

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Směsné pigmenty oxidického typu
Disertační práce

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 mojí 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. X/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 9. 2. 2020

Ing. Lucie Karolová

Děkuji doc. Ing. Žanetě Dohnalové, Ph.D. za všestrannou pomoc, podporu, cenné odborné rady a vedení během mého doktorského studia. Děkuji také své rodině a svému příteli za podporu, trpělivost a pochopení během celého mého studia.

Na tomto místě bych rovněž ráda poděkovala prof. Ing. Miroslavu Trojanovi, DrSc. za zadání velmi zajímavého tématu disertační práce, jeho neutuchající podporu, pomoc, obětavost a hlavně lidskost, díky níž mi byl oporou nejen po dobu mého studia.

ANOTACE

Tato práce je věnována přípravě kasiteritových pigmentů, které by zejména v aplikaci do keramické glazury poskytovaly modrofialové až fialové odstíny. Byl zkoumán vliv sekundárních příměsí, metody přípravy a mineralizátorů na pigmentově-aplikační vlastnosti připravených pigmentů. Tyto materiály byly zkoumány termickou analýzou a rentgenovou difrakční analýzou. Po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury byly také hodnoceny z hlediska barevných vlastností a distribuce velikosti částic.

KLÍČOVÁ SLOVA

keramické pigmenty, kasiterit, fialové pigmenty, barevné vlastnosti, distribuce velikosti částic

TITLE

Mixed metal oxide pigments

ANNOTATION

This work is devoted to the preparation of cassiterite pigments, which are mainly applied to ceramic glazes providing blue-violet to violet shades. The influence of secondary chromophores, preparation method and mineralizers on pigment application properties of prepared pigments was investigated. These materials were examined by thermal analysis and X-ray diffraction analysis. After their application into organic binder system and into ceramic glazes they were evaluated for colour characteristics and the particle size distribution.

KEYWORDS

ceramic pigments, cassiterite, violet pigments, colour properties, particle size distribution

OBSAH

1	TEORETICKÁ ČÁST	10
1.1	Pigmenty	10
1.2	Anorganické pigmenty	11
1.2.1	Rozdělení anorganických pigmentů	11
1.3	Keramické pigmenty	16
1.3.1	Kasiteritové pigmenty	19
1.3.2	Další pigmenty s obsahem SnO ₂	26
1.3.3	Významné modré a fialové pigmenty	32
1.4	Metody přípravy keramických pigmentů	35
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
2.1	Použité chemikálie a zařízení	40
2.1.1	Použité chemikálie na syntézu pigmentů	40
2.1.2	Použité materiály na aplikační testy pigmentů	40
2.1.3	Použitá zařízení	40
2.2	Příprava kasiteritových pigmentů	41
2.2.1	Příprava pigmentů keramickou metodou	41
2.2.2	Příprava pigmentů mechanickou aktivací za sucha	41
2.2.3	Příprava pigmentů mechanickou aktivací za mokra	42
2.2.4	Kalcinace reakčních směsí a zpracování kalcinátů	42
2.3	Aplikace připravených pigmentů do pojiv	43
2.3.1	Aplikace pigmentů do organického pojivového systému	43
2.3.2	Aplikace pigmentů do keramické glazury	43
2.4	Měření barevných vlastností	44
2.5	Měření distribuce velikosti částic pigmentů	44
2.6	Rentgenová difrakční analýza připravených pigmentů	45
2.7	Termická analýza	45
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	46
3.1	Hodnocení pigmentů typu Sn _{1-(x+y)} Co _x P _y O ₂ připravených keramickou metodou	47
3.1.1	Vliv rostoucí koncentrace iontů kobaltu na pigmentově-aplikační vlastnosti	47
3.1.2	Střední velikost částic a šíře distribuce Sn _{1-(x+y)} Co _x P _y O ₂ pigmentů	51
3.1.3	Fázové složení Sn _{1-(x+y)} Co _x P _y O ₂ pigmentů	52
3.1.4	Optimální podmínky pro syntézu Sn _{0,76} Co _{0,08} P _{0,16} O ₂ pigmentů	53
3.2	Hodnocení pigmentů typu Sn _{0,76} Co _{0,08} P _{0,16} Zr _{0,008} O ₂ připravených keramickou metodou	54
3.2.1	Popis vzniku kasiteritových pigmentů metodami termické a XRD analýzy	54

3.2.2	Barevné parametry základního pigmentu $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$	60
3.2.3	Vliv příměsí a teploty syntézy na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů	60
3.2.4	Vzájemné porovnání jednotlivých příměsí a shrnutí dosavadních výsledků	76
3.3	Příprava $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ ($Z = \text{Ti}, \text{Tb}, \text{Mn}$) pigmentů metodou mechanické aktivace za sucha a za mokra	77
3.3.1	Hodnocení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za sucha a za mokra	78
3.3.2	Hodnocení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za sucha a za mokra	82
3.3.3	Hodnocení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za sucha a za mokra	86
3.4	Syntéza $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ ($Z = \text{Tb}^{4+/3+}, \text{Mn}^{4+}$) pigmentů s využitím mineralizátorů	91
3.4.1	Vliv mineralizátorů na fázové složení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů	91
3.4.2	Vliv mineralizátorů na kvalitu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ aplikací do organického pojiva	92
3.4.3	Vliv mineralizátorů na kvalitu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ aplikací do keramické glazury	96
3.4.4	Vliv mineralizátorů na fázové složení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů	99
3.4.5	Vliv mineralizátorů na kvalitu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ aplikací do organického pojiva	100
3.4.6	Vliv mineralizátorů na kvalitu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ aplikací do keramické glazury	103
4	ZÁVĚR	106
5	LITERATURA	110
6	SEZNAM AUTOROVÝCH PUBLIKACÍ	123
6.1	Seznam autorových publikací jako hlavního autora	123
6.2	Seznam autorových publikací jako spoluautora	125
7	PŘÍLOHY – VZORNÍKY	126

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

L*	- souřadnice jasové složky
a*	- barevná souřadnice (zelená-červená)
b*	- barevná souřadnice (modrá-žlutá)
CIE	- mezinárodní komise pro osvětlení (Commission International de l'Éclairage)
CPMA	- Asociace výrobců barevných pigmentů (Color Pigments Manufacturers Association, Inc.)
NIR	- blízká infračervená oblast záření
IR	- infračervené záření
XANES	- spektroskopie blízké struktury rentgenové absorpční hrany
EXAFS	- extended X-ray absorption fine structure
ESR	- elektronová paramagnetická rezonance
XRD	- rentgenová difrakční analýza
TG/DTA	- termogravimetrie/ diferenční termická analýza
d ₁₀ , d ₅₀ , d ₉₀	- hodnoty velikosti částic, dolní decil, medián, horní decil [μm]
span	- šíře distribuce velikosti částic
λ	- vlnová délka záření [nm]
H°	- míra barevného tónu v cylindrických souřadnicích [°]
S	- sytost barvy
X, Y, Z	- trichromatické složky
D65/10°	- normalizované denní bílé světlo, doplňkový 10° pozorovatel
Δ	- diference

ÚVOD

Sypké anorganické pigmenty poskytují nepřeherné množství barev. Nenabízejí tak syté odstíny jako pigmenty organické, avšak vynikají vyšší termickou stabilitou. Poptávka po těchto práškových materiálech, které mohou být používány pro vybarvování stavebních hmot, keramických a smaltovaných výrobků, nátěrových hmot či plastů, stále narůstá. V současné době je výzkum anorganických pigmentů soustředěn zejména na vývoj hygienicky a ekologicky vyhovujících sloučenin. Tyto nově syntetizované práškové materiály mnohdy obsahují prvky vzácných zemin, které jsou netoxické a mají specifické optické vlastnosti. Rovněž jsou hojně vyvíjeny a zkoumány speciální anorganické pigmenty, které nabízejí vedle vybarvovací schopnosti, další zajímavé vlastnosti, např. schopnost reflektivity v blízké infračervené oblasti. Tyto pigmenty nacházejí uplatnění především ve stavebním, vojenském či keramickém průmyslu. Jejich použití vede ke zvýšení odrazivosti NIR záření, čímž snižují nahromadění tepla a nedochází tak k nežádoucímu přehřívání probarvených povrchů (např. budov). Keramické pigmenty se též řadí mezi speciální anorganické pigmenty, které se vyznačují nejen vybarvovací schopností, ale vynikají navíc vysokou termickou stabilitou i vysokou chemickou odolností vůči roztaveným sklovinám. V keramickém průmyslu převládá nedostatek zejména červených a fialových vysokoteplotních pigmentů. Mezi keramické pigmenty s červeným odstínem lze zařadit železitou červeň $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, která je termicky stabilní do 1000 °C a kadmiovou červeň $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, jež je toxická a termicky stabilní pouze do 600 °C. Z tohoto důvodu je pro vysokoteplotní užití použitelná pouze po zapouzdření v termicky stabilním krystalu, např. zirkonu. Červenofialové odstíny poskytuje v úzkém rozmezí koncentrací kasiteritová violet $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ a růžovofialové odstíny poskytuje chromem dopovaný CaSnSiO_5 . Velký nedostatek těchto odstínů a malá strukturní variabilita vede k výzkumu nových sloučenin, které by mohly svými barevnými možnostmi rozšířit tuto oblast anorganických pigmentů. Jedná se např. o sloučeniny typu CaTaO_2N , LaTaON_2 , $\text{BaM}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ či YAlCrO_3 .

