	59,1	16,9	-32,2	36,4	297,7
		1250/6	55,3	19,8	-36,8	41,8	298,2
		1300/6	53,6	20,1	-36,1	41,3	299,1
		1300/12	61,1	16,6	-31,5	35,6	297,8



Obr. 29: a^*b^* diagram Barevnost fosforečnanových pigmentů s obsahem Mg ($x=0,25$) připravených SSR za použití $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ jako výchozí suroviny

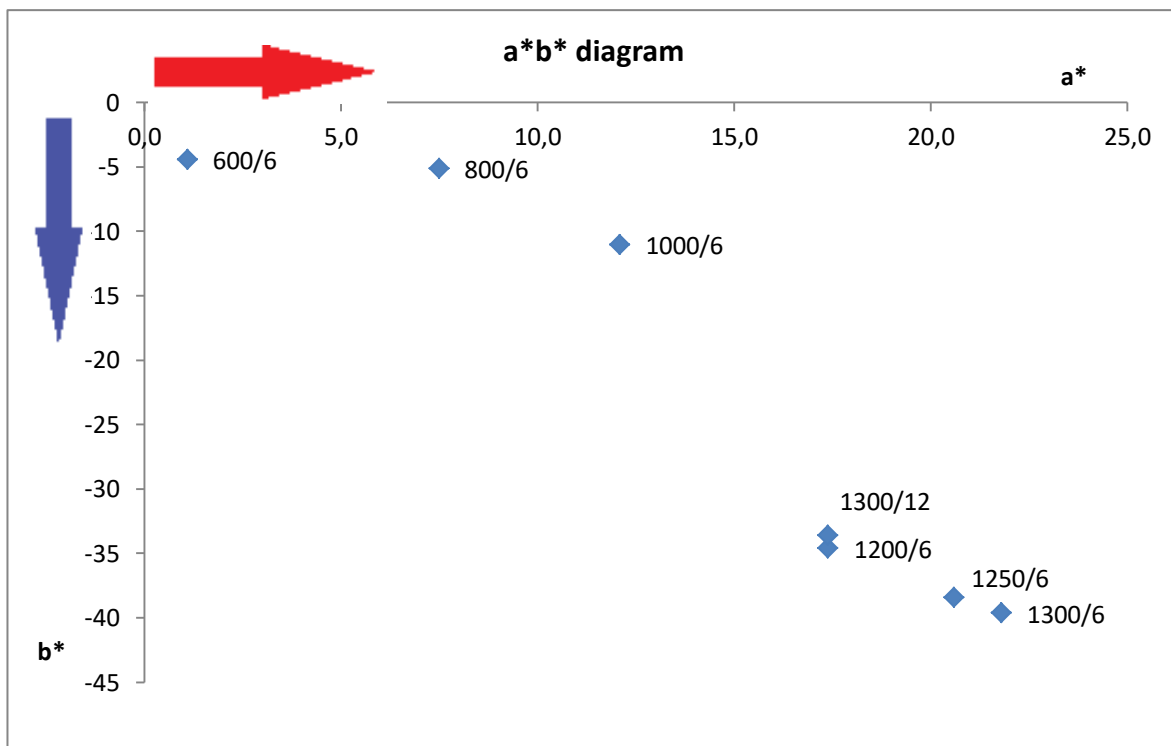
V tabulce IX jsou uvedeny naměřené hodnoty barevných souřadnic pro pigment o složení $\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, kdy byla jako výchozí surovina použita kyselina trihydrogenfosforečná. V tomto případě lze pozorovat trend, kde se s rostoucí teplotou výpalu zvyšuje hodnota barevné souřadnice a^* a klesají hodnoty barevné souřadnice b^* až do teploty

výpalu 1300 °C. Prodloužení doby kalcinace na 12 hodin způsobí pokles hodnoty souřadnice a* a vzrůst hodnoty souřadnice b*. Se zvyšující se teplotou roste také sytost a klesá jas až do 1300 °C. Pigment s nejlepšími koloristickými vlastnostmi byl získán vypálením při 1300 °C po dobu 6 hodin. Hodnoty finálních odstínů H° leží ve fialové oblasti. Závislost barevných souřadnic a* a b* jsou uvedeny v diagramu na obrázku 30.

Porovnáním naměřených hodnot pigmentů vyrobených z odlišných výchozích surovin bylo zjištěno, že použití různých výchozích surovin nemá vliv na koloristické vlastnosti připravených pigmentů a byly získány téměř totožné hodnoty sytosti S a barevného odstínu H° [109].

Tabulka IX: Barevnost fosforečnanových pigmentů s obsahem Mg (x=0,25) připravených SSR za použití H₃PO₄ jako výchozí suroviny

Pigment	Metoda přípravy	Teplota kalcinace/ doba výpalu [°C/h]	L*	a*	b*	S	H°
Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr₄(PO₄)₆	SSR/ H₃PO₄	600/6	81,1	1,1	-4,4	4,5	284
		800/6	79,4	7,5	-5,1	9,1	325,8
		1000/6	69,2	12,1	-11,0	16,4	317,7
		1200/6	58,4	17,4	-34,6	38,7	296,7
		1250/6	55,1	20,6	-38,4	43,6	298,1
		1300/6	53,2	21,8	-39,6	45,2	298,8
		1300/12	58,2	17,4	-33,6	37,6	297,6

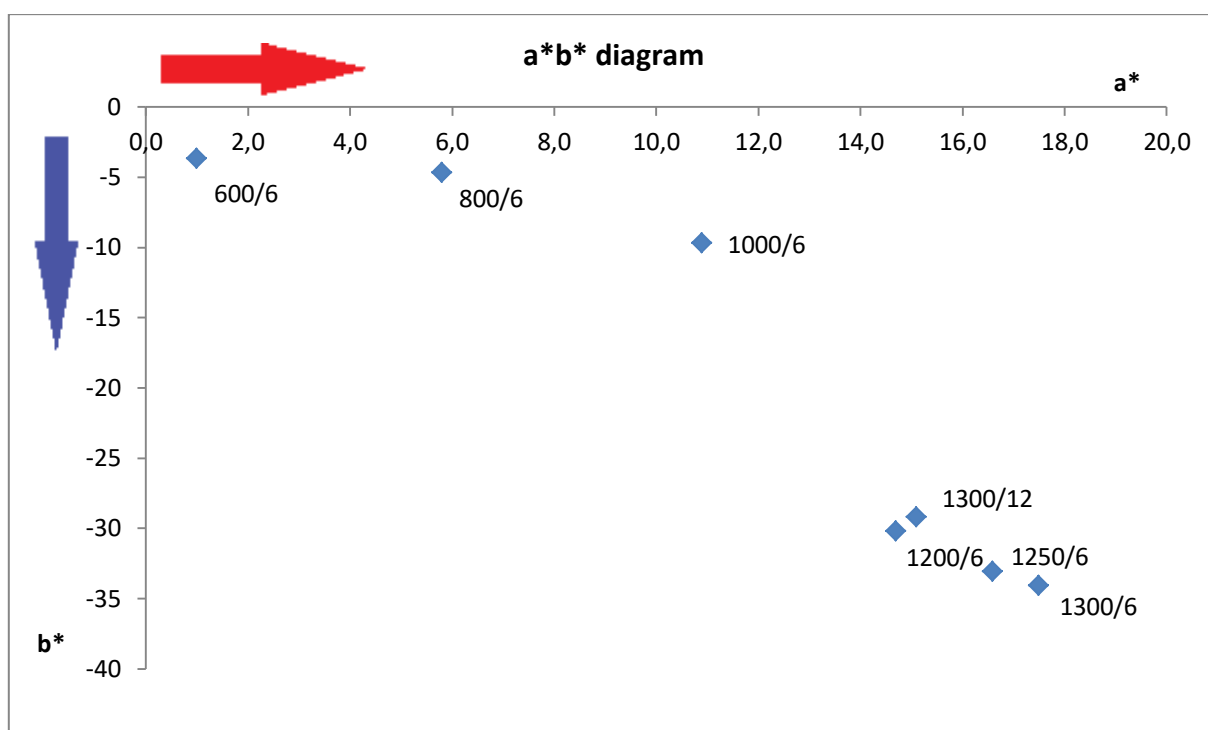


Obr. 30: a^*b^* diagram fosforečnanových pigmentů s obsahem Mg ($x=0,25$) připravených SSR za použití H_3PO_4 jako výchozí suroviny

V tabulce X jsou uvedeny barevné vlastnosti pigmentů o složení $Co_{0,5}Mg_{0,5}Zr_4(PO_4)_6$, které byly připraveny za použití $(NH_4)_2HPO_4$ jako výchozí suroviny. Z naměřených hodnot je vidět stejný trend jako v předchozích případech. S rostoucí teplotou výpalu se zvyšuje barevná souřadnice a^* a klesá barevná souřadnice b^* až do teploty 1300 °C, ale prodloužení doby výpalu na 12 hod vede ke snížení barevné souřadnice a^* a vzrůstu barevné souřadnice b^* . S rostoucí teplotou výpalu se zvyšuje sytost odstínu a klesá jas odstínu až do teploty 1300 °C. Za předpokladu, že za nejlepší pigment lze považovat pigment s nejvyšší hodnotou sytosti a nejnižší hodnotou jasu, tak za nejlepší lze považovat pigment vypálený při teplotě 1300 °C po dobu 6 hodin, prodloužení doby výpalu se neprojevuje v odstínu, ale ve snížení sytosti a zvýšení jasu. Hodnoty odstínu leží v intervalu od 285,1 do 321,0, tedy ve fialové oblasti. Závislost barevných souřadnic a^* a b^* je uvedena v diagramu na obrázku 31.