Cílem této práce je příprava a hodnocení pigmentově – aplikačních vlastností vysokoteplotních kasiteritových pigmentů. Hlavní pozornost je zaměřena na návrh a rozpracování podmínek syntézy pigmentů, jež využívají ionty kobaltu jako chromoforové složky a ionty fosforu jako nábojově-kompenzačního prvku. Hlavní důraz byl kladen především na posílení červené barevné složky ve výsledném pigmentovém zabarvení a docílení zisku sytých modrofialových až fialových odstínů, zejména po aplikaci do keramické glazury. K tomuto účelu byl navržen postup využívající začlenění dalších chromoforových složek do

struktury pigmentu. Jako chromoforové složky byly zvoleny ty, které se mohou vyskytovat ve čtyřmocném oxidačním stavu, neboť tak nabízejí možnost substituce iontů Sn^{4+} v mřížce tetragonálního oxidu cíničitého. V rámci výzkumu byly tedy studovány možnosti a podmínky syntézy pigmentů obecného vzorce $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{1-(x+y+z)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{Z}_z\text{O}_2$ (kde Z = Ce, Pr, Tb, Ti, Zr, Si a Mn).

Jelikož syntéza kasiteritových pigmentů probíhá nejefektivněji při vysokých teplotách kalcinace (1350 – 1600 °C), může být jejich výroba energeticky a ekonomicky náročná. Za účelem snížení teploty syntézy a pro podporu reakce v tuhé fázi byly před kalcinací do vybraných reakčních směsí přidávány látky s mineralizačním účinkem, tzv. mineralizátory. V rámci výzkumu byl tudíž také zkoumán vliv přídavku mineralizátorů na fázové složení výsledného práškového materiálu a na jeho pigmentově – aplikační vlastnosti.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Pigmenty

Slovo pigment pochází z latinského výrazu „pingere“, které v překladu znamená „malovat“ či „barvit“. V malířství jsou pigmenty popsány jako barevné práškové látky, které bývají rozptýleny ve vhodných pojivech (voda, různé druhy olejů, vejce či akrylové laky). Z chemického hlediska lze pigmenty charakterizovat jako nerozpustné práškové látky anorganického nebo organického původu, které po rozptýlení ve vhodném prostředí toto prostředí zakalují, vybarvují či mají jinou speciální vlastnost. Obecně bývají pigmenty dispergovány nejen v nátěrových hmotách, ale i v plastech, papírenských hmotách, glazurách, smaltch, textilních materiálech či ve stavebních hmotách [1, 2].

Využití pigmentů lidmi je známo od nepaměti. Již prastaří malíři využívali pigmenty pro zkrášlovací, estetické a rituální účely. Mezi prvními využívanými pigmenty byly okry, hlínky, případně hnědi a černě, získané spalováním dřevěného uhlí či kostí. V prvopočátcích se jako pojiva využívalo vody, případně živočišného tuku a pigmentové směsi byly na barvené předměty či těla nanášeny ústy nebo prsty. Dodnes jsou dochovány jeskynní malby nacházející se v severním Španělsku (malba bizona v jeskyni Altamira), malby v Chauvetově jeskyni a jeskynním komplexu Lascaux ve Francii, či geometrické obrazce namalované v jeskyni Blombos Caves v Jihoafrické republice [3, 4].

Podle charakteru lze pigmenty dělit na anorganické a organické, přičemž obě skupiny mohou být přírodní či syntetické. Do skupiny přírodních organických pigmentů se řadí pigmenty rostlinného i živočišného původu a uhelnatá barviva. Mnoho rostlin se v minulosti pěstovalo speciálně pro výrobu barev a jako barvicí materiál se využívaly kořeny, listy, plody i kůra některých rostlin – např. mořena barvířská, šafrán, kampeška, indigo, baryt barvířský. Nejznámější barvivo živočišného původu je karmín (košenila), který je získáván z vysušených těl červce nopálového. Uhelnatá barviva jsou získána spalováním různých druhů dřeva nebo kostí. Mezi nejvýznamnější se řadí slonová čern, kostní čern, révová a broskvová čern a bistr. Přírodní anorganické pigmenty jsou obvykle minerálního původu. Patří sem např. křída, sádra, přírodní ultramarín, horská rumělka, okry, sieny a umbry [5, 6]. Anorganické pigmenty se připravovaly uměle již od starověku. Nejstarším syntetickým pigmentem je tzv. egyptská modř ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), připravovaná několikahodinovým žiháním malachitu, oxidu křemičitého a uhličitanu vápenatého při teplotách do 1050 °C. Mezi další historicky významné, uměle připravené anorganické pigmenty se řadí např. neapolská žlut, měděnka, olovnatá běloba, suřík,

azurit. První syntetický organický pigment, berlínská modř, byl vyroben až v 18. století, od 19. století pak došlo k značnému pokroku ve vývoji a syntéze pigmentů [7, 8].

1.2 Anorganické pigmenty

Anorganické pigmenty jsou zpravidla oxidy, podvojně oxidy, sulfidy, sírany, ale také molybdenany, fosforečnany či chromany. Lépe odolávají světlu, chemickému působení a teplotním změnám než pigmenty organické. Mezi další výhody rovněž patří menší ekonomická náročnost jejich výroby. Naopak za nevýhodu lze považovat fakt, že anorganické pigmenty neposkytují tak syté odstíny jako pigmenty organické, a proto je jejich barevná škála značně omezena. Světová roční produkce pigmentů byla v roce 2015 10 miliónů tun, z toho 90 % tvoří pigmenty anorganické. Komerčně nejprodukovánějším pigmentem je titanová běloba (TiO_2 v anatasové i rutilové formě), které se ročně vyrobí okolo 6 miliónů tun [9].

1.2.1 Rozdělení anorganických pigmentů

Anorganické pigmenty lze dělit na základě různých hledisek, např. dle původu na přírodní a syntetické (uměle vyrobené). V současnosti se však pigmenty nejčastěji dělí zejména na [9]:

- základní:
 - bílé
 - barevné (pestré)
 - černé

- speciální, které lze podle dalších vlastností dále dělit na:
 - luminiscenční (fluorescenční, fosforescenční)
 - antikorozi
 - transparentní
 - magnetické
 - efektní (perlet'ové, pigmenty s kovovým leskem)
 - keramické
 - reflektující v IR oblasti

Mezi zástupce **bílých pigmentů** patří např. titanová běloba (TiO_2), zinková běloba (ZnO), litopon ($\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$) či sachtolit (ZnS). Optické vlastnosti bílých pigmentů jsou výsledkem jejich nízké absorpce světla ve viditelné části spektra a jeho silným, převážně neselektivním

rozptylem. Schopnost silně rozptylovat světlo vede k vyšší kryvosti pigmentů v aplikacích. Krycí schopnost (mohutnost) pigmentů úzce souvisí s jejich indexem lomu. Částičky pigmentu odrážejí tím více světla, čím vyšší je jejich index lomu a naopak. Krycí mohutnost suspenze pigmentu s pojivem je vyjádřena rozdílem mezi indexy lomu pigmentu a pojiva. Čím je tento rozdíl větší, tím lépe barva kryje. Například titanová běloba v rutilové modifikaci, jejíž index lomu je $n = 2,75$, má větší kryvost než běloba zinková ($n = 2$). Ta ovšem kryje lépe než běloba barytová ($n = 1,62$) [10, 11].

Pro **barevné (pestré) pigmenty** má základní význam absorpce světla, rozptyl však výrazně ovlivňuje odstín barvy a barvivost. Barva poskytovaná pigmentem je ovlivněna rozdílem indexu lomu mezi pigmentem a prostředím, ve kterém je pigment dispergován a zároveň také tvarem a velikostí pigmentových částic. Avšak schopnost poskytnout předmětu barvu je založena na absorpci a odrazu světla částicemi pigmentu. Pokud dochází k odrazu bílého denního světla téměř v celém rozsahu jeho vlnových délek, je pigment bílý. Jestliže naopak téměř všechny vlnové délky absorbuje, můžeme tento pigment popsat jako černý. Selektivní absorpce světla je možná díky přítomnosti chromoforů. Chromofory jsou skupiny molekul, atomů nebo iontů umožňující elektronové přechody, které odpovídají stejné energii jakou má viditelné světlo. Při průchodu světla částicemi pigmentu dochází k excitaci valenčních elektronů a dochází k selektivní absorpci světla, která je způsobena probíhajícími elektronovými přechody. Emitované světlo je tak ochuzeno o určité vlnové délky původního spektra a výsledná barva je směsí vlnových délek odraženého světla [12].

Dle uspořádání valenčních elektronů lze atomy či ionty dělit na čtyři skupiny. Do první skupiny patří atomy, jejichž orbitály jsou elektrony zcela obsazeny. Nedochozí tak k jejich zbarvení, poněvadž neabsorbují ve viditelné části spektra (např. ZnO, BaSO₄). Ve druhé skupině jsou atomy, jež nemají zcela zaplněný jen poslední orbital. Obvykle bývají bezbarvé. Třetí skupinu tvoří atomy s ne zcela zaplněnými *d*-orbitály. Do této skupiny patří prvky a jejich ionty, které vytvářejí energetické možnosti pro absorpci ve viditelné části spektra, jejich ionty jsou obvykle barevné (např. NiO, Cr₂O₃). Poslední, avšak neméně důležitou skupinou jsou atomy a ionty s ne zcela zaplněnými *f*-orbitály. Sem patří prvky vzácných zemin (lanthanoidy), které také mohou způsobovat barevnost [2, 5]. Umístění atomů v krystalové mřížce však vymezuje hladiny energie, které jsou k dispozici elektronům. Z tohoto důvodu může mít chromofor odlišnou barvu v jiném krystalu či v jiné krystalové mřížce v témže krystalu [12].

Hlavním úkolem barevných pigmentů je stejně jako u pigmentů bílých krýt, zneprůhledňovat či zakalovat prostředí, ve kterém jsou dispergovány. Barevné pigmenty jsou schopné prostředí vybarvovat, některé z nich mohou disponovat i dalšími speciálními

vlastnostmi a je možné je zařadit i do specifické kategorie speciálních pigmentů. Mezi významné barevné pigmenty nacházející uplatnění v průmyslu patří např. červený Fe_2O_3 (stavebnictví), zelený Cr_2O_3 (stavebnictví, plastikářský průmysl), žlutý BiVO_4 (plastikářský průmysl) a FeOOH (stavebnictví), modrý ultramarín (tiskařství, nátěrové hmoty) [2, 13].

V roce 1970 vytvořila asociace CPMA – Color Pigments Manufacturers Association (dříve známá jako DCMA – Dry Color Pigments Manufacturers Association) referenční příručku, která poskytla první identifikační systém pro barevné anorganické pigmenty. Tato příručka byla v průběhu let několikrát aktualizována a její základy jsou postaveny na dělení pigmentů do tříd podle struktury krystalové mřížky. Každý pigment v systému je popsán třemi čísly. První číslo značí strukturální třídu (*Tabulka 1*), druhé číslo je pořadovým číslem pigmentu a třetí číslo popisuje odstín pigmentu (*Tabulka 2*) [14].

Tabulka 1: Klasifikace anorganických pigmentů dle CPMA ze strukturního hlediska a možnosti využití pigmentů [14]

Strukturální třída	Použití	Strukturální třída	Použití
I. Baddeleyity	A	VIII. Fosforečnany	B, C
II. Boritany	B	IX. Priderity	A, B, C
III. Korundy, Hematity	A, B	X. Pyrochlory	A
IV. Granáty	A	XI. Rutily, Kasiterity	A, B, C
V. Olivíny	A	XII. Sfény	A
VI. Periklasy	A	XIII. Spinely	A, B, C
VII. Fenakity	A	XIV. Zirkony	A

Systém rovněž rozděluje pigmenty do tří skupin (A, B, C) dle jejich termické stability a předurčuje tak možnosti jejich následného použití (*Tabulka 1*). Do skupiny A se řadí vysokoteplotní (keramické) pigmenty, do skupiny B patří pigmenty s termickou stabilitou do 600 °C (vhodné pro barvení plastů a polymerních hmot) a skupinu C reprezentují nejméně odolné pigmenty s termickou stabilitou do 200 °C, které jsou využívány pro barvení především nátěrových hmot [14].

Tabulka 2: Dělení pigmentů dle CPMA z hlediska barevného odstínu [14]

Číslo	Odstín	Číslo	Odstín	Číslo	Odstín
1	fialová, červenomodrá	4	žlutá	7	hnědá
2	modrá, modrozelená	5	růžová, orchid, korálová	8	šedá
3	zelená	6	žlutohnědá	9	černá

V klasifikaci CPMA jsou zařazeni také tři zástupci kasiteritových pigmentů. Mezi ně patří Kasiteritová žlut' (Tin Vanadium Yellow Cassiterite) s označením 11-22-4, Kasiteritová violeť (Chrome Tin Orchid Cassiterite) s označením 11-23-5 a Kasiteritová šed' s označením 11-24-8. Tyto pigmenty jsou díky své vysoké termické stabilitě zařazeny do kategorie A, tudíž se řadí mezi zástupce vysokoteplotních pigmentů. Své uplatnění nalézají zejména při probarvování keramických glazur [14].

U černých pigmentů významně převládá vliv absorpce světla, remise světla je velmi nízká. Mezi důležité černé pigmenty se řadí železitá čern' (Fe_3O_4), burel (MnO_2) a saze. Saze se používají zejména jako plnivo v gumárenství, k barvení plastů nebo v tiskařském průmyslu, burel je využíván v cihlářském průmyslu či v malířství [7, 9].

Pigment se stává transparentním, je-li rozdíl mezi indexem lomu pigmentových částic a pojiva nízký a zároveň se velikost pigmentových částic pohybuje v rozmezí 2 až 15 nm. Rovněž jsou charakterizovány velkým specifickým povrchem. Rozhodujícím faktorem pro transparentnost je tloušťka pigmentových částic ve směru, ve kterém na částice dopadá světlo. Metoda měření transparentnosti pigmentu a definice indexu transparentnosti je podrobně popsána v normě DIN 55 988. Mezi bezbarvé transparentní pigmenty patří TiO_2 a ZnO , které absorbují světlo v UV oblasti a jsou proto využívány např. v UV-absorbérech, mohou však být i součástí ochranných organických povlaků či být použity v kosmetických přípravcích chránících kůži před škodlivými UV paprsky. Mezi barevné transparentní pigmenty patří např. kobaltová modř (CoAl_2O_4) a zeleň ($\text{CoO}\cdot\text{ZnO}$), železitá modř ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) a oxidy železa (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) [9, 19].

Luminiscenční pigmenty se odlišují od ostatních pigmentů tím, že obsahují tzv. aktivátory. Aktivátory mají schopnost absorbovat energii (emitovanou zářením s nízkou energií a vyššími vlnovými délkami) a následně jí vyzařovat ve formě světla. Nejčastěji jsou aktivátory ionty přechodných kovů a prvky vzácných zemin, které však musí být obsaženy v optimální koncentraci. Luminiscence vzniká vybuzením atomů aktivátorů do energeticky bohatšího (tzv. excitovaného) stavu a následným návratem do stavu základního, při kterém dochází k vyzáření fotonů [9, 15]. Podle druhu použitého zdroje energie, který vyvolává luminiscenci, se rozlišuje několik jejich druhů. Například RTG záření vyvolává rentgenoluminiscenci, radioaktivní záření radioluminiscenci, UV a IR záření fotoluminiscenci. Fotoluminiscenční pigmenty, které mají průměrnou střední velikost částic 2,5 – 5 μm , mohou emitovat záření různých barev. Zelené záření poskytuje např. ZnS dopovaný Cu^+ , Au^+ , Al^{3+} , žluté záření $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopovaný Ce^{3+} , červené $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ dopovaný Eu^{3+} a modré ZnS dopovaný Ag^+ , Cl^- [16, 17].

Antikoroziční pigmenty jsou práškové látky, které po aplikaci do vhodného pojiva vykazují korozi – inhibiční účinky. Aktivní antikoroziční pigmenty mohou zasahovat do korozičních procesů, které probíhají mezi kovovým substrátem a organickým povlakem. Z hlediska ochrany materiálu proti korozi, lze pigmenty dělit do tří skupin – stimulující, neutrální a inhibiční pigmenty. Stimulující pigmenty korozi urychlují, neutrální nemají na průběh reakce žádný vliv. Inhibiční pigmenty ve styku s chráněným kovem a v přítomnosti vody (event. jiných látek) korozi zpomalují, proto je lze označit za korozi – inhibiční. Zabraňují korozi působením chemickou nebo elektrochemickou reakcí. Podle mechanismu se dále dělí na inhibitory aktivní v katodické a anodické oblasti. Inhibiční účinek pigmentů je založen na změně valenčního stavu rozpustných pigmentových složek. Ochranné aktivátory jsou umístěny na rozhraní mezi podkladem a základním nátěrem. Voda difundující do pojiva rozpouští antikoroziční složky (např. fosforečnany, boráty, organické anionty) z pigmentů a dopravuje je na povrch kovového materiálu, kde reagují a zastavují korozi působení. Přítomná oxidická vrstva je posílena a někdy i chemicky modifikována. Tento způsob antikoroziční ochrany je nejběžnější. Mezi významné antikoroziční pigmenty patří fosforečnanové pigmenty (např. $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $CrPO_4 \cdot 3H_2O$, $AlPO_4$), spinely ($Fe_2O_3 \cdot ZnO$), metalické oxidy (ZnO , Pb_3O_4), fosfidy (např. Fe_2P), borosilikátové a borátové pigmenty (např. $BaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$), chromátové (např. $ZrCrO_4$, $SrCrO_4$) a molybdenanové pigmenty ($ZnMoO_4$) [2, 17, 18].

Magnetické pigmenty jsou jemné práškové materiály s různými magnetickými vlastnostmi. Používají se v systémech pro ukládání informací, jako jsou např. audiokazety, video pásy, diskety či hard disky. Nacházejí rovněž uplatnění v laserovém tisku a také ve speciálních tiskařských technikách, jako je např. tisk bankovek. Pigmenty jsou před aplikací rozmělněny ve vhodném médiu a následně jsou aplikovány na zvolený nosič. Zástupci magnetických pigmentů jsou např. $\gamma-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 , $Co-\gamma-Fe_2O_3$, $Co-Fe_3O_4$ a CrO_2 [9, 20].

Tzv. **efektní pigmenty** jsou lesklé, perleťové pigmenty syntetického či přírodního původu. Optický efekt je u nich vyvolán interferencí na tenkých vrstvách. Částice jsou tvořeny malými tenkými destičkami, orientovanými paralelně. Do této skupiny pigmentů patří např. polykrystalický TiO_2 , $BiOCl$, železitá slída a $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$. Efektní pigmenty nacházejí své uplatnění v optických filtrech či jsou využívány pro dekorativní účely (kosmetika, plasty, tištěné výrobky, průmyslové nátěry, automobilový průmysl). Jsou také využívány v bezpečnostním tisku, a proto se v mnoha zemích na bankovky používají vícevrstvé perleťové nebo optické pigmenty [9, 21].

V současné době je zkoumáno velké množství pigmentů, **reflektujících v blízké infračervené oblasti**. Pigmenty reflektující v infračervené oblasti jsou barevné anorganické

pigmenty, které odráží světlo v infračervené oblasti a zároveň selektivně odráží světlo ve viditelné části spektra. Vzhledem k tomu, že odrazivost a absorpce světla jsou na sobě dvě zcela nezávislé složky, může mít IR-pigment libovolné zbarvení. Tyto pigmenty nacházejí uplatnění zejména ve stavebním průmyslu (např. probarvování střešních krytin a fasádních hmot) a vojenském průmyslu, neboť mají vysokou odolnost vůči změnám počasí a povětrnostním podmínkám. Mají schopnost maximalizovat odrazivost v blízké infračervené oblasti a tím minimalizují nahromadění tepla v podkladové struktuře materiálu. Kromě vysoké chemické stability vynikají tyto pigmenty také vysokou teplotní stabilitou a mohou být proto použity jako např. vysokoteplotní nátěry tlumičů, kamen a krbů či k dekoraci keramických a smaltovaných výrobků [22].