Tabulka X: Barevnost fosforečnanových pigmentů s obsahem Mg ($x=0,5$) připravených SSR za použití $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ jako výchozí suroviny

Pigment	Metoda přípravy	Teplota kalcinace/ doba výpalu (°C/h)	L*	a*	b*	S	H°
$\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	600/6	85,4	1,0	-3,7	3,8	285,1
		800/6	81,1	5,8	-4,7	7,5	321,0
		1000/6	73,3	10,9	-9,7	14,6	318,3
		1200/6	60,1	14,7	-30,2	33,6	295,9
		1250/6	58,6	16,6	-33,1	37,0	296,6
		1300/6	57,3	17,5	-34,1	38,3	297,1
		1300/12	63,3	15,1	-29,2	32,9	297,3



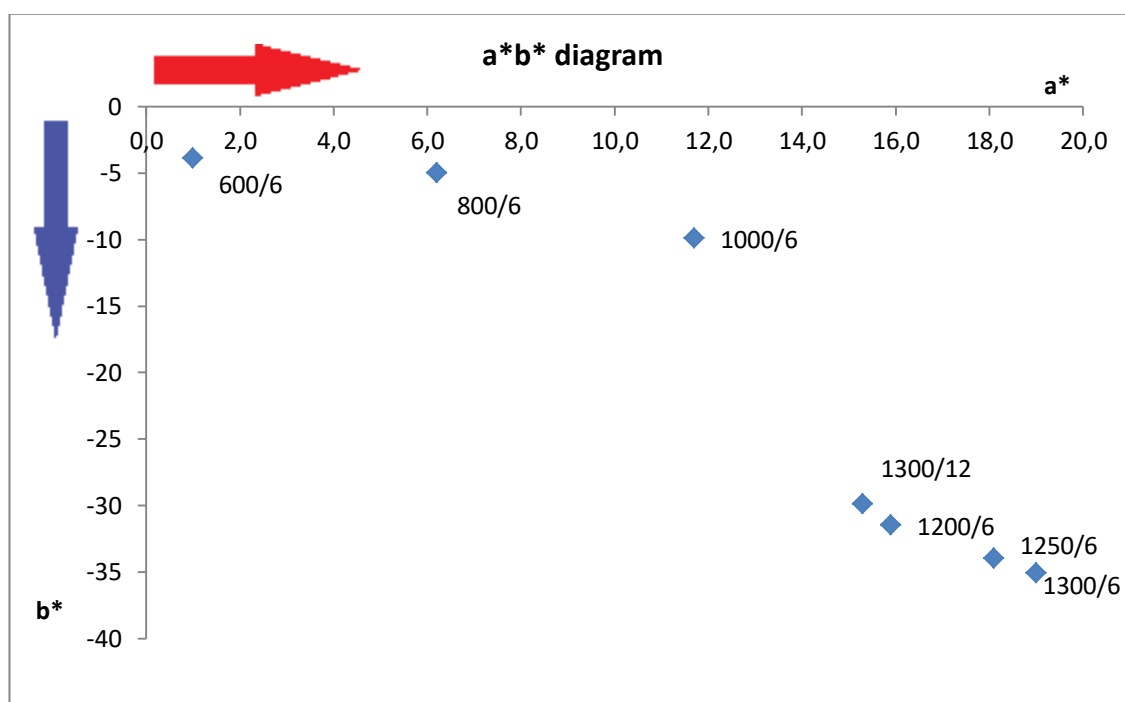
Obr. 31: a^*b^* diagram fosforečnanových pigmentů s obsahem Mg ($x=0,5$) připravených SSR za použití $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ jako výchozí suroviny

V další tabulce XI jsou uvedeny naměřené hodnoty barevných souřadnic pigmentů o složení $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, kde jako výchozí surovina byla použita kyselina trihydrogenfosforečná. I v tomto případě lze pozorovat stejný trend jako v předchozích případech. A jako nejlepší pigment byl vyhodnocen pigment vypálený při teplotě 1300 °C po dobu 6 hodin, jehož hodnota sytosti je 39,9 a hodnota jasu je 55,3, neboť tento pigment vykazuje nejvyšší hodnotu sytosti a nejnižší hodnotu jasu. Hodnoty finálního odstínu leží

v intervalu od 284,3 do 319,7, tedy také ve fialové oblasti. Hodnoty barevných souřadnic a^* a b^* jsou uvedeny v diagramu na obrázku 32.

Tabulka XI: Barevnost fosforečnanových pigmentů s obsahem Mg ($x=0,5$) připravených SSR za použití H_3PO_4 jako výchozí suroviny

Pigment	Metoda přípravy	Teplota kalcinace/ doba výpalu ($^{\circ}C/h$)	L^*	a^*	b^*	S	H°
$Co_{0,5}Mg_{0,5}Zr_4(PO_4)_6$	SSR/ H_3PO_4	600/6	83,2	1,0	-3,9	4,0	284,3
		800/6	80,5	6,2	-5,0	8,0	321,1
		1000/6	72,0	11,7	-9,9	15,3	319,7
		1200/6	59,4	15,9	-31,5	35,3	296,8
		1250/6	57,4	18,1	-34,0	38,5	298,0
		1300/6	55,3	19,0	-35,1	39,9	298,4
		1300/12	62,5	15,3	-29,9	33,6	297,1



Obr. 32: a^*b^* diagram fosforečnanových pigmentů s obsahem Mg ($x=0,5$) připravených SSR za použití H_3PO_4 jako výchozí suroviny

S ohledem na barevné vlastnosti pigmentů bylo potvrzeno, že lepší výsledky poskytuje kyselina trihydrogenfosforečná jako výchozí surovina. Vzorky jsou sytější a méně světlé. Obsah hořčíku $x = 0,25$ poskytuje podobné výsledky jako pigment připravený za stejných podmínek bez obsahu hořčíku. Pigmenty jsou syté a méně jasné. Zvýšení obsahu hořčíku na $x = 0,5$ vede ke snížení sytosti a zvýšení jasů pigmentu [109].

4.5.3. Barevnost fosforečnanových práškových mletých pigmentů

V tabulce XII jsou uvedeny koloristické vlastnosti fosforečnanových pigmentů před mletím a po mletí v laboratorním planetárním mlýnu. Velikost částic připravených pigmentů nebyla optimální pro použití v dalších aplikacích, proto byly pigmenty podrobeny mletí v laboratorním planetárním mlýnu. Jak bylo již komentováno výše, tak po 60 minutách mletí byla dosažena velikost částic pod 10 μm , tedy vhodná pro další aplikace. Je vidět, že vlivem mletí došlo k podstatné změně koloristických vlastností. U všech pigmentů se hodnota barevná souřadnice a^* snížila a hodnota barevná souřadnice b^* zvýšila. U všech pigmentů došlo k výraznému snížení sytosti a zvýšení jasu. Hodnoty odstínu všech pigmentů leží ve fialové oblasti. Z barevných hodnot pigmentů před a po mletí byla vypočítána celková barevná odchylka. Barevné odchylky pigmentů leží v intervalu od 28,4 do 34,6, tj. velká barevná diference. Z naměřených hodnot vyplývá, že mletím pigmentů na téměř stejnou velikost (cca 1 μm), byly získány pigmenty s prakticky stejným odstínem v rozsahu 286,3 až 288,4. Nebyl pozorován významný vliv použité metody přípravy, použité suroviny jako zdroje fosforečnanů, ani obsah hořčíku na koloristické vlastnosti pigmentů [109].

Tabulka XII: Barevnost fosforečnanových pigmentů před a po mletí

Pigment	Metoda přípravy	Teplota kalcinace/ doba výpalu (°C/h)	Doba Mletí (h)	L*	a*	b*	S	H°	ΔE^*_{CIE}
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1300/6	0	53,0	19,6	-37,3	42,1	297,7	-
			1	63,9	3,5	-10,9	11,4	287,8	32,8
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ H_3PO_4	1300/6	0	50,2	21,3	-38,8	44,2	298,7	-
			1	63,7	4,0	-12,1	12,7	288,3	34,6
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SG/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1300/12	0	55,1	15,9	-32,0	35,7	296,4	-
			1	64,6	3,1	-10,0	10,5	287,2	31,0
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SG/ H_3PO_4	1300/6	0	55,9	16,5	-34,4	38,2	295,5	-
			1	64,7	3,2	-10,9	11,4	286,3	28,4
$\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1300/6	0	53,6	20,1	-36,1	41,3	299,1	-
			1	65,0	3,4	-10,2	10,8	288,4	32,9
$\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ H_3PO_4	1300/6	0	53,2	21,8	-39,6	45,2	298,8	-
			1	64,8	3,4	-10,2	10,8	288,4	36,6
$\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1300/6	0	57,3	17,5	-34,1	38,3	297,1	-
			1	65,6	2,6	-8,8	9,2	286,4	30,5
$\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ H_3PO_4	1300/6	0	55,3	19,0	-35,1	39,9	298,4	-
			1	66,8	2,7	-8,6	9,0	287,4	33,2

4.5.4. Barevnost fosforečnanových pigmentů aplikovaných do keramických glazur

Fosforečnanové pigmenty byly aplikovány do keramické glazury. Pro testování barevnosti byly vybrány dva typy komerčně dostupných glazur, které jsou označeny G05091 a G07091. V tabulce XIII jsou uvedeny koloristické vlastnosti pigmentů po aplikaci do keramických glazur. Pro přehlednost jsou v tabulce uvedeny také odpovídající barevné vlastnosti práškových pigmentů. Z naměřených hodnot je vidět, že po aplikaci do obou typů keramických glazur dochází k významnému poklesu hodnot barevné souřadnice a^* a výraznému vzrůstu barevné souřadnice b^* . Ve všech případech se také výrazně snížila sytost. K zvláštnímu jevu dochází u hodnot jasů, kdy nedocházelo se snížením sytosti ke vzrůstu jasů, jak tomu bylo ve všech předchozích případech. Zejména pigmenty po aplikaci do glazury G07091 vykazují nízkou hodnotu sytosti i jasů. Obecně lze konstatovat, že pigmenty po aplikaci do keramických glazur jsou méně syté. Hodnoty úhlu odstínů všech pigmentů po aplikaci do keramických glazur leží ve fialové oblasti. Závislosti barevných souřadnic a^* a b^* jsou uvedeny v diagramech na obrázcích 33 a 34 [109].

Tabulka XIII: Barevnost fosforečnanových pigmentů po aplikaci do keramických glazur

Pigment	Metoda přípravy	Teplota kalcinace/ doba výpalu (°C/h)	Glazura	L*	a*	b*	S	H°
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1300/6	Prášek	53,0	19,6	-37,3	42,1	297,7
			G05091	57,3	5,3	-24,1	24,7	282,4
			G07091	43,6	3,4	-18,2	18,5	280,5
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ H_3PO_4	1300/6	Prášek	50,2	21,3	-38,8	44,2	298,7
			G05091	56,4	5,6	-24,0	24,6	283,1
			G07091	45,9	2,9	-19,4	19,6	278,5
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SG/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1300/12	Prášek	55,1	15,9	-32,0	35,7	296,4
			G05091	58,3	4,8	-23,4	23,9	281,6
			G07091	51,5	2,0	-19,9	20,0	275,7
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SG/ H_3PO_4	1300/6	Prášek	57,3	15,1	-32,2	35,6	295,1
			G05091	57,9	5,0	-23,6	24,1	281,9
			G07091	51,1	2,2	-20,0	20,1	276,2
$\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1300/6	Prášek	53,6	20,1	-36,1	41,3	299,1
			G05091	58,9	4,7	-23,3	23,8	281,4
			G07091	52,4	1,5	-19,8	19,9	274,4
$\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ H_3PO_4	1300/6	Prášek	53,2	21,8	-39,6	45,2	298,8
			G05091	59,2	4,5	-22,8	23,2	281,1
			G07091	52,1	2,0	-20,4	20,5	275,6
$\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1300/6	Prášek	57,3	17,5	-34,1	38,3	297,1
			G05091	63,7	3,3	-20,7	21	278,9
			G07091	54,7	0,4	-18,1	18,1	271,2
$\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ H_3PO_4	1300/6	Prášek	55,3	19,0	-35,1	39,9	298,4
			G05091	63,2	3,3	-20,5	20,8	279,1
			G07091	58,6	0,4	-17,3	17,3	271,2