Mezi známé pigmenty odrážející v NIR patří např. Fe dopovaný MgTiO_3 (74% solární reflektivity) [23], Cr dopovaná Al_2O_3 (70,5 % solární reflektivity) [24] a Mn dopovaný ZnAl_2O_4 (50,55 % solární reflektivity) [25]. Hodnoty solární reflektivity byly měřeny v rozsahu vlnových délek 700 - 2500 nm a jako standard pro srovnání byl použit polytetrafluorethylen. V současnosti jsou zkoumány a vyvíjeny např. pigmenty na bázi $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Pigmenty jsou připravovány hydrotermální syntézou a poskytují nanočástice světle žluté barvy. Hodnoty solární reflektivity se pohybují okolo 95 % a poskytuje tak vyšší hodnoty odrazivosti než konvenční TiO_2 [26]. Rovněž jsou zkoumány např. světle žluté pigmenty typu $\text{Yb}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$, které v rozsahu vlnových délek 700 - 2500 nm poskytují relativně vysoké hodnoty solární reflektivity (93,7 %). Dopováním příměsí Ti^{4+} a Nb^{5+} je možné hodnoty solární reflektivity zvýšit až na 99,4 %. Jsou-li jako příměsí použity ionty Fe^{3+} poskytuje pigment o složení $\text{Yb}_6\text{Mo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{15}$ cihlově červené odstíny. Tento pigment vykazuje hodnoty solární odrazivosti >90% a uvažuje se o jeho využití ve stavebnictví, zejména pro aplikaci do střešních krytin [27].

1.3 Keramické pigmenty

Výrobek, u kterého záleží nejen na jeho funkčnosti, ale také na estetické stránce, bývá velmi často zkrášlován a vylepšován pomocí barev. Proto mnoho keramických výrobků jako jsou keramické dlaždice, sanitární keramika, dekorativní keramika nebo keramické a porcelánové nádoby je obarvováno pomocí anorganických pigmentů. Keramické pigmenty patří do skupiny výše popsaných barevných pigmentů. Jedná se o anorganické sloučeniny krystalického charakteru a jejich vlastnosti závisí právě na krystalové struktuře. Základ pigmentů tvoří chemicky a termicky stabilní mřížka, odvozená od přírodních minerálů. Tyto minerály jsou ve své čisté podobě bezbarvé. Aby se staly barevnými, musí být do mřížky začleněny barevné příměsí (chromofory) nebo musí být některá složka zčásti nebo zcela

vyměněna za jinou. Chromofory vstupující do krystalové mřížky jsou velmi často ionty s nezaplňnými *d* nebo *f* orbitaly – např. kationty přechodných kovů, kationty kovů vzácných zemin, apod. [2, 28].

Keramický pigment musí mít především vysokou termickou a chemickou odolnost, neboť za vysokých vypalovacích teplot musí odolávat agresivnímu působení glazur a zároveň musí mít také vynikající barvicí schopnost. Důležitou vlastností je rovněž vysoká hodnota indexu lomu. Mezi významné keramické pigmenty patří pigmenty např. baddeleyitové, rutilové, zirkonové, sfénové, spinelové či kasiteritové [28].

Mezi nejvýznamnější **baddeleyitové pigmenty** patří ZrO_2 dopovaný ionty vanadu. Tento žlutý vysokoteplotní pigment byl syntetizován ve 40. letech 20. století a byl jednou z prvních ekologických alternativ k dříve využívaným pigmentům na bázi olova. Syntéza žlutých baddeleyitových pigmentů probíhá za vysokých teplot, obvykle v rozmezí 1050 – 1400 °C. Během kalcinace výchozí směsi dochází při teplotách okolo 800 °C k tvorbě nestabilního pyrovanadátu zirkonia ZrV_2O_7 , který se při teplotách vyšších než 1000 °C rozkládá na jemně zrnitý a vysoce reaktivní ZrO_2 . Ten při teplotě okolo 1100 °C přechází z monoklinické modifikace na tetragonální. Během fázového přechodu dochází k změně objemu a k začlenění chromoforových iontů V^{5+} . Nezabudované V^{5+} ionty jsou pokryty krystaly ZrO_2 a tvoří agregáty o velikosti 7 -10 μm . Vrchní vrstva ZrO_2 chrání chromofor před agresivním působením glazurových komponent, proto je barva pigmentu stálá a intenzivní i za působení vysokých teplot [29]. Vzhledem k tomu, že vedle V^{5+} iontů se v malém množství mohou v reakční směsi vyskytovat ionty V^{3+} (které posouvají barvu pigmentu do žlutozelené oblasti), je pro syntézu pigmentů vhodné využít tzv. modifikátorů barvy. Průmyslově nejvyužívanějším modifikátorem je In_2O_3 (0,1 – 1 hm. %) [29, 30], dále jsou studovány i jiné typy modifikátorů jako Ga_2O_3 , Y_2O_3 či Bi_2O_3 (1 hm. %). Tyto sloučeniny udržují barevnost pigmentu ve žluté, případně žlutooranžové oblasti [29, 31].

Základem **rutilových pigmentů** je tetragonální mřížka oxidu titaničitého ve své nejstabilnější modifikaci – rutilu. Mřížka rutilu je velmi rozšířená a typická pro sloučeniny AX_2 , tzn. oxidy čtyřmocných prvků nebo halogenidy prvků dvojmocných. Elementární buňka rutilu je primitivní tetragonální se zdvojeným atomovým motivem. Koordinační číslo Ti^{4+} je šest, aniontů O^{2-} tři. Při heterosubstituci přicházejí v úvahu z aniontů pouze oxidy ($r = 1,32 \text{ \AA}$) a fluoridy ($r = 1,33 \text{ \AA}$). Iontový poloměr kationtů může být v rozmezí $r = 0,46 - 0,9 \text{ \AA}$ [2].

Rutilové pigmenty mohou tvořit i kationty jiné valence než A^{4+} . Při substituci však musí být dosaženo nábojové kompenzace vnášením jinovalentních iontů. Jako chromofory jsou pro syntézu využívány Ni^{2+} ionty, které poskytují žluté odstíny, Mn^{2+} hnědé odstíny, Cr^{3+}

žlutooranžové a V^{3+} odstíny šedočerné. Pro jejich nábojovou kompenzaci je možné použít např. Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} nebo W^{6+} ionty. Syntéza rutilových pigmentů je založena na reakci v pevné fázi. Při syntéze je využito fázového přechodu TiO_2 z anatasové formy na rutilovou. K tomuto přechodu dochází při teplotách nad $800\text{ }^\circ\text{C}$ a získaná rutilová mřížka je díky němu reaktivnější (tzv. Hedvallův efekt) a ochotněji zabudovává ionty vybraných chromoforů [32].

Zirkonové pigmenty patří k nejkvalitnějším keramickým pigmentům. Vysokoteplotní stabilita těchto pigmentů je dána vysokou stálostí zirkonové struktury. Zirkonové pigmenty je možné rozdělit do dvou základních skupin. První skupinu tvoří tzv. vměstkové pigmenty, které nejsou příliš teplotně stabilní. Druhou skupinu tvoří tzv. pigmenty poruchového typu, kdy jsou chromofory (jako barvicí poruchy) zabudovány v krystalové zirkonové mřížce. Tyto pigmenty se vytváří kalcinací oxidu zirkoničitého, oxidu křemičitého, mineralizátoru a dopujícího iontu vytvářejícího barvu. Během reakce je oxid křemičitý atakován mineralizátorem (např. NaF) a transportován do mřížky oxidu zirkoničitého, kde se transformuje na zirkon $ZrSiO_4$. Zirkonové pigmenty je možné připravit jak klasickou keramickou metodou, tak celou řadou nekonvenčních metod přípravy jako např. sol-gel metodou, koprecipitací či aerosolovou metodou. Komerčně vyráběné jsou tyrkysové $Zr_{1-x}V_xSiO_4$ pigmenty, žluté $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$ pigmenty a růžové $Zr_{1-x}Fe_xSiO_4$ pigmenty [2, 33].

Sférové příp. titanitové minerály patří do skupiny nesilikátních minerálů s monoklinickou strukturou. **Sférové pigmenty** jsou odvozeny od bezbarvého minerálu titanitu $CaTiSiO_5$ příp. $CaTiO(SiO_4)$. Mezi tyto pigmenty lze rovněž řadit pigmenty malayaitové, odvozené od minerálu malayaiátu $CaSnSiO_5$. Substitucí kationtů (nejčastěji iontů přechodných kovů) či aniontů v krystalové mřížce lze získat širokou škálu nových významných sloučenin. Dopováním ionty Cr^{3+} lze v případě $CaTiSiO_5$ získat červenohnědé odstíny a za použití $CaSnSiO_5$ odstíny růžové. Barevnost pigmentů lze ovlivňovat změnou poměrů výchozích sloučenin. Sférové pigmenty je možné připravit nepřeborným množstvím metod jako např. pomocí mechanické aktivace, sol-gel metody, koprecipitací či hydrotermální syntézou [34, 35].