4.6. Vliv mineralizátorů na vlastnosti fosforečnanových pigmentů

4.6.1. Fázové složení fosforečnanových pigmentů s mineralizátory

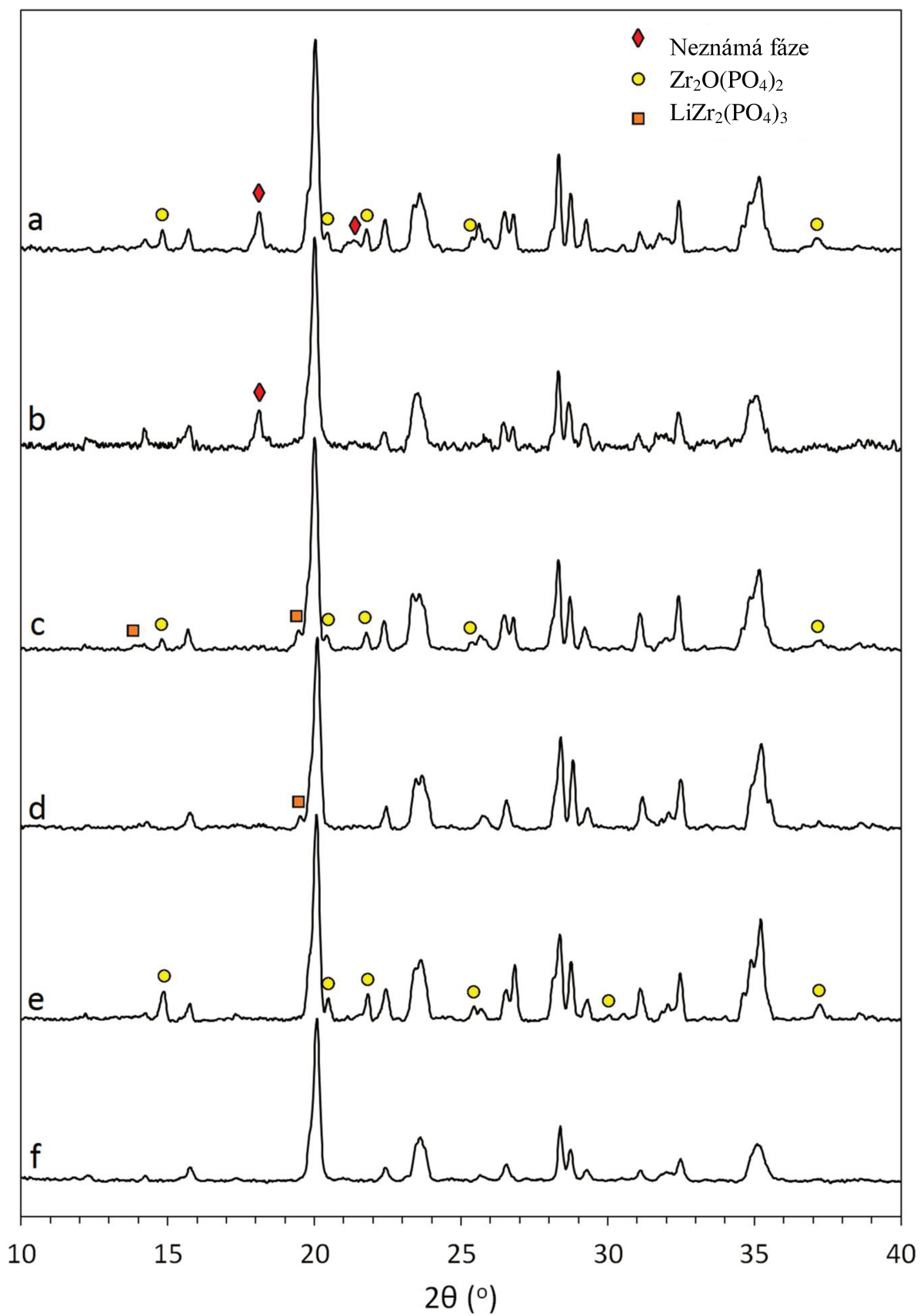
Vliv mineralizátorů na fázové složení fosforečnanových pigmentů byl studován pomocí rentgenové difrakční analýzy, která byla provedena u fosforečnanových pigmentů, které byly připraveny klasickou keramickou metodou i metodou sol-gel a vypálených při teplotě 800, 1000, 1200 a 1300 °C. Analýza byla provedena před i po promytí pigmentů. Ze získaných výsledků vyplývá, že promývací proces nemá vliv na fázové složení pigmentů, a lze učinit závěr, že v pigmentech pravděpodobně nevznikají žádné rozpustné fáze. Výsledky rentgenové difrakční analýzy jsou uvedeny v tabulce XIV a difraktogramy vybraných vzorků

jsou znázorněny na obrázku 35. Při použití klasické keramické metody vedla přítomnost mineralizátorů obsahující Li v pigmentu ke vzniku zanedbatelného doprovodného produktu. Pravděpodobně se jedná o $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ související s NASICON strukturou. V případě metody sol-gel byla také detekována přítomnost doprovodné fáze, která nebyla identifikována. Z hlediska fázového složení nejlepší výsledky poskytuje mineralizátor H_3BO_3 , který způsobuje vznik čisté fáze $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ již při $800\text{ }^\circ\text{C}$ v obou případech způsobů přípravy. Pokud jde o metodu sol-gel, čistá fáze vzniká také při teplotě $800\text{ }^\circ\text{C}$ i bez mineralizátorů, zatímco klasická keramická metoda bez mineralizátorů poskytuje čistou fázi až při teplotě $1100\text{ }^\circ\text{C}$. S ohledem na fázové složení, tak mineralizátor H_3BO_3 poskytuje zásadní výhodu při použití klasické keramické metody. Obecným znakem, který je pozorován u všech vzorků nad $1200\text{ }^\circ\text{C}$, je degradace NASICON-fáze a výskyt $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [110].

Tabulka XIV: Fázové složení vzorků v závislosti na rostoucí teplotě kalcinace

Syntéza	Mineralizátor	T (°C)	Fázové složení
SSR	-	800	ZrP ₂ O ₇ , ZrO ₂ , M ₂ P ₂ O ₇
		1000	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆
		1200	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂
		1300	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂
	Li ₂ CO ₃	800	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ , LiZr ₂ (PO ₄) ₃
		1000	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ , LiZr ₂ (PO ₄) ₃ *
		1200	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ , LiZr ₂ (PO ₄) ₃ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂ *
		1300	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ , LiZr ₂ (PO ₄) ₃ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂
	LiBO ₂	800	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ , LiZr ₂ (PO ₄) ₃
		1000	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ , LiZr ₂ (PO ₄) ₃
		1200	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ , LiZr ₂ (PO ₄) ₃ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂
		1300	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ , LiZr ₂ (PO ₄) ₃ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂
	H ₃ BO ₃	800	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆
		1000	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ *
		1200	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂ *
		1300	Co _{1-x} Mg _x Zr ₄ (PO ₄) ₆ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂
SG	-	800	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ ,
		1000	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ ,
		1200	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂
		1300	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂
	Li ₂ CO ₃	800	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ , neznámá fáze
		1000	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ , neznámá fáze
		1200	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ , neznámá fáze, Zr ₂ O(PO ₄)
		1300	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ , neznámá fáze, Zr ₂ O(PO ₄)
	LiBO ₂	800	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ , neznámá fáze
		1000	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ , neznámá fáze*
		1200	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ , neznámá fáze, Zr ₂ O(PO ₄)*
		1300	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ , neznámá fáze, Zr ₂ O(PO ₄) ₂
	H ₃ BO ₃	800	CoZr ₄ (PO ₄) ₆
		1000	CoZr ₄ (PO ₄) ₆
		1200	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂
		1300	CoZr ₄ (PO ₄) ₆ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂

* Difraktogramy těchto vybraných vzorků jsou uvedeny na obr. 35



Obr. 35: Difraktogramy vybraných vzorků $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$: *a/b* – LiBO_2 , SG, 1200/1000 °C, *c/d* – Li_2CO_3 , SSR, 1200/1000 °C, *e/f* – H_3BO_3 , SSR, 1200/1000 °C

4.6.2. Barevnost fosforečnanových pigmentů s mineralizátory

Barevnost fosforečnanových pigmentů byla měřena při každém kalcinačním kroku, tedy při teplotě 800, 1000, 1200 i 1300 °C. Byla sledována změna barevných parametrů pigmentů v závislosti na kalcinační teplotě. V tabulkách jsou vypočítány barevné difference mezi vzorky s obsahem mineralizátorů a bez mineralizátorů. Tyto hodnoty pomáhají odhalit účinek mineralizátorů pro každý kalcinační stupeň a najít optimální kalcinační teplotu na základě nejsytějšího odstínu. Na obrázcích 36 až 42 je znázorněno zvýšení sytosti a snížení hodnoty jasu po aplikaci mineralizátorů.

V tabulkách XV až XXVI jsou uvedeny naměřené koloristické vlastnosti práškových pigmentů s obsahem mineralizátorů. Z výsledků vyplývá, že přidáním mineralizátorů byly získány sytější a méně jasné pigmenty v porovnání s pigmenty bez mineralizátorů při všech kalcinačních teplotách. Barevné odstíny lze popsat jako fialovo – modré. Nejvýznamnější vliv mineralizátorů byl sledován u pigmentu $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ získaného metodou sol-gel, kdy sytost pigmentů je vyšší než 30 již při teplotě 1000 °C. Barevná difference pro tyto vzorky je 14,8 a 16,1. Takto intenzivního zbarvení pigmentů bez obsahu mineralizátorů nebylo dosaženo ani při dlouhém výpalu při vysokých kalcinačních teplotách. Mineralizátor H_3BO_3 vykazoval největší účinek při vyšších teplotách. Při teplotách 1200 °C byla celková barevná difference nad 23 ve všech zkoumaných sériích a při teplotě 1300 °C byly barevné parametry práškových pigmentů lepší než u pigmentů získaných reakcí v pevné fázi. U všech mineralizátorů se barevnost pigmentů $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, které byly získané sol-gel metodou, zlepšovala s každým krokem kalcinace.

V případě reakcí v pevné fázi byly pozorovány zcela odlišné výsledky v závislosti na použitém mineralizátoru a složení vzorku. Silnější účinky na barevné parametry byly pozorovány u vzorků $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, zatímco substituce hořčíku vedla ke snížení vlivu mineralizátorů. Přidání Li_2CO_3 poskytlo nejhorší výsledek, jeho přítomností nedošlo k výraznému zvýšení sytosti vzorků ve všech kalcinačních stádiích. K významnějšímu snížení jasu došlo pouze při 800 °C. Při vyšších teplotách celková barevná difference u těchto vzorků nepřekročila hodnotu 2,5. Účinek mineralizátoru LiBO_2 nebyl při 1000 a 1200 °C výrazný, ale nejlepší barevné parametry byly v tomto případě získány při kalcinační teplotě 1300 °C. Přidání H_3BO_3 mělo nejsilnější účinek při 1200 °C. Sytost pigmentů získaných při této teplotě byla vyšší než 44,4, což bylo více než hodnoty získané při 1300 °C. Za těchto podmínek byl získán pigment s nejvyšší hodnotou sytosti během disertační práce. U pigmentů $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ připravených za těchto podmínek vypálených při teplotě 1200 °C byla vypočítána nejvyšší

hodnota barevné difference (13,0). Tento mineralizátor při kalcinační teplotě 1200 °C poskytoval nejvýznamnější účinek na barevné vlastnosti pigmentů pro obě metody přípravy [110].

Tabulka XV: Vliv mineralizátorů na barevnost fosforečnanových pigmentů o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ připravených metodou SSR/ 800 °C

Pigment	Metoda přípravy	Mineralizátor	L*	a*	b*	S	ΔE^*_{CIE}
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ 800°C	Bez	80,0	6,6	-5,0	8,3	-
		Li_2CO_3	71,4	6,6	-5,7	8,7	8,7
		LiBO_2	74,9	6,7	-5,7	8,8	5,1
		H_3BO_3	79,5	6,7	-5,2	8,5	0,6

Tabulka XVI: Vliv mineralizátorů na barevnost fosforečnanových pigmentů o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ připravených metodou SSR/ 1000 °C

Pigment	Metoda přípravy	Mineralizátor	L*	a*	b*	S	ΔE^*_{CIE}
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ 1000°C	Bez	70,3	11,0	-9,0	14,2	-
		Li_2CO_3	70,1	11,5	-9,9	15,1	1,0
		LiBO_2	67,4	12,8	-15,4	20,0	7,3
		H_3BO_3	70,2	12,5	-14,2	18,9	5,4

Tabulka XVII: Vliv mineralizátorů na barevnost fosforečnanových pigmentů o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ připravených metodou SSR/ 1200 °C

Pigment	Metoda přípravy	Mineralizátor	L*	a*	b*	S	ΔE^*_{CIE}
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ 1200°C	Bez	58,7	15,3	-30,8	34,4	-
		Li_2CO_3	57,1	16,8	-31,9	36,1	2,5
		LiBO_2	54,6	17,8	-33,3	37,8	5,4
		H_3BO_3	50,6	21,1	-39,1	44,4	14,0

Tabulka XVIII: Vliv mineralizátorů na barevnost fosforečnanových pigmentů o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ připravených metodou SSR/ 1300 °C

Pigment	Metoda přípravy	Mineralizátor	L*	a*	b*	S	ΔE^*_{CIE}
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SSR/ 1300°C	Bez	53,0	19,6	-37,3	42,1	-
		Li_2CO_3	52,8	19,7	-37,6	42,4	0,4
		LiBO_2	52,9	20,3	-37,7	42,8	0,8
		H_3BO_3	49,1	20,5	-37,8	43,0	4,0

Tabulka XIX: Vliv mineralizátorů na barevnost fosforečnanových pigmentů o složení $Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr_4(PO_4)_6$ připravených metodou SSR/ 800 °C

Pigment	Metoda přípravy	Mineralizátor	L*	a*	b*	S	ΔE^*_{CIE}
$Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr_4(PO_4)_6$	SSR/ 800°C	Bez	79,9	6,9	-5,1	8,6	-
		Li_2CO_3	74,4	7,2	-6,0	9,3	5,6
		$LiBO_2$	74,2	6,9	-5,8	9,0	5,8
		H_3BO_3	78,8	6,9	-5,2	8,7	1,1

Tabulka XX: Vliv mineralizátorů na barevnost fosforečnanových pigmentů o složení $Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr_4(PO_4)_6$ připravených metodou SSR/ 1000 °C

Pigment	Metoda přípravy	Mineralizátor	L*	a*	b*	S	ΔE^*_{CIE}
$CoMg_{0,25}Zr_{0,75}(PO_4)_6$	SSR/ 1000°C	Bez	71,4	12,2	-10,2	15,9	-
		Li_2CO_3	71,2	13,1	-10,6	16,9	1,0
		$LiBO_2$	70,6	13,8	-14,9	20,3	5,0
		H_3BO_3	71,3	13,5	-14,3	19,7	4,3

Tabulka XXI: Vliv mineralizátorů na barevnost fosforečnanových pigmentů o složení $Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr_4(PO_4)_6$ připravených metodou SSR/ 1200 °C

Pigment	Metoda přípravy	Mineralizátor	L*	a*	b*	S	ΔE^*_{CIE}
$Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr_4(PO_4)_6$	SSR/ 1200°C	Bez	59,1	16,9	-32,2	36,4	-
		Li_2CO_3	58,1	17,5	-32,8	37,2	1,3
		$LiBO_2$	55,1	19,1	-33,9	38,9	4,9
		H_3BO_3	52,7	21,4	-39,8	45,2	10,9

Tabulka XXII: Vliv mineralizátorů na barevnost fosforečnanových pigmentů o složení $Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr_4(PO_4)_6$ připravených metodou SSR/ 1300 °C

Pigment	Metoda přípravy	Mineralizátor	L*	a*	b*	S	ΔE^*_{CIE}
$Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr_4(PO_4)_6$	SSR/ 1300°C	Bez	53,5	20,1	-36,1	41,3	-
		Li_2CO_3	53,1	20,7	-37,6	42,9	1,7
		$LiBO_2$	52,9	20,5	-38,8	43,9	2,8
		H_3BO_3	51,8	22,2	-40,5	46,2	5,2

Tabulka XXIII: Vliv mineralizátorů na barevnost fosforečnanových pigmentů o složení $CoZr_4(PO_4)_6$ připravených metodou SG/ 800 °C

Pigment	Metoda přípravy	Mineralizátor	L*	a*	b*	S	ΔE^*_{CIE}
$CoZr_4(PO_4)_6$	SG/ 800°C	Bez	79,3	7,3	-16,7	18,2	-
		Li_2CO_3	73,2	8,8	-18,7	20,7	6,6
		$LiBO_2$	75,4	8,5	-17,9	19,8	4,3
		H_3BO_3	78,5	7,7	-16,9	18,6	1,0

Tabulka XXIV: Vliv mineralizátorů na barevnost fosforečnanových pigmentů o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ připravených metodou SG/ 1000 °C

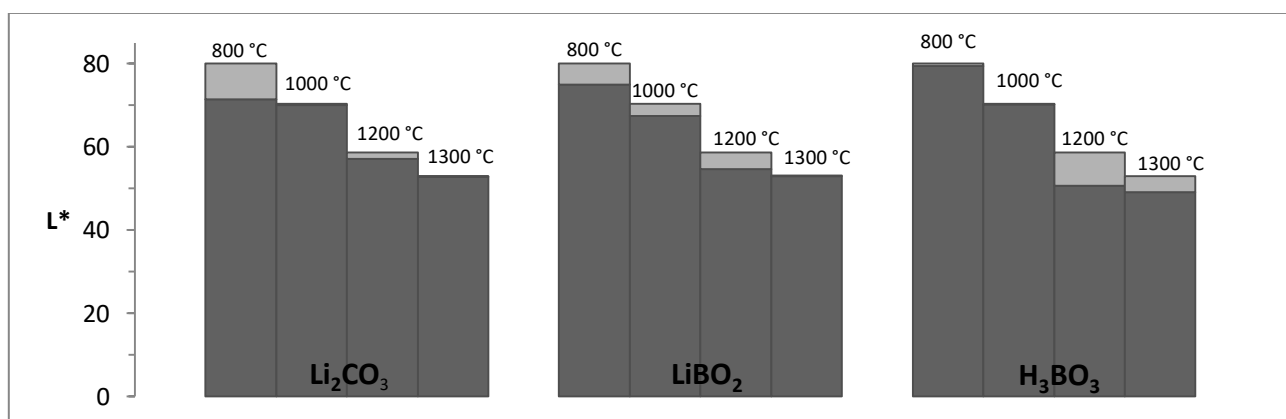
Pigment	Metoda přípravy	Mineralizátor	L*	a*	b*	S	ΔE^*_{CIE}
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SG/ 1000°C	Bez	74,7	10,2	-21,0	23,3	-
		Li_2CO_3	63,1	14,6	-29,1	32,6	14,8
		LiBO_2	62,5	14,8	-30,4	33,8	16,1
		H_3BO_3	68,2	12,5	-24,2	27,2	7,6

Tabulka XXV: Vliv mineralizátorů na barevnost fosforečnanových pigmentů o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ připravených metodou SG/ 1200 °C

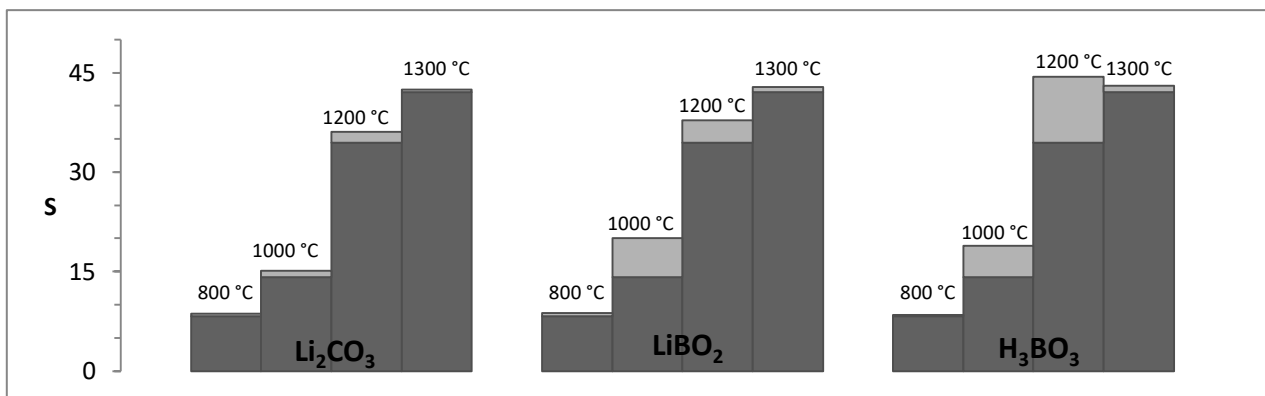
Pigment	Metoda přípravy	Mineralizátor	L*	a*	b*	S	ΔE^*_{CIE}
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SG/ 1200°C	Bez	73,6	10,1	-23,6	23,6	-
		Li_2CO_3	58,1	16,2	-33,9	37,6	19,6
		LiBO_2	57,8	16,3	-34,4	38,1	20,1
		H_3BO_3	55,2	17,1	-35,1	39,0	22,8

Tabulka XXVI: Vliv mineralizátorů na barevnost fosforečnanových pigmentů o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ připravených metodou SG/ 1300 °C