Spinelové sloučeniny obecného vzorce AB_2X_4 se strukturně vyznačují symetrií krychlové soustavy. Odvozují se od přírodního minerálu – spinelu $MgAl_2O_4$. Podle druhu iontů A, B, příp. X se dělí na tři typy (*Tabulka 3*). Nejběžnějším typem je typ 2-3 s aniontem kyslíku. Spinelové pigmenty jsou hojně využívány v keramickém průmyslu, neboť jsou tepelně stabilní až do teplot $1300 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$ a jejich velkou předností je prakticky neomezená vzájemná mísitelnost. Díky tomuto faktu je možné připravit širokou paletu barevných spinelových pigmentů. Spinelové pigmenty je možné připravit klasickou keramickou metodou, metodou s využitím polymerních prekurzorů (Pechiniho metoda), koprecipitací, mikroemulzní či citrátovou

metodou. Významnými spinelovými pigmenty jsou např. modrý CoAl_2O_4 a Co_2SnO_4 , zelený CoCr_2O_4 , růžový $\text{Zn}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$, hnědý Fe_2TiO_4 či žlutý $\text{Zn}(\text{Zn},\text{Fe})_2\text{O}_4$ [2, 14, 36, 37].

Tabulka 3: Rozdělení spinelových sloučenin [2]

Typ	Ionty A	Ionty B	Ionty X	Příklad
2-3	Mg, Ca, Zn, Cd, Mn,	Al, Fe, Cr, Ga, In, V,...	O, S, Se, Te	MgAl_2O_4 ,
	Fe, Co, Ni, Cu,...			ZnFe_2O_4 , ZnCr_2O_4 , MgFe_2O_4
4-2	Sn, Pb, Ti, V, Mn,...	Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu...	O, S	TiZn_2O_4
6-1	W, Mo,...	Li, Na, Ag	O	MoAg_2O_4

1.3.1 Kasiteritové pigmenty

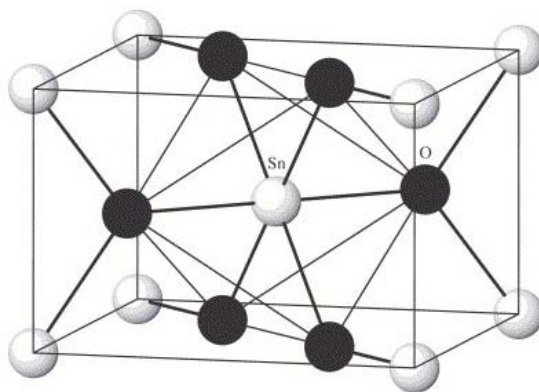
V klasifikaci anorganických pigmentů dle CPMA se kasiteritové pigmenty spolu s rutilovými pigmenty řadí do jedenácté skupiny. Základ kasiteritových pigmentů tvoří tetragonální mřížka oxidu cíničitého, přesněji tvoří ditetragonální dipyramidy [14]. Tento oxid se v přírodě vyskytuje v podobě minerálu kasiteritu (cínovce), který je zároveň nejvýznamnější rudou cínu. Kasiterit obsahuje přibližně 99,26 % SnO_2 a v minimálním množství jsou přítomny oxidy železa, křemíku, india, niobu a titanu. Kasiterit bývá v závislosti na přítomnosti dalších příměsí hnědý, hnědočerný, šedý a černý, výjimečně žlutý, vzácně bezbarvý. Podle Mohsovy stupnice tvrdosti (6–7) se jedná o středně tvrdý minerál. Tvoří krátké prismatické krystaly seskupené do hroznovitého (botrioidního) tvaru, které bývají včleněny do dutin hostitelského minerálu (např. křemen, muskovit). Výskyt kasiteritu je vázán na hydrotermální žíly a na žulové pegmatity. Je také velmi odolný, a tak se po zvětrání původních matečných hornin dostává do říčních náplavů, v nichž se vzhledem ke své poměrně vysoké hustotě hromadí. Náplavy jsou dnes hlavním světovým zdrojem kasiteritu [38, 39]. Ložiska kasiteritu je možné nalézt téměř po celém světě. Mezi nejvýznamnější patří naleziště v provincii Yunan v Číně, odkud pochází více než 50% světové produkce. Další významná naleziště se nacházejí v Austrálii, Velké Británii, Rusku, Malajsii, Bolívii či v Jihoafrické republice. Ve velké míře se tento minerál vyskytoval také v severozápadních Čechách (v obcích Cínovec, Krupka, Horní Slavkov), kde byl od roku 1378 do roku 1990 těžen a zpracováván [40–42].



Obr. 1: *Krystal kasiteritu z naleziště v Krásně (ČR) (vlevo) a dvojkrystal kasiteritu z Viloco Mine (Bolívie) (vpravo)[42]*

Čistý oxid cíničitý se připravuje spalováním práškového cínu nebo nástřikem roztaveného cínu do proudu do horkého vzduchu. Surový cín pro další zpracování je získáván z kasiteritu žárovou redukcí uhlíkem. Problémem při redukcí kasiteritové rudy je přítomnost oxidů železa, které způsobují, že produkt je tvrdý a má nepříjemné vlastnosti. Je tudíž nezbytné redukovat rudu za dostatečně vysokého tlaku kyslíku, aby se zabránilo redukcí FeO na Fe. Redukce probíhá v plamenných pecích při teplotách 1200 – 1300 °C [43].

Oxid cíničitý je bílá krystalická látka nerozpustná ve vodě, ve zředěných kyselinách a hydroxidech, avšak snadno se rozpouští v roztavených hydroxidech alkalických kovů za vzniku cíničitanů. Vodné roztoky cíničitých solí hydrolyzují za vzniku bílé sraženiny hydratovaného oxidu cíničitého, který je snadno rozpustný jak v kyselinách, tak v roztocích hydroxidů, což dokazuje, že Sn^{4+} má amfoterní povahu. Disponuje diamagnetickými a polovodivými vlastnostmi. Tento oxid má relativně vysoký bod tání (>1600 °C), a proto je využíván ve sklářství pro výrobu neprůhledných skel, v keramickém průmyslu se využívá při výrobě bílých smaltů, glazur a barevných pigmentů [44–47].



Obr. 2: *Krystalová struktura oxidu cíničitého [48]*

1.3.1.1 Kasiteritová žlut'

Kasiteritová žlut' (Tin Vanadium Yellow Cassiterite) je vysokoteplotní pigment s tetragonální strukturou oxidu cíničitého. Parciální substitucí Sn^{4+} iontů ionty V^{5+} se z původně bezbarvého pigmentu stává pigment se žlutým až okrovým odstínem [14]. Tento pigment (Pigment Yellow 158) se zpravidla připravuje klasickou keramickou metodou, kde jsou výchozí složky – SnO_2 a V_2O_5 přítomny ve formě práškových oxidů. Obvykle se k výchozím složkám v malém množství přidávají i další oxidy, např. MgO , TiO_2 či SiO_2 , které v pigmentu plní funkci modifikátoru, jejichž účelem je posunout barevný odstín k jasnějším žlutým odstínům. Pro získání pigmentu s optimálními pigmentově – aplikačními vlastnostmi jsou reálné směsi kalcinovány ve vysokoteplotní peci v teplotním rozmezí 1200 – 1500 °C [14, 45].

S cílem posunout barevný odstín kasiteritové žluti směrem k jasnějším odstínům, byl zkoumán vliv oxidu titaničitého na barevné vlastnosti pigmentu. Výzkumy prokázaly, že jako optimální se pro syntézu jeví teplota kalcinace 1300 °C a složení reakční směsi 93 mol. % SnO_2 , 7 mol. % V_2O_5 a 0,5 mol % TiO_2 . Tento pigment aplikovaný do transparentní keramické glazury v množství 6 hm. % poskytuje po proměření spektrofotometrem následující hodnoty barevných souřadnic: $L^* = 78,82$, $a^* = -4,88$, $b^* = 59,29$ [49].

Na katedře anorganické technologie byl v minulosti zkoumán vliv příměsí oxidů lanthanoidů (včetně oxidu lanthanu a yttria) na barevné vlastnosti kasiteritové žluti. Pigmenty $\text{Sn}_{0,95-x}\text{Ln}_x\text{V}_{0,05}\text{O}_2$ (kde $x = 0 - 0,15$) byly připraveny keramickou metodou při teplotách syntézy 1400 a 1450 °C a následně byly aplikovány do keramické glazury (10 hm. %). Střední velikost částic všech připravených pigmentů se pohybovala v rozmezí 5 – 10 μm a hodnoty střední velikosti částic narůstaly se zvyšující se teplotou syntézy. Z výsledků rentgenové difrakční analýzy vyplynulo, že u produktů s příměsí Y, Er, Ho, Yb a Tb byla prokázána jediná fáze kasiteritové tetragonální struktury SnO_2 . U pigmentů s příměsemi Tm, Sm, Lu, Eu, Gd a Dy byla prokázána přítomnost sekundárních fází, které však výrazně neovlivňovaly barevnost. Ostatní příměsi La, Ce, Pr, a Nd vykazovaly přítomnost sekundárních fází, které negativně ovlivňovaly barevnost připravených pigmentů (pokles sytosti a příspěvku žluté složky). Pozitivní vliv na barevnost mají zejména příměsi Ho, Yb a Tb. U těchto pigmentů došlo k mírnému posílení žluté složky b^* a výraznému nárůstu červené složky a^* v porovnání se vzorkem kasiteritové žluti bez příměsí lanthanoidů. Důležitým faktorem se ukázal obsah příměsí x v pigmentu. S rostoucí hodnotou x narůstal příznivý vliv těchto příměsí na barevnost pigmentů až do hodnoty $x = 0,12$ [50].

Jako nejlepší pigment z hlediska barevnosti lze vyhodnotit pigment o složení $\text{Sn}_{0,83}\text{Tb}_{0,12}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$, syntetizovaný při teplotě 1450 °C ($L^* = 70,6$, $a^* = 22,1$, $b^* = 55,0$). U tohoto pigmentu docházelo k nárůstu červeného odstínu, současně však docházelo k mírnému posílení odstínu žlutého. Z výsledků výzkum lze konstatovat, že dopováním kasiteritové žluti vhodnými příměsemi lanthanoidů (Ho, Yb, Tb) je možné získat vysokoteplotní pigmenty žlutooranžového odstínu [50].

1.3.1.2 Kasiteritová šed'

Kasiteritová šed' (Tin Antimony Grey Cassiterite) je vysokoteplotní pigment poskytující šedé až modrošedé odstíny. Barvicími příměsemi jsou v tomto případě ionty antimonu. Antimonové ionty vstupují do mřížky v mocenství Sb^{3+} a Sb^{5+} , při vyšších teplotách syntézy převažuje mocenství Sb^{5+} . Modrošedý odstín pigmentu je způsoben přenosem náboje mezi Sb^{3+} a Sb^{5+} , jsou-li oba ionty blízko sebe a v obdobném geometrickém uspořádání. Kasiteritová šed' $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ se vyrábí výpalem reakčních směsí, které obsahují práškové oxidy SnO_2 a Sb_2O_3 či Sb_2O_5 . Reakční směsi jsou kalcinovány za vysokých teplot (1000 – 1300 °C). Výzkumem syntézy kasiteritové šedi bylo zjištěno, že při nejnižší teplotě kalcinace vznikaly vedle hlavní fáze odpovídající tetragonálnímu SnO_2 také sekundární fáze monoklinického Sb_2O_4 a v závislosti na složení rovněž terciární fáze (orthorombického Sb_2O_4 či kubického Sb_6O_{13}). S rostoucí teplotou kalcinace docházelo k poklesu jasové složky L^* a mírnému nárůstu barevných souřadnic a^* a b^* . V rámci studií bylo hledáno optimální složení a teplota syntézy kasiteritové šedi. Jako nejefektivnější způsob syntézy se prokázalo použití iontů Sb^{5+} a teplota kalcinace 1300 °C, neboť při této teplotě vzniká jednofázový produkt a při složení $0,3 \leq x < 0,5$ vzniká pigment s modrošedým odstínem. V následující tabulce jsou uvedeny barevné parametry pigmentů aplikovaných do keramické glazury v množství 3 hm. % (Tabulka 4). V menším množství je možné k syntéze pigmentu přidat i další oxidy – např. CaO , CeO_2 , MnO , TiO_2 , SiO_2 , které v pigmentu plní funkci modifikátoru barvy a jsou používány pro zesvětlení pigmentu [23, 51].

Kasiteritovou šed' je možné připravit též pomocí Pechiniho metody. Výzkumy bylo prokázáno, že Pechiniho metoda je z hlediska intenzity barvy, homogenity a tepelného zpracování pro tento typ pigmentů lepší než konvenční keramická metoda. Využití této metody vede k vysokému stupni homogenity na molekulární úrovni. Pechiniho způsob přípravy je založen na polymeraci citrátu kovu za použití etylenglykolu. Pro chelátování kationtů ve vodném roztoku byla použita kyselina citronová a přídavek etylenglykolu byl použit k tvorbě organického esteru. Polymerizace, která byla podporována zahříváním směsi, vedla ke vzniku

homogenní pryskyřice, ve které byly kovové ionty rovnoměrně rozloženy po celé matici. V případě přípravy kasiteritové šedi byl příslušný citrát připraven z $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a použitým dopujícím zdrojem byl Sb_2O_3 . K zlepšení rozpustnosti látek byla využita HNO_3 [52].

Tabulka 4: Barevnost $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ pigmentů syntetizovaných při teplotě 1300 °C, aplikovaných do keramické glazury (3 hm. %)[51]

Vzorek	x	L*	a*	b*
$\text{Sb}_{1-x}\text{Sb}_x^{3+}\text{O}_2$	0,1	75,5	-0,7	3,7
$\text{Sb}_{1-x}\text{Sb}_x^{5+}\text{O}_2$		76,0	-1,3	1,9
$\text{Sb}_{1-x}\text{Sb}_x^{3+}\text{O}_2$	0,2	73,5	-1,9	0,5
$\text{Sb}_{1-x}\text{Sb}_x^{5+}\text{O}_2$		74,1	-1,9	0
$\text{Sb}_{1-x}\text{Sb}_x^{3+}\text{O}_2$	0,3	71,7	-2,4	-1,2
$\text{Sb}_{1-x}\text{Sb}_x^{5+}\text{O}_2$		71,3	-1,7	0,6
$\text{Sb}_{1-x}\text{Sb}_x^{3+}\text{O}_2$	0,4	72,5	-2,3	-1,0
$\text{Sb}_{1-x}\text{Sb}_x^{5+}\text{O}_2$		60,9	-2,7	-4,3
$\text{Sb}_{1-x}\text{Sb}_x^{3+}\text{O}_2$	0,5	74,0	-1,4	1,5
$\text{Sb}_{1-x}\text{Sb}_x^{5+}\text{O}_2$		61,8	-2,1	-1,5

U pigmentů $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6$) připravených Pechiniho metodou byl zkoumán vliv teploty syntézy a rostoucího obsahu Sb_2O_3 na fázové složení a velikost částic. Studie pomocí rentgenové difrakční analýzy prokázala, že formování kasiteritové struktury je patrné již při teplotě syntézy 500 °C. Dalším zvyšováním teploty docházelo k zvyšování difrakčních linií tetragonálního SnO_2 a systém byl jednofázový v celém rozsahu kalcinačních teplot (500 – 700 °C). Se zvyšující se teplotou kalcinace rostla velikost krystalitů, avšak s narůstajícím množstvím obsahu iontů antimonu měla sestupnou tendenci. Z hlediska vlivu teploty kalcinace na barevné vlastnosti byl zkoumán pigment o složení $\text{Sn}_{0,91}\text{Sb}_{0,09}\text{O}_2$, připravený Pechiniho metodou. Syntéza pigmentu probíhala při teplotách kalcinace 800 – 1200 °C a bylo zjištěno, že výraznějších posunů v barevnosti je dosaženo, je-li pigment syntetizován při teplotách vyšších než 1000 °C. Právě nad touto teplotou je patrné charakteristické šedomodré zbarvení pigmentu (Tabulka 5) [53].

Ionty antimonu dopovaný SnO_2 nachází také uplatnění jako vodivý pigment v systémech, které vyžadují zvláštní bezpečnostní podmínky. Využívá se jako preventivní prostředek proti vznícení např. u zařízení manipulujících s hořlavými plyny či výbušnými látkami [52]. Kasiteritová šed' (Pigment Black 23) je také využívána pro barvení organických povlaků, plniv, tmelů, omítek, modelovacích hmot, inkoustů a tonerů [51].

Tabulka 5: Barevnost $\text{Sn}_{0,91}\text{Sb}_{0,09}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do keramické glazury (12 hm. %) [53]

Teplota syntézy	L*	a*	b*
800 °C	36,6	-2,0	-1,3
900 °C	29,3	-3,0	-5,1
1000 °C	21,4	-7,3	-17,7
1100 °C	27,7	-7,1	-14,7
1200 °C	33,7	-6,0	-11,9

1.3.1.3 Kasiteritová violet'

Kasiteritová violet' (Chrome Tin Orchid Cassiterite) je významný vysokoteplotní pigment se strukturou minerálu kasiteritu [23]. Jedná se o jediný vysokoteplotní komerčně vyráběný pigment s fialovým zabarvením. Částečnou záměnou Sn^{4+} iontů za ionty chrómu lze získat pigmenty, jejichž odstíny se liší v závislosti na množství příměsi. Připravené práškové látky tak mohou mít růžové, světle fialové až tmavě fialové odstíny. Tyto odstíny jsou však získány pouze v úzkém rozmezí koncentrací Cr iontů (Hurdova teorie) [54]. Podle Hurda závisí barevný odstín na poměru $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. Nad 8 hm. % se barva mění do zelena a při obsahu vyšším než 10 hm. % je barva pigmentu prakticky zelená. Tento fakt zjevně souvisí s omezeným množstvím chrómu, které je schopno se v SnO_2 rozpouštět na intersticiální pevný roztok. Barevnost pigmentu je možné ovlivňovat nejen poměrem $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, ale také přítomností dalších složek, jako např. SiO_2 (zjasňuje barvu), CaO (stabilizuje pigment a zvyšuje podíl červené složky) či B_2O_3 (využívaný jako mineralizační přísada) [2, 54].

Teorie barevnosti $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ pigmentů vycházela z předpokladu, že Sn^{4+} ionty jsou v mřížce SnO_2 nahrazovány Cr^{3+} ionty za tvorby tuhého roztoku, kdy vznik kyslíkových vakancí zajišťuje nábojovou kompenzaci. Pozdější výzkumy prokázaly, že systém je tvořen jak Cr^{4+} ionty v tuhém roztoku, tak i částicemi Cr_2O_3 . Jiné studie za použití XPS spektroskopie potvrdily, že pigment je tvořen pouze tuhým roztokem Cr^{4+} a SnO_2 [55].

V nejnovějších studiích byl připraven při teplotě syntézy 1400 °C pigment o složení $\text{Sn}_{0,954}\text{Cr}_{0,046}\text{O}_2$. Tento pigment byl hodnocen pomocí metod XANES, EXAFS a ESR. Použití těchto metod prokázalo, že v připraveném práškovém materiálu se chróm vyskytuje ve třech podobách. Většinu tvoří klastry Cr_2O_3 , dále jsou zde přítomny nanočástice CrO_2 a ve velmi malém množství ionty Cr^{4+} , které jsou zabudované do mřížky SnO_2 a způsobují fialový odstín pigmentu [56].