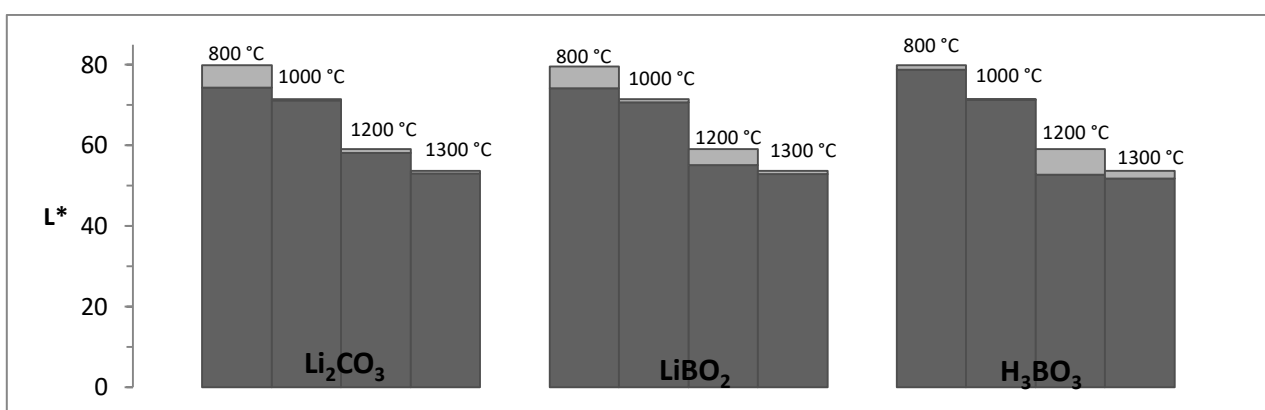
Pigment	Metoda přípravy	Mineralizátor	L*	a*	b*	S	ΔE^*_{CIE}
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	SG/ 1300°C	Bez	58,2	14,4	-30,1	33,4	-
		Li_2CO_3	53,8	19,2	-35,7	40,5	8,6
		LiBO_2	52,4	18,7	-36,0	40,6	9,3
		H_3BO_3	52,1	20,1	-37,2	42,3	11,0



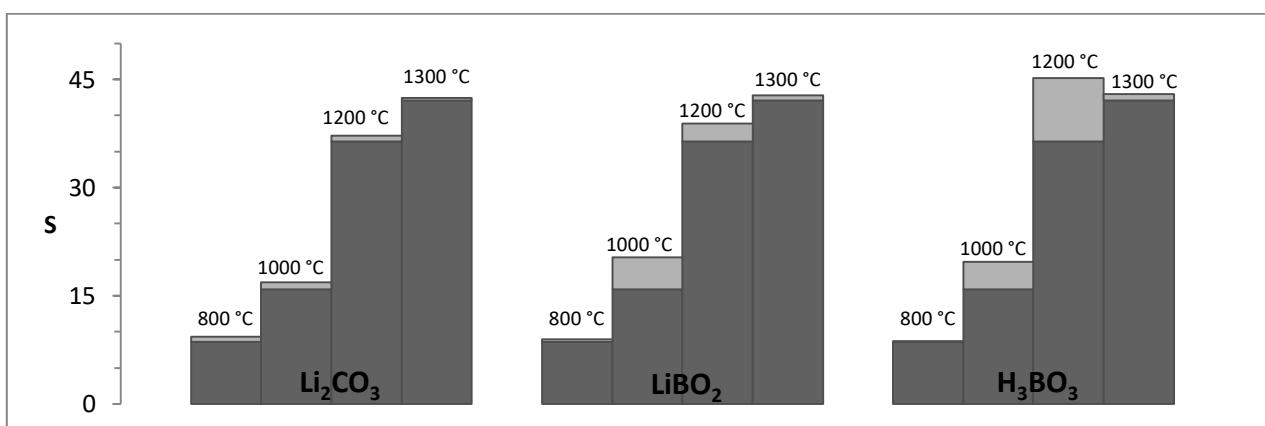
Obr. 36: Vliv mineralizátorů (Li_2CO_3 , LiBO_2 , H_3BO_3) na barevné vlastnosti odpovídající snížení jasu – $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR)



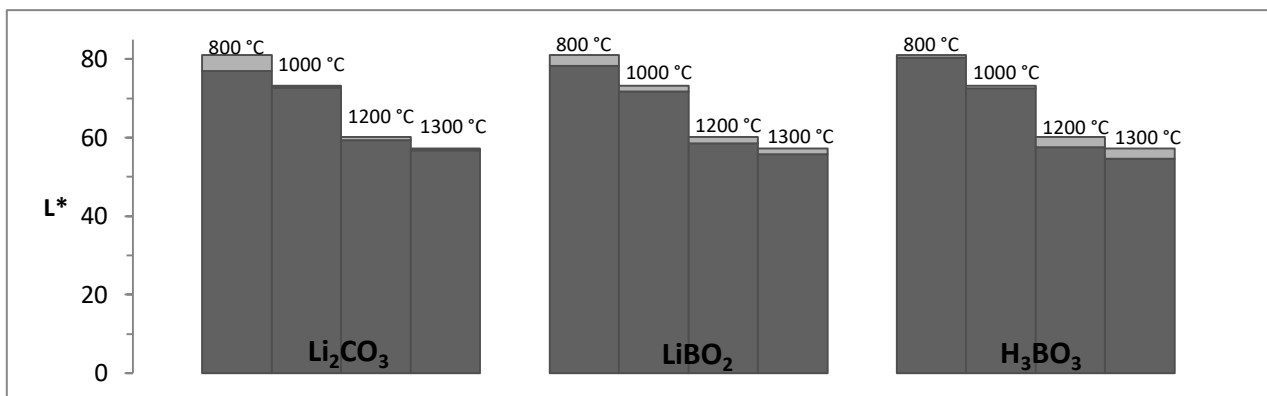
Obr. 37: Vliv mineralizátorů (Li_2CO_3 , LiBO_2 , H_3BO_3) na barevné vlastnosti odpovídající zvýšení sytosti – $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR)



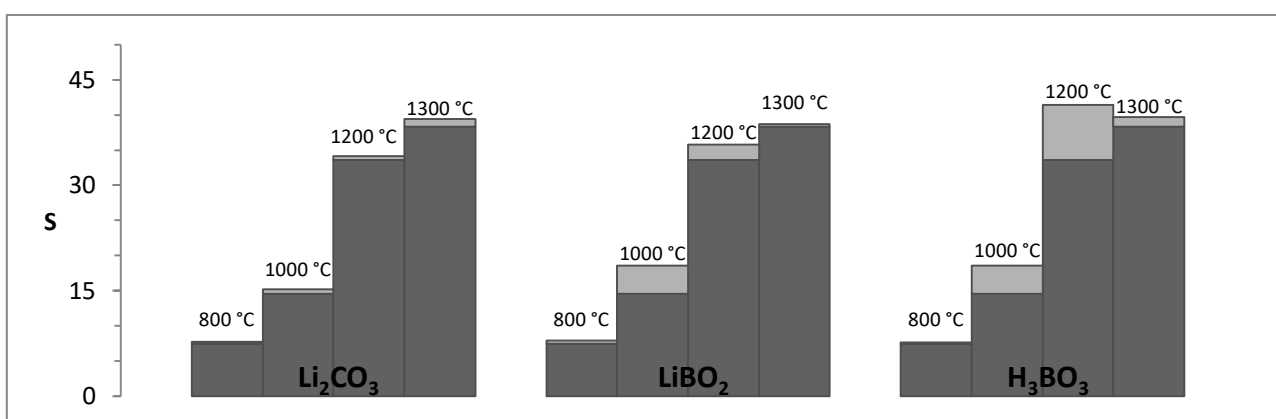
Obr. 38: Vliv mineralizátorů (Li_2CO_3 , LiBO_2 , H_3BO_3) na barevné vlastnosti odpovídající snížení jasu – $\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR)



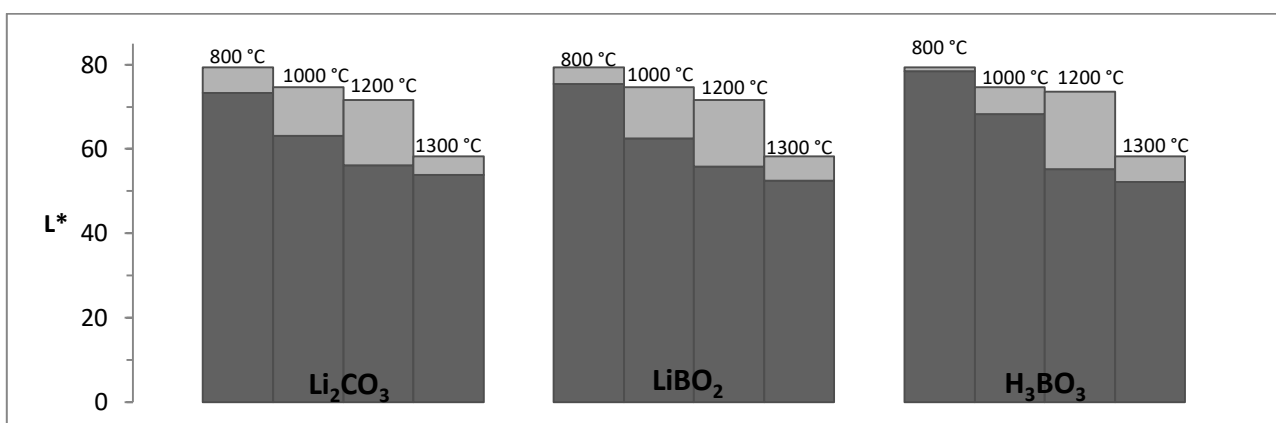
Obr. 39: Vliv mineralizátorů (Li_2CO_3 , LiBO_2 , H_3BO_3) na barevné vlastnosti odpovídající zvýšení sytosti – $\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR)



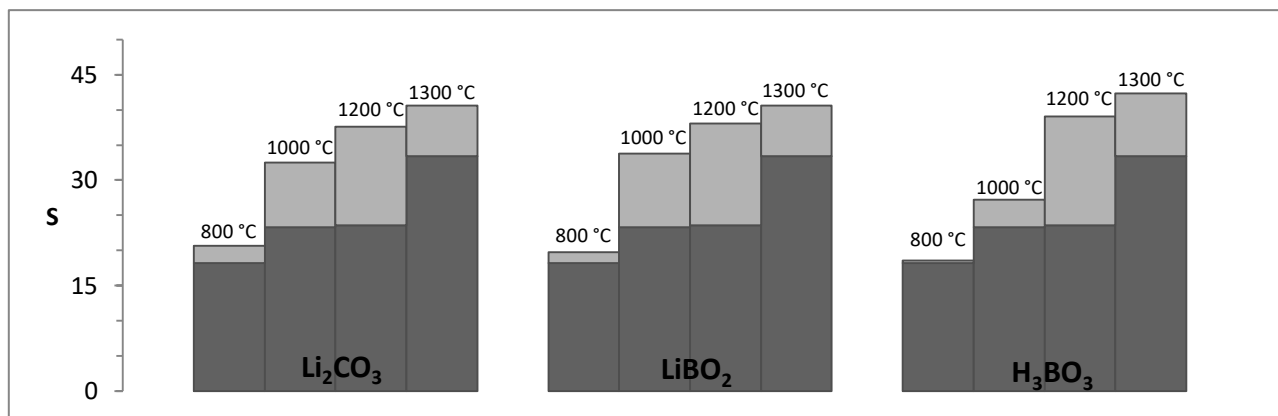
Obr. 40: Vliv mineralizátorů (Li_2CO_3 , LiBO_2 , H_3BO_3) na barevné vlastnosti odpovídající snížení jasů – $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR)



Obr. 41: Vliv mineralizátorů (Li_2CO_3 , LiBO_2 , H_3BO_3) na barevné vlastnosti odpovídající zvýšení sytosti – $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SSR)



Obr. 42: Vliv mineralizátorů (Li_2CO_3 , LiBO_2 , H_3BO_3) na barevné vlastnosti odpovídající snížení jasů – $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SG)



Obr. 43: Vliv mineralizátorů (Li_2CO_3 , LiBO_2 , H_3BO_3) na barevné vlastnosti odpovídající zvýšení sytosti – $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (SG)

4.6.3. Distribuce velikosti částic fosforečnanových pigmentů s mineralizátory

Distribuce velikosti částic byla měřena po rozdužení prášků kalcinovaných při teplotě 1200 °C v achátové třecí misce. Ze získaných výsledků vyplývá, že se významně neliší od výsledků pro pigmenty bez obsahu mineralizátorů. Nebyl pozorován žádný vliv konkrétního mineralizátorů na distribuci velikosti částic. Mineralizátory obsahující Li poskytovaly větší velikost částic v porovnání s pigmenty bez mineralizátorů. Zatímco přítomnost H_3BO_3 nemá žádný vliv s ohledem na velikost částic. Střední hodnota velikosti částic ($d[50]$) pro všechny vzorky je v rozmezí mezi 5,61 – 14,02 μm . Optimální velikost pigmentových částic pro aplikaci do keramických glazur by neměla být větší než 10 μm , proto bude nutné některé pigmenty před aplikací do keramické glazury podrobit mletí [110].

Tabulka XXVII: Velikost částic fosforečnanových pigmentů s mineralizátorem H_3BO_3 připravených klasickou keramickou metodou s použitím $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Pigment	Doba mletí (h)	Surovina	Mineralizátor	$d[10]$ (μm)	$d[50]$ (μm)	$d[90]$ (μm)
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	0	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	H_3BO_3	2,19	19,47	67,44
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	60			0,89	3,87	10,66
$\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	0			2,76	22,88	78,19
$\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	60			0,72	2,49	6,15
$\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	0			1,51	12,85	42,41
$\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	60			0,71	2,47	5,73

Tabulka XXVIII: Velikost částic fosforečnanových pigmentů s mineralizátorem H_3BO_3 připravených klasickou keramickou metodou s použitím H_3PO_4

Pigment	Doba mletí (h)	Surovina	Mineralizátor	d[10] (μm)	d[50] (μm)	d[90] (μm)
$CoZr_4(PO_4)_6$	0	H_3PO_4	H_3BO_3	1,94	16,22	55,4
$CoZr_4(PO_4)_6$	60			0,82	3,17	8,59
$Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr_4(PO_4)_6$	0			1,96	15,49	55,64
$Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr_4(PO_4)_6$	60			0,76	2,56	5,93
$Co_{0,5}Mg_{0,5}Zr_4(PO_4)_6$	0			1,79	14,19	50,06
$Co_{0,5}Mg_{0,5}Zr_4(PO_4)_6$	60			0,76	2,64	6,35

Tabulka XXIX: Velikost částic fosforečnanových pigmentů s mineralizátorem $LiBO_3$ připravených klasickou keramickou metodou s použitím $(NH_4)_2HPO_4$

Pigment	Doba mletí (h)	Surovina	Mineralizátor	d[10] (μm)	d[50] (μm)	d[90] (μm)
$CoZr_4(PO_4)_6$	0	$(NH_4)_2HPO_4$	$LiBO_2$	2,12	14,91	63,58
$Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr_4(PO_4)_6$	0			2,29	16,67	87,22
$Co_{0,5}Mg_{0,5}Zr_4(PO_4)_6$	0			1,68	14,78	106,45

Tabulka XXX: Velikost částic fosforečnanových pigmentů s mineralizátorem $LiBO_3$ připravených klasickou keramickou metodou s použitím H_3PO_4

Pigment	Doba mletí (h)	Surovina	Mineralizátor	d[10] (μm)	d[50] (μm)	d[90] (μm)
$CoZr_4(PO_4)_6$	0	H_3PO_4	$LiBO_2$	2,58	18,81	69,55
$Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr_4(PO_4)_6$	0			3,21	24,08	125,7
$Co_{0,5}Mg_{0,5}Zr_4(PO_4)_6$	0			2,18	15,35	50,06

Tabulka XXXI: Velikost částic fosforečnanových pigmentů s mineralizátorem Li_2CO_3 připravených klasickou keramickou metodou s použitím $(NH_4)_2HPO_4$

Pigment	Doba mletí (h)	Surovina	Mineralizátor	d[10] (μm)	d[50] (μm)	d[90] (μm)
$CoZr_4(PO_4)_6$	0	$(NH_4)_2HPO_4$	Li_2CO_3	2,05	14,74	51,27
$Co_{0,75}Mg_{0,25}Zr_4(PO_4)_6$	0			2,35	16,19	67,34
$Co_{0,5}Mg_{0,5}Zr_4(PO_4)_6$	0			2,10	14,74	56,05

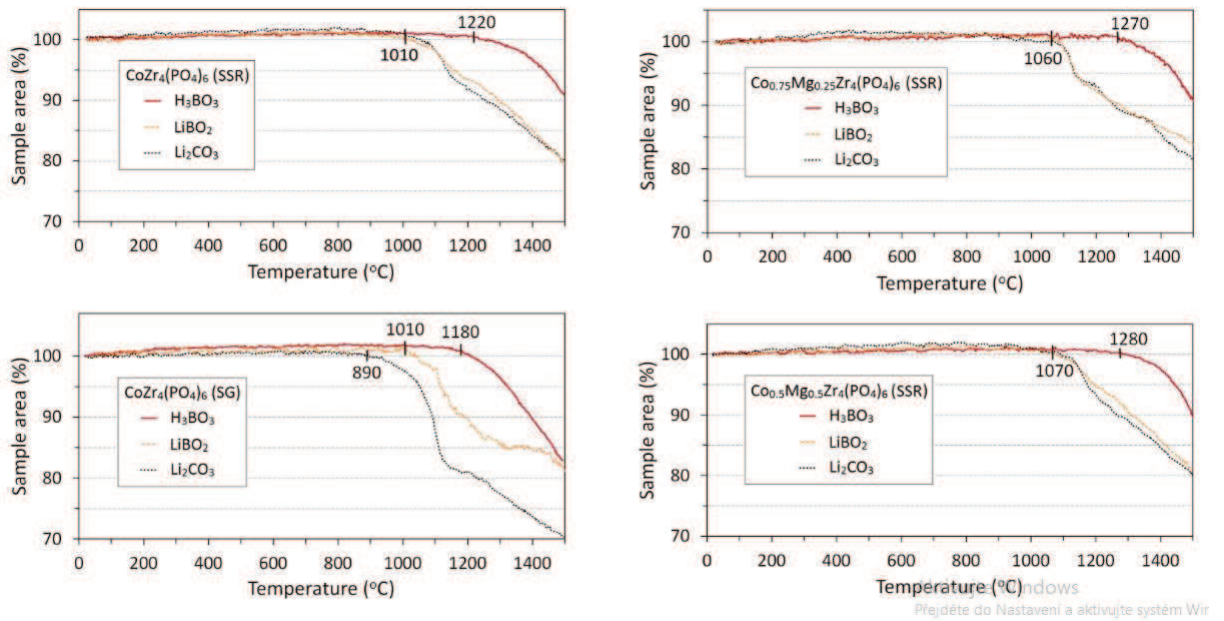
Tabulka XXXII: Velikost částic fosforečnanových pigmentů s mineralizátorem Li_2CO_3 připravených klasickou keramickou metodou s použitím H_3PO_4

Pigment	Doba mletí (h)	Surovina	Mineralizátor	d[10] (μm)	d[50] (μm)	d[90] (μm)
$\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$	0	H_3PO_4	Li_2CO_3	2,65	19,30	61,26
$\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	0			1,86	13,78	73,55
$\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	0			2,36	17,48	112,33

4.6.4. Žárová mikroskopie fosforečnanových pigmentů s mineralizátory

Termická stabilita kalcinovaných prášků (1200 °C) byla studována pomocí žárového mikroskopu v teplotním intervalu 20 – 1500 °C. Dříve již byla diskutována termická stabilita fosforečnanových pigmentů $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ bez mineralizátorů získaných různými metodami. Z výsledků vyplynulo, že klasická keramická metoda poskytuje lepší termickou stabilitu a také substituce Mg za Co pozitivně ovlivnila jejich tepelné vlastnosti.

Výsledky termické stability jsou uvedeny na obrázku 44. Křivky znázorňují změnu plochy vzorku v závislosti na teplotě. Při slinování vzorku dochází ke změně (zmenšení) plochy. Z naměřených křivek vyplývá, že použití mineralizátoru H_3BO_3 ve vzorku $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ vede ke zvýšení termické stability, která je cca o 200 °C vyšší než u vzorků bez mineralizátorů. Pozitivní trend účinku mineralizátoru H_3BO_3 je pozorován i u pigmentů obsahující Mg, jejich termická stabilita se zvýšila o cca 80 °C. Naopak aplikace mineralizátorů obsahující Li téměř neovlivnila stabilitu vzorků $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, zatímco u pigmentů obsahující Mg vedla aplikace mineralizátorů ke snížené termické stability, která se snížila cca o 200 °C [110].



Obr. 44: Závislost změn ploch fosforečnanových pigmentů s mineralizátory v závislosti na teplotě

5. Závěr

Tato disertační práce se zabývala zkoumáním fosforečnanových pigmentů s NASICON strukturou pro aplikace do keramických glazur. Cílem práce bylo připravit fosforečnanové pigmenty a zhodnotit jejich pigmentově-aplikační vlastnosti.

Práškové pigmenty o složení $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ byly připraveny pomocí klasické keramické metody a metody sol-gel za použití výchozích surovin CoCO_3 , MgCO_3 , ZrO_2 a jako zdroj fosforečnanu byly použity dvě odlišné suroviny $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nebo H_3PO_4 . V případě metody sol-gel byl ještě použit $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Pigmenty byly kalcinovány při různých teplotách. Většina pigmentů byla podrobena procesu mletí z důvodu, že velikost částic nebyla optimální pro další aplikace. Pomleté vzorky byly následně aplikovány do dvou typů keramických glazur. Byly vybrány olovnaté glazury z důvodu možnosti porovnání připravených pigmentů s již dříve připravenými pigmenty na pracovišti. Získané vzorky byly ověřovány z hlediska rentgenové difrakční analýzy, velikosti částic, termické analýzy a v neposlední řadě koloristických vlastností. S ohledem na zpřísňující se ekologii byla snaha o snížení obsahu ekologicky nevhodného kobaltu tak, že byla provedena částečná substituce tohoto prvku hořčíkem. Vzorky o složení $\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ a $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ byly připraveny pouze pomocí klasické keramické metody. Dále byl sledován vliv mineralizátorů na fázové složení, velikost částic a barevnost. V případě mineralizátorů se jedná o látky, které jakýmkoliv způsobem ovlivňují reakci v tuhé fázi, zejména snížením teploty reakce. Cílem bylo dosáhnout nižší teploty kalcinace, neboť její hodnota výrazně ovlivňuje celkovou ekonomiku přípravy pigmentu. Byly testovány tři mineralizátory: Li_2CO_3 , LiBO_2 , H_3BO_3 .