Kasiteritovou violeť (Pigment Red 236) je možné připravit keramickou metodou, kde výchozími látkami jsou oxid cíničitý a oxid chromitý. Za účelem nalézt barevně nejzajímavější $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ pigment s růžovofialovým až fialovým odstínem bylo hledáno ideální složení a teploty výpalu výchozí reakční směsi obsahující SnO_2 a Cr_2O_3 . Rentgenová difrakční analýza prokázala, že jako nejvhodnější se z hlediska složení jeví pigmenty, kde $x \leq 0,03$ neboť pod touto hranicí vznikala pouze jediná krystalická fáze – tetragonální SnO_2 . Při vyšších hodnotách x se na difraktogramu objevila druhá fáze, která odpovídala Cr_2O_3 . Z hlediska barevnosti bylo nejlepšími výsledky dosaženo u složení $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ při teplotě kalcinace $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Tento pigment po aplikaci do keramické glazury (5 hm. %) vynikal nejvyšší sytostí a nejvyrovnanějším poměrem obou barevných souřadnic ($L^* = 61,3$, $a^* = 19,8$, $b^* = -16,4$). Vysoká teplota kalcinace ($1600\text{ }^\circ\text{C}$) však měla negativní vliv na hodnoty střední velikosti částic pigmentu – docházelo k nárůstu hodnot d_{50} . Tato skutečnost může mít v konečném důsledku negativní vliv na aplikovatelnost pigmentů do keramických glazur [57].

Rovněž byla zkoumána možnost přípravy kasiteritové violeti $\text{Sn}_{0,996}\text{Cr}_{0,004}\text{O}_2$ pomocí řady nekonvenčních metod. Jednou z nich je tzv. pyrolýza kapalných aerosolů, které jsou vytvořeny z roztoků $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Vodné roztoky byly rozprašovány tryskami do proudu vzduchu, kde dochází ke vzniku aerosolů [58]. Aerosoly byly poté vnášeny do pece, kde dochází při teplotě $250\text{ }^\circ\text{C}$ k odpaření rozpouštědel. Následně byly aerosoly tepelně zpracovány při teplotě cca $600\text{ }^\circ\text{C}$, kdy dochází k rozkladu kovových prekurzorů. Odfiltrovaný práškový poloproduct má okrový až béžový odstín. K získání požadovaného produktu je nutné poloproduct kalcinovat v pecích v rozmezí teplot $700 - 1300\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodin s rychlostí náběhu teploty $10\text{ }^\circ\text{C}$ za minutu. Při teplotách kalcinace nad $700\text{ }^\circ\text{C}$ se postupně měnil barevný odstín pigmentu z béžového až na červenofialový, při teplotě výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ byl výsledný odstín pigmentu fialový ($L^* = 59,4$, $a^* = 9,2$, $b^* = -6,7$). Kalcinací směsi při $1300\text{ }^\circ\text{C}$ však docházelo ke slinování zrn pigmentu, což mělo za následek nárůst velikosti částic pigmentu [59].

1.3.2 Další pigmenty s obsahem SnO₂

1.3.2.1 Spinelové pigmenty s obsahem SnO₂

Spinelový pigment Co₂SnO₄, který je hojně využíván v keramickém průmyslu se připravuje srážením síranu kobaltnatého a oxidu cíničitého nebo reakcí v tuhé fázi, kde výchozí složky oxid kobaltnatý a oxid cíničitý jsou pomlety v prostředí ethylenglykolu a poté kalcinovány v peci při teplotách nad 1150 °C [60]. Tento modrý až modrozelený pigment je rovněž možné připravit metodou sol-gel, kde jsou odpovídající množství SnCl₄.5H₂O a Co(NO₃).6H₂O separátně rozpuštěny ve směsi ethanol-voda (1:1) při 60 °C. Oba roztoky jsou následně smíchány v kádince s destilovanou vodou a směs je ohřívána na 90 °C. Kádinka je přikryta hliníkovou fólií a výsledný roztok je míchán po dobu 24 hodin. Po 24 hodinovém míchání je k roztoku přidáno odpovídající množství ethylenglykolu, který podporuje tvorbu gelu. Za další hodinu je odstraněna hliníková fólie, teplota ohříváče roztoku je snížena na 60 °C a je zcela zastaveno míchání, aby docházelo k formování gelu. Výsledný gel je následně kalcinován při vhodné teplotě (900 – 1500 °C) po dobu 1 hodiny [61].

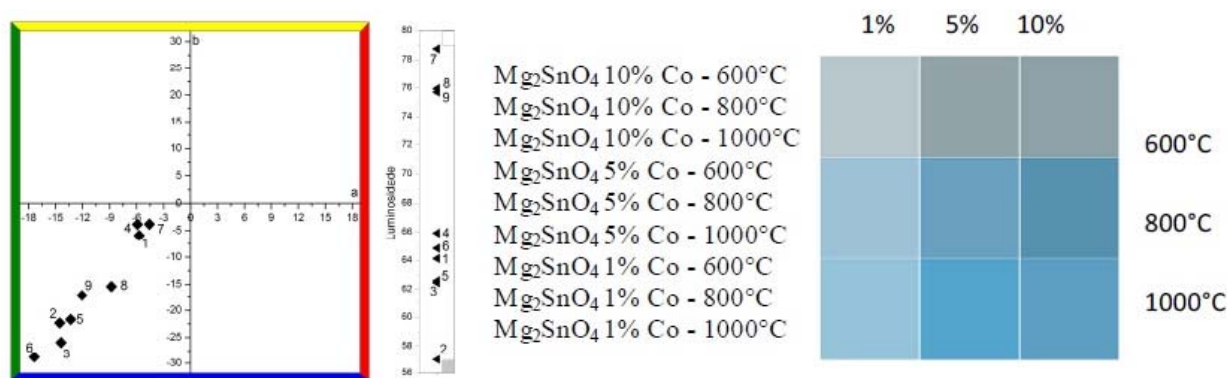
Fázové složení spinelových pigmentů výrazně závisí na teplotě kalcinace. Při nižších teplotách syntézy (≤ 900 °C) byly rentgenovou difrakční analýzou prokázány tři krystalické fáze odpovídající Co₃O₄, SnO₂ a Co₂SnO₄, kde Co₃O₄ představuje minoritní fázi a fáze SnO₂ a Co₂SnO₄ jsou téměř ve stejném zastoupení. S rostoucí teplotou syntézy vznikají jen fáze SnO₂ a Co₂SnO₄, přičemž s nárůstem teploty dochází k nárůstu intenzity krystalické fáze Co₂SnO₄ a fáze SnO₂ je fází minoritní [60].

Spinelový pigment Mg₂SnO₄ lze připravit celou řadou metod. Běžně je připravován vysokoteplotním výpalem směsi MgO a SnO₂ (> 700°C) či metodou sol-gel, kde je jako výchozích surovin využito SnCl₄.5H₂O a Mg(NO₃)₂.6 H₂O. Těmito metodami však není možné připravit jednofázový produkt. Vedle kubického Mg₂SnO₄ je možné detekovat další fáze korespondující s SnO₂, MgO či MgSnO₃ [62, 63].

Nově studovaným způsobem přípravy Mg₂SnO₄ je metoda využívající kovových prekurzorů. Při tomto způsobu přípravy je jako výchozí sloučeniny využito MgO (příp. Mg(NO₃)₂.6 H₂O), který je smíchán s kovovým Sn v molárním poměru 1:1 či 2:1. Zhomogenizovaná směs je podrobena prvotní kalcinaci, která probíhá při teplotě 250 °C po dobu 4h. Dále následuje zvýšení kalcinační teploty na 800 °C, kde během dalších 4 h dochází k reakcím mezi kovovým Sn a MgO (příp. Mg(NO₃)₂.6 H₂O). Pro získání finálního produktu je nutné směs podrobit sekundárnímu výpalu při teplotách nad 1100 °C. Na rozdíl od předchozích metod lze touto metodou připravit jednofázový produkt odpovídající kubickému

Mg_2SnO_4 , je-li poměr výchozích surovin Mg/Sn 2:1 a je-li směs kalcinována při 1600 °C po dobu 2 hodin. [64].

Dopováním tohoto spinelového pigmentu je možné získat keramické pigmenty různých barevných odstínů. Jsou-li jako dopující příměs použity ionty Co^{2+} (v množství 1 - 10 mol. %), je možné metodou sol-gel získat modré až modrozelené pigmenty, přičemž zbarvení pigmentů je závislé na obsahu Co^{2+} a teplotě kalcinace (Obr. 3) [65]. Při dopování Mg_2SnO_4 ionty Ni^{2+} (v množství 1 - 5 mol. %) je možné sol-gel metodou připravit zelené odstíny, jejichž zbarvení je, stejně jako v případě využití iontů kobaltu, závislé na obsahu Ni^{2+} a na teplotě syntézy. U obou typů pigmentů byla rentgenovou difrakční analýzou potvrzena přítomnost jediné krystalické fáze - kubického Mg_2SnO_4 [66].



Obr. 3: Vliv teploty a obsahu Co^{2+} na barevné vlastnosti $Co_xMg_{2-x}SnO_4$ [65]

Na katedře anorganické technologie byly studovány pigmentově - aplikační vlastnosti $Mg_{2-x}Tb_xSnO_4$ pigmentů (kde $x = 0,1 - 0,5$), připravených metodou mechanické aktivace. Z výsledků termické analýzy vyplynulo, že k formování spinelové struktury dochází již při teplotě 1030 °C. Aktivované reakční směsi byly podrobeny dvoustupňovému výpalu. V prvním kroku byly syntetizovány při teplotě 1000 °C po dobu 2 hodin, v druhém kroku byly rozmělněné směsi kalcinovány v rozmezí teplot 1300 – 1500 °C po dobu 3 hodin. Výsledky XRD analýzy bylo potvrzeno, že tímto způsobem přípravy není možné připravit jednofázový systém, neboť se v malém množství se prokazuje přítomnost sekundární (MgO), případně terciární fáze ($Tb_2Sn_2O_7$). Připravené světle žluté práškové materiály byly hodnoceny z hlediska barevnosti po aplikaci do organického pojivového systému a do různých typů keramických glazur (3 hm. % pigmentu). Proměřením vzorků pigmentů aplikovaných v organickém pojivovém systému bylo zjištěno, že rostoucí obsah příměsi Tb^{4+} a rostoucí teplota syntézy mají pozitivní vliv na barevnost pigmentů (dochází k nárůstu sytosti a příspěvku žluté složky). Z testovaných keramických glazur se jako nejvhodnější prokázala glazura s označením G070 91 (obsahující

5 hm. % PbO a 5 hm. % Al₂O₃). Při využití tohoto typu keramické glazury se výrazně zvyšoval příspěvek žluté složky a sytost pigmentů [67].