U připravených fosforečnanových pigmentů byla ověřena fázová čistota pomocí rentgenové difrakční analýzy. Bylo prokázáno, že vzorky připravené klasickou keramickou metodou za použití $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ procházejí při kalcinaci třemi stupni. Čistá fáze $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ byla detekována při teplotě 1100 °C. Dalším zvyšováním kalcinační teploty byla pozorována další doprovodná fáze ve složení pigmentu. Podobné výsledky byly získány i pro pigmenty připravené pomocí kyseliny trihydrogenfosforečné. V tomto případě je možno považovat za optimální teplotu 1100 °C, kdy vznikl jednofázový pigment. Pro metodu sol-gel byly získány zcela odlišné výsledky. Čistá fáze pigmentu připravených z $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vznikla již při teplotě 800 °C. Zvyšováním teploty výpalu docházelo ke vzniku další fáze jako v předchozím případě. Porovnáním obou metod lze jako optimální metodu zvolit metodu sol-gel, která poskytuje čistou fázi již při teplotě 800 °C.

U vybraných vzorků byly pochody probíhající při termickém zpracování reakčních směsí sledovány pomocí diferenční termické analýzy a termogravimetrické analýzy. Termická stabilita vzorků byla ověřena pomocí žárového mikroskopu a na základě získaných výsledků byly fosforečnanové pigmenty označeny za termicky stabilní a použitelné pro aplikaci do keramických glazur. S ohledem na termické chování lze jako optimální metodu přípravy navrhnout klasickou keramickou metodu. Tato metoda poskytuje vyšší termickou stabilitu pigmentů než metoda sol-gel. Významný vliv na termické chování má i obsah hořčíku ve složení pigmentu. Kromě snížení obsahu kobaltu vede ke zvýšení termické stability pigmentů. Pigmenty jsou stabilní do teploty 1500 °C, vzorky s obsahem hořčíku jsou stabilní nad 1500 °C.

U všech připravených pigmentů byla sledována distribuce velikosti částic. Obě metody syntézy poskytují hodnoty $d[50]$ v intervalu 10,5 – 14,48 μm . Substituce kobaltu hořčíkem vede ke snížení střední velikosti částic a v případě pigmentu $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ je velikost částic rozdělena do dvou intervalů 0,2 – 50 μm a 80 – 400 μm .

Pro zjištění morfologie částic byla provedena SEM analýza, vzorky pigmentů jsou tvořeny agregáty různých velikostí a nepravidelného tvaru. V případě pigmentů o složení $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ byly pozorovány velké částice od 70 – 120 μm a velký počet menších částic od 1 – 20 μm . Tyto výsledky jsou v dobré shodě s výsledky distribuce velikosti částic, kdy lze pozorovat dvě distribuční oblasti. Všechny připravené pigmenty mají velikost částic větší než 20 μm , což je hraniční velikost pro aplikaci pigmentů do keramických glazur. Z tohoto důvodu byly pigmenty podrobeny mletí v laboratorním planetárním mlýnu. Po mletí byly získány vzorky, které byly vhodné pro aplikaci do keramických glazur. S ohledem na velikost částic komplikovanější metoda sol-gel neposkytuje žádnou výhodu jako zlepšení homogenity nebo menší velikost částic. Klasická keramická metoda nezpůsobuje zhoršení těchto parametrů.

Vzhledem k tomu, že připravené keramické pigmenty byly testovány jako keramické, tak byla barevnost měřena po každém kalcinačním stupni. Na základě získaných hodnot sytosti a jasu pigmentů byly zvoleny vhodné kalcinační podmínky. U vzorků byly pozorovány nepravidelné změny barevných parametrů. Jako optimální teplota byla zvolena 1300 °C s dobou kalcinace 6 hodin pro klasickou keramickou metodu a 12 hodin pro metodu sol-gel. Metoda sol-gel neposkytuje s výjimkou fázového složení, kdy čistá fáze vzniká při teplotě již 800 °C, jinou výhodu, a proto jako vhodnější metodu přípravy lze doporučit méně

komplikovanější klasickou keramickou metodu. Všechny připravené pigmenty vykazují syté unikátní modrofialové odstíny. Méně jasné odstíny byly pozorovány pouze při aplikaci hořčíku o $x = 0,5$. Všechny vzorky vykazovaly vynikající termickou stabilitu a barevné vlastnosti a lze tedy tyto sloučeniny považovat za účinné pigmenty vhodné pro vybarvování keramických glazur.

Dále byl zkoumán vliv třech vybraných mineralizátorů Li_2CO_3 , LiBO_2 a H_3BO_3 na tvorbu, termickou stabilitu a koloristické vlastnosti $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$. Z vypočítaných celkových barevných diferencí mezi vzorky s obsahem mineralizátorů a bez něj byl sledován efekt použitého mineralizátoru. S ohledem na fázové složení přinesl mineralizátor H_3BO_3 zásadní výhodu u pigmentů připravených klasickou keramickou metodou, kdy čistá fáze byla zjištěna již při teplotě $800\text{ }^\circ\text{C}$, což je o $300\text{ }^\circ\text{C}$ méně než bez použití mineralizátoru. Mineralizátory s obsahem Li spíše ovlivňují pigmenty negativně, byla pozorována další fáze $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Pozitivní efekt mineralizátorů byl pozorován i s ohledem na barevné vlastnosti, kdy vznikly sytější a méně jasné pigmenty. Nejvýraznější účinek byl pozorován u $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$, který byl získán sol-gel metodou za použití mineralizátorů obsahujících Li. U některých vzorků byla naměřena hodnota sytosti nad 30, což bez obsahu mineralizátorů by nebylo možno dosáhnout ani při vysokých teplotách výpalu. Pozitivní vliv mineralizátoru H_3BO_3 byl sledován také na termickou stabilitu připravených pigmentů. Termická stabilita byla zvýšena cca o $200\text{ }^\circ\text{C}$ pro obě metody přípravy. Stejný efekt byl pozorován i pigmentů s obsahem hořčíku, kdy termická stabilita se zvýšila cca o $80\text{ }^\circ\text{C}$. Mineralizátory s obsahem Li termickou stabilitu neovlivnily, zatímco u pigmentů s obsahem hořčíku došlo k negativnímu efektu.

Lze tedy konstatovat, že uvedený typ sloučenin lze aplikovat do keramických glazur, kde poskytuje unikátní barevný odstín a také se povedlo ověřit možnost částečné substituce kobaltu hořčíkem, která poskytuje pozitivní vliv na životní prostředí, přičemž obsah hořčíku nemá významný vliv na barevný odstín, ale zlepšuje termickou stabilitu.

6. Literatura

1. Šulcová P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení, Pardubice, Univerzita Pardubice, 2008.
2. Trojan M., Kalenda P., Šolc Z.: Technologie anorganických pigmentů, Pardubice, VŠCHT Pardubice, 1991.
3. Buxbaum G. Introduction to inorganic high performance pigments. In: Smith HM, editor. High performance pigments, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA; 2002, p. 3-6.
4. Internet: https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_phosphate
5. CPMA: Classification and Chemical Descriptions of the Complex Inorganic Color Pigments. 4thed., Alexandria, Virginia, USA, 2013.
6. Hong HYP (1976) Mater Res Bull 11:173.
7. Anantharamulu N, Koteswara Rao K (2011) Journal Mater Sci 46:2821-2837.
8. Alamo J. (1993) Solid State Ionics 63-65:547-61.
9. Orlova AI. (2003) Czech J Phys 53:A649-55.
10. Trojan M. (1987) Dyes Pigm 8:129-40.
11. Trojan M. (1990) Dyes Pigm 12:307-18.
12. Agency for Toxic Substances & Disease registry (ATSDR). 2004. Toxicological profile for cobalt. [Internet]. Atlanta: Department of Health and Human Services, Public health Service. [updated 2011 March 3]. Available from <http://www.atsdr.cdc.gov/>
13. Ove HL, Peder K (1968) Acta Chem Scand 22:1822.
14. Boilot JP, Salanie JP, Desplances G, Le Potier D (1979) Mater Res Bull 14:1469.
15. Schmid H, De Jonghe LC, Cameron C (1982) Solid State Ion 6:57.
16. Kohler H, Schulz H (1983) Solid State Ion 9-10:795.
17. Subramanian MA, Rudolf PR, Clearfield A (1985) J Solid State Chem 60:172.
18. Alamo J (1993) Solid State Ion 63-65:547.
19. Tran Qui D, Capponi JJ, Gondrand M, Saib M, Joubert JC, Shannon RD (1981) Solid State Ion 3-4:219.
20. Bogusz W, Krok F, Piszczatowski W (1999) Solid State Ion 119:145.
21. Slade RCT, Young KE, Bonanos N (1991) Solid State Ion 46:83.
22. Vaitkus R, Orliukas A, Bukun N, Ukshe E (1989) Solid State Ion 36:231.
23. Ivanov-Schitz K, Bykov AB (1997) Solid State Ion 100:153.

24. Clearfield A, Jesus P, Cotman RN (1981) *Solid State Ion* 5:301.
25. Izquierodo R, Quenneville E, Trigylidas D, Girand F, Meunier M, Ivanov D, Paleologou M, Yelon A (1997) *J Electrochem Soc* 144:L323.
26. Winand JM, Rulmont A, Tarte P (1991) *J Solid State Chem* 93:341.
27. Nakamura O, Saito Y, Kodama M, Yamamoto Y (1996) *Solid State Ion* 89:159.
28. Subramanian MA, Rudolf PR, Clearfield A (1985) *J Solid State Chem* 60:172.
29. Feltz A, Barth S (1983) *Solid State Ion* 9-10:817.
30. de la Rochere M, d'Yvoire F, Collin G, Comes R, Boilot JP (1983) *Solid State Ion* 9-10:825.
31. d'Yvoire F, Pintard-Screpel M, Bretey E, de la Rochere M (1983) *Solid State Ion* 9-10:851.
32. Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, Imanaka N, Adachi G (1990) *Solid State Ion* 40-41:43.
33. Barj M, Lucazeau G, Delmas C (1992) *J Solid State Chem* 100:141.
34. Barj M, Perthezis H, Colomban Ph (1983) *Solid State Ion* 9-10:845.
35. Robertson AD, West AR, Ritchie AG (1997) *Solid State Ion* 104:1.
36. Knauth P (2009) *Solid State Ion* 180:911.
37. Michele C, Sonia S (2000) *Solid State Ion* 136–137:489.
38. Casciola M, Costantino U, Merlini L, Andersen IGK, Andersen EK (1988) *Solid State Ion* 26:229.
39. Subramanian MA, Subramaiun R, Clearfield A (1986) *Solid State Ion* 18-19:562.
40. Tran Qui D, Hamdoune S (1987) *Acta Crystallogr C* 43:397.
41. Martinez-Juarez A, Rojo JM, Iglesias JE, Sanz J (1995) *Chem Mater* 7:1857.
42. Martinez A, Rajo JM, Iglesias JE, Sanz J, Rojas RM (1994) *Chem Mater* 6:1790.
43. Paris MA, Martinez-Juareg A, Iglesias JE, Rojo JM, Sanz J (1997) *Chem Mater* 9:1430.
44. Petit D, Colomban Ph, Collin G, Boilot JP (1986) *Mater Res Bull* 21:365.
45. Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, Imanaka N, Adachi G (1993) *Solid State Ion* 62:309.
46. Losilla ER, Bruque S, Aranda MAG, Moreno-Real L, Morin E, Quarton M (1998) *Solid State Ion* 112:53.
47. Shi-chun L, Jian-yi C, Zu-xiang L (1988) *Solid State Ion* 28-30.
48. Ado K, Saito Y, Asai T, Kageyama H, Nakamura O (1992) *Solid State Ion* 53-56:723.

49. Wong S, Newman PJ, Best AS, Nairn KM, MacFarlane DR, Forsyth M (1998) *J Mater Chem* 8:2199.
50. Stenina IA, Pinus IY, Rebrov AI, Yaroslavtsev AB (2004) *Solid State Ion* 175:445.
51. Wang S, Hwu SJ (1991) *J Solid State Chem* 90:377.
52. Sigaryov SE, Genkina EA, Maximov BA (1990) *Solid State Ion* 37:261.
53. Yao PC, Fray DJ (1983) *Solid State Ion* 8:35.
54. Mbandza A, Bordes E, Courtine P (1985) *Mater Res Bull* 20:251.
55. Serghini A, Brochu R, Ziyad M, Loukah M, Vedrine JC (1991) *J Chem Soc Faraday Trans* 87:2487.
56. Taoufik I, Haddad M, Nadiri A, Brochu R, Berger R (1999) *J Phys Chem Solids* 60:701.
57. Vithal M, Srinivasulu B, Koteswara Rao K, Mohan Rao Ch (2000) *Mater Lett* 45:58.
58. Koteswara Rao K, Anantharamulu N, Mishra AK, Bansal C, Vithal M (2005) *Solid State Commun* 135:692.
59. Srinivasulu B, Vithal M (1999) *J Mater Sci Lett* 18:1771.
60. Koteswara Rao K, Bhatnagar AK, Sarkar S, Vithal M (2003) *Mater Lett* 57:4478.
61. Perret R, Boudjada A (1976) *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques* 282:245.
62. Arsalane S, Ziyad M, Coudurier G, Vedrine JC (1996) *J Catal* 159:162.
63. Brik Y, Kacimi M, Bozon-Verduraz F, Ziyad M (2001) *Microporous Mesoporous Mater* 43:103.
64. Leclaire A, Borel MM, Grandin A, Raveau B (1991) *Mater Res Bull* 26:207.
65. Leclaire A, Borel MM, Grandin A, Raveau B (1989) *Acta Crystallogr C* 45:699.
66. Gopalakrishnan J, Kasturi Rangan K (1992) *Chem Mater* 4:745.
67. Venkataraman T, Ashok KS, Gopalakrishnan J (1999) *J Mater Chem* 9.
68. Holland TJB (1980) *Am Mineral* 65:129.
69. Sugantha M, Varadaraju UV, Subba Rao GV (1994) *J Solid State Chem* 111:33.
70. Hasegawa Y, Imanaka N (2006) *J Alloy Compd* 408-412:66.
71. Nunotani N, Tamura S, Imanaka N (2009) *Chem Lett* 38:658.
72. Nunotani N, Sawada M, Tamura S, Imanaka N (2010) *Bull Chem Soc Jpn* 83:415.
73. Berry FJ, Costantini N, Smart LE (2006) *Solid State Ion* 177:2889.
74. Chakir M, Jazouli AE, Chaminade JP (2006) *Powder Diffr* 21:210.
75. Salah AA, Jozwiak P, Zaghbi K, Garbarczyk J, Gendron F, Mauger A, Julien CM (2006) *Spectrochim Acta A* 65:1007.

76. Marriappan CR, Galven C, Crosnier-Lopez P, Berre FL, Bohnke O (2006) *J Solid State Chem* 179:450.
77. Aatiq A (2004) *Powder Diffr* 19:272.
78. Aatiq A, Hassine R, Tigha MR, Saadoune I (2005) *Powder Diffr* 20:33.
79. Benmokhtar S, El Jazouli A, Aatiq A, Chaminade JP, Gravereau P, Wattiaux A, Fourne`s L, Grenier JC (2007) *J Solid State Chem* 180:2004.
80. Navulla A (2010) *Solid State Ion* 181:659.
81. Susman S, Delbeeq CJ, McMillan JA (1983) *Solid State Ion* 9-10:667.
82. Sobha KC, Rao KJ (1996) *J Non-Cryst Solids* 201:52.
83. Prakash GV, Nachimuthu P, Vithal M, Jagannathan R (1999) *Bull Mater Sci* 22:121.
84. Banu T, Koteswara Rao K, Vithal M (2003) *Phys Chem Glasses* 44:30.
85. Xu X, Wen Z, Wu J, Yang X (2007) *Solid State Ion* 178:29.
86. Nagamine K, Hirose K, Honma T, Komatsu T (2008) *Solid State Ion* 179:508.
87. Berry FJ, Greaves C, Marco JF (1992) *J Solid State Chem* 96:408.
88. Berry FJ, Marco JF, Vithal M (1994) *Hyperfine Interact* 83:351.
89. Delmas C, Nadiri A, Soubeyroux JL (1988) *Solid State Ion* 28-30:419.
90. Ohkawa H, Yoshida K, Saito M, Uematsu K, Toda K, Sato M (1999) *Chem Lett* 1017.
91. Saidi MY, Barker J, Huang H, Swoyer JL, Adamson G (2002) *Electrochem Solid State Lett* 5:A149
92. Aatiq A, Menetrier M, El Jazouli A, Delmas C (2002) *Solid State Ion* 150:391.
93. Aatiq A, Delmas C, El Jazouli A (2001) *J Solid State Chem* 158:169.
94. Alamo J, Roy R (1984) *J Am Ceram Soc* 67:c78.
95. Limaye SY, Agrawal DK, Mckinstry HA (1987) *J Am Ceram Soc* 70:c232.
96. Srikanth V, Subbarao EC, Agrawal DK, Huang C-Y, Roy R (1991) *J Am Ceram Soc* 74:365.
97. Anantharamulua N, Koteswara Rao K, Vithal M, Prasad G (2009) *J Alloys Compd* 479:619.
98. Alamo J. (1993) *Solid State Ionics* 63-65:547-61.
99. Agrawal DK, Stubican VS. (1985) *Mater Res Bull* 20:99-106.
100. Rashmi Ch, Shrivastava OP. (2011) *Solid State Sci* 13:444-54.
101. Shchelokov I, Asabina E, Sukhanov M, Ermilova M, Orekhova N, Pet'kov V, et al. (2008) *Solid State Sci* 10:513-17.

102. Brochu R, El-Yacoubi M, Louer M, Serghini A, Alami M, Louer D. (1997) Mater Res Bull 32:15-23.
103. Kazakos-Kijowski A, Komarneni S, Agrawal D, Roy R. (1988) Mater Res Bull 23:1177-84.
104. Ermilovaa MM, Sukhanova MV, Borisova RS, Orekhovaa NV, Pet'kov VI, Novikovac SA, et al. (2012) Catal Today 193:37-41.
105. Chen T, Sun G, Ma Sh, Yang X, Hu Ch. (2012) Mater Res Bull 47:602-7.
106. Breval E, Agrawal DK. (1998) J Am Ceram Soc 81[7]:1729-35.
107. www.hunterlab.com
108. Šulcová P., Beneš L.: Experimentální metody v anorganické technologii, Pardubice, Univerzita Pardubice, 2008.
109. Gorodylova N, Kosinová V, Dohnalová Ž, Bělina P, Šulcová P. (2013) Dyes Pigm 98:393-404.
110. Gorodylova N., Kosinová V., Dohnalová Ž., Bělina P., Šulcová P. (2014) Dyes Pigm, 111:156-161.

7. Seznam publikací autorky

1. Gorodylova N., Kosinová V., Dohnalová Ž., Bělina P., Šulcová P.: A comparative study of the influence of mineralisers on the properties of $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ -based pigments, *Dyes and Pigments* 111 (2014) 156-161.
2. Gorodylova N., Kosinová V., Šulcová P., Bělina P., Vlček M.: $\text{Cr}_{1/3}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ with unusual tetrahedral coordination of Cr(III): peculiarities of the formation, thermal stability and application as a pigment, *Dalton Transaction*, 43(41) (2014) 15439-15449.
3. Gorodylova N., Kosinová V., Dohnalová Ž., Šulcová P., Bělina P.: Thermal stability and colour properties of $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$, *J. Therm. Anal. Calorim.* 126 (2016) 121-128.
4. Gorodylova N., Kosinová V., Šulcová P.: Interrelations between composition, structure, Thermal stability, and chromatic characteristics of new NACICON-related solid solutions of $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$, *Ceramics International* 43 (2017) 14629-14635.
5. Kosinová V., Gorodylova N., Bělina P., Šulcová P.: Synthesis and examination of $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ for pigmentary application, *International Days of Materials Science*, Pardubice, 25.9.-26.9.2012, s. 40 (poster).
6. Gorodylova N., Kosinová V., Bělina P., Šulcová P.: NZP-related zirconium phosphates as thermally stable inorganic pigments for coloration of ceramic glazes, 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Vilnius (Litva), 27.8.-30.8.2013, s. 133 (přednáška).
7. Gorodylova N., Kosinová V., Bělina P., Šulcová P.: Study on complex chromium zirconium phosphates for application as inorganic colourants, *Thermal Analysis and Calorimetry in Industry and Research*, Berlin, 16.9.-19.9.2014, B3 (přednáška).
8. Gorodylova N., Kosinová V., Bělina P., Šulcová P.: Crystallography of Cr^{3+} in nasicon structure, 12th Conference on calorimetry and thermal analysis and 5th Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference, Zakopane, 6.9.-10.9.2015, s.164-165 (přednáška).
9. Gorodylova N., Kosinová V., Dohnalová Ž., Šulcová P., Bělina P.: Thermoanalytical investigation of the formation of $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ and its thermal stability, 12th Conference on calorimetry and thermal analysis and 5th Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference, Zakopane, 6.9.-10.9.2015, s. 204-205 (poster).
10. Gorodylova N., Kosinová V., Bělina P., Dohnalová Ž., Šulcová P.: Effect of crystal field parameters of Cr^{3+} on colour hue of $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid solution, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Ljubljana (Slovenia), 25.8.-28.8.2015, s. 103 (přednáška).

11. Gorodylova N., Kosinová V., Bělina P., Šulcová P.: Relations between crystal field strength and chromatic characteristics of Cr-containing phosphates on example of the solid solutions in $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3\text{-NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ system, Sb. 16. KSAP-PM, Pardubice, 25.9.2014, s. 59-63 (poster).
12. Kosinová V., Gorodylova N., Bělina P., Šulcová P.: Optical and thermal characteristics of Ln-doped $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 4th Technological Conference on Chemical Technology, Mikulov, 25.4.- 27.4.2016, s. 229-234 (poster).