Spinelové pigmenty Sr₂SnO₄ (příp. Sr₂ZrO₄) dopované ionty Tb⁴⁺ jsou v posledních letech studovány zejména pro svou schopnost reflektivity v NIR oblasti. Pigmenty typu Sr₂Sn_{1-x}Tb_xO₄ (kde x = 0,2 a 0,4) byly připraveny keramickou metodou, kde homogenizované směsi výchozích surovin (SnO₂, SrCO₃, Tb₄O₇) byly kalcinovány v elektrické peci při 1300 °C po dobu 6 hodin. Výsledky barevnosti potvrzují, že dopováním bezbarvého Sr₂SnO₄ ionty Tb⁴⁺ lze získat žlutý práškový pigment, jehož sytost narůstá s obsahem iontů Tb⁴⁺ ve sloučenině. Při porovnání hodnot solární NIR reflektivity (při λ = 1100 nm) dopovaného a nedopovaného pigmentu bylo zjištěno, že nedopovaný Sr₂SnO₄ vykazuje vyšší hodnoty NIR solární reflektivity (95,73 %) než pigment dopovaný, u něhož hodnoty reflektivity klesají s rostoucím obsahem iontů Tb⁴⁺ (90,72%). Vzhledem k tomu, že tyto Tb⁴⁺ dopované žluté pigmenty vykazují hodnoty solární odrazivosti >90%, uvažuje se o jejich využití ve stavebnictví a automobilovém průmyslu [68].

1.3.2.2 Perovskitové pigmenty s obsahem SnO₂

Pigmenty perovskitového typu jsou odvozeny od základní mřížky minerálu perovskitu CaTiO₃. Obecně jsou perovskity popsány stechiometrickým vzorcem ABO₃, kde A reprezentuje kationt většího iontového poloměru (např. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺), B reprezentuje kationt menšího iontového poloměru (např. Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺) a X je aniont (např. O²⁻, F⁻). Perovskity založené na oxidu cíničitěm (CaSnO₃, SrSnO₃, BaSnO₃) jsou v současné době zkoumány zejména pro jejich výborné dielektrické vlastnosti, které jsou důležité pro využití v keramickém a elektronickém průmyslu [69].

Sloučeniny založené na dopování **CaSnO₃** je možné připravit celou řadou metod: konvenčním keramickým způsobem, metodou kovových prekurzorů [70], mechanickou aktivací [71], hydrotermální cestou [72] či sol-gel metodou [73]. Dopováním této sloučeniny různými příměsemi je možné připravit barevné pigmenty, vhodné pro vysokoteplotní použití. V rámci studií perovskitových sloučenin, byl zkoumán vliv iontů vybraných lanthanoidů na pigmentově-aplikační vlastnosti a fázové složení CaSnO₃. Sloučeniny typu CaSn_{0,6}Tb_{0,4}O₃ a CaSn_{0,6}Tb_{0,2}Ln_{0,2}O₃ (Ln = Ce a Pr) byly připravovány keramickým způsobem, kdy výchozí směsi byly podrobeny prvotnímu výpalu při teplotě 1000 °C po dobu 2 h. Kalcinované směsi byly rozetřeny a následně vypalovány v rozmezí teplot 1300 – 1500 °C. Termickou analýzou bylo zjištěno, že k formování struktury CaSnO₃ dochází již při teplotě 1200 °C. Tento fakt byl

potvrzen i rentgenovou difrakční analýzou, která přítomnost CaSnO_3 jako hlavní fáze potvrdila již při nejnižší teplotě syntézy (1300 °C). Vedle hlavní fáze byly ve vzorcích detekovány i sekundární fáze odpovídající Ca_2SnO_4 a u příměsi iontů ceru a terbia i přítomnost fáze terciární – Tb_2O_3 . Z hlediska barevnosti se pozitivně ukázala teplota syntézy ≥ 1400 °C. Pigmenty $\text{CaSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_3$ a $\text{CaSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,2}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_3$ poskytují žluté až žlutohnědé odstíny, u nichž příspěvek žluté složky vzrůstá s rostoucí teplotou kalcinace. Naproti tomu sloučeniny typu $\text{CaSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_3$ jsou červenohnědé, přičemž nejvyššího příspěvku červené složky bylo dosaženo u pigmentu syntetizovaného při teplotě 1400 °C [74].

U sloučenin založených na dopování SrSnO_3 je situace obdobná jako u dopovaných CaSnO_3 pigmentů. I tento typ sloučenin je možné připravit celou řadou metod. Keramickou metodou a metodou suspenzního mísení surovin je možné připravit žluté práškové materiály typu $\text{SrV}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ (kde $x = 0,025; 0,05; 0,01; 0,02$ a $0,03$). Více intenzivních žlutých odstínů v aplikaci do organického pojiva i do keramické glazury je dosaženo u pigmentů připravených klasickou keramickou metodou. Nejsytější žlutý odstín je získán u $\text{SrV}_{0,025}\text{Sn}_{0,975}\text{O}_3$ pigmentu kalcinovaného při teplotě 1475 °C [75]. Nekonvenčním způsobem přípravy Ba^{2+} dopovaného SrSnO_3 je modifikovaná Pechiniho metoda. Tímto způsobem je možné připravit vzorky vysoké homogenity. Pomocí metod termické analýzy a rentgenovou difrakční analýzou bylo potvrzeno, že k formování struktur SrSnO_3 , případně BaSnO_3 , dochází na rozdíl od metod založených na reakcích v tuhé fázi, již v rozmezí teplot 500 – 600 °C [76].

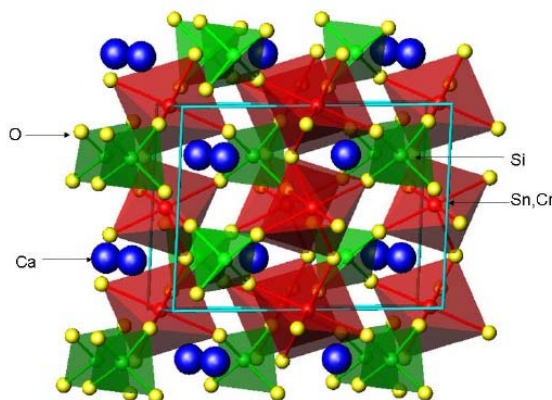
Dalším typem perovskitových pigmentů založených na oxidu cíničitém jsou dopované BaSnO_3 pigmenty. Byl studován vliv typu výchozích surovin na pigmentově-aplikační vlastnosti Tb^{4+} dopovaného BaSnO_3 pigmentu. Práškové materiály typu $\text{BaSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ (kde $x = 0 - 1$) byly připraveny klasickou keramickou metodou a jako výchozí suroviny byly využity BaSO_4 (příp. BaCO_3), SnO_2 a Tb_4O_7 . Reakční směsi byly kalcinovány v rozmezí teplot 1100 – 1600 °C po dobu 3 hodin a připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojiva a keramické glazury (typ Pw 141 90, 10 hm. %). Z výsledků barevnosti vyplynulo, že pigmenty, u nichž byl jako výchozí sloučenina použit BaCO_3 , poskytují intenzivnější odstíny v obou aplikacích. Pro obě aplikace se jako nejvhodnější ukázalo složení $\text{BaSn}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{O}_3$, neboť příspěvek žluté složky narůstal s rostoucím obsahem iontů Tb^{4+} právě až do hodnoty $x = 0,3$. Aplikací do organického pojiva byly získány světle žluté, žluté až žlutooranžové odstíny, v závislosti na teplotě kalcinace. V keramické glazuře byly odstíny světle žlutooranžové při použití BaCO_3 jako výchozí sloučeniny a světle žlutozelené, byl-li jako výchozí sloučenina použit BaSO_4 . Nejvhodnější teplota kalcinace se jeví 1500 °C. Při této teplotě byly obdrženy

nejvyšší odstíny s granulometrickým složením vhodným pro aplikace do keramické glazury ($d_{50} \leq 10 \mu\text{m}$) [77].

1.3.2.3 Sfénové pigmenty s obsahem SnO_2

Sfénové pigmenty mají základní krystalovou mřížku odvozenou od minerálu titanitu CaTiSiO_5 . Substitucí Ti^{4+} iontů ionty Sn^{4+} vzniká sloučenina vzorce CaSnSiO_5 , známá jako malayait. Podle poměru výchozích složek, kterými jsou SnO_2 , CaCO_3 a SiO_2 , může pigment malayaitového typu poskytovat širokou škálu barevných odstínů od červenofialového přes šedivě fialový až po růžový [2]. Je-li jako další dopující příměs použit Cr_2O_3 , je možné posunout barevnost finální sloučeniny směrem k růžovějším odstínům. Z nejnovějších studií vyplývá, že chrom vstupuje do základní mřížky v mocenství Cr^{4+} , kde nahrazuje ionty Sn^{4+} a částečně i ionty Si^{4+} [56]. Pigmenty malayaitového typu jsou používány především pro vybarvování keramických glazur. Při jejich syntéze je často využívána mineralizační přísada B_2O_3 v množství do 1 hm. %. Nad hranicí 1 hm % dochází ke zhoršení barevných vlastností pigmentu ve smyslu vzniku šedého odstínu [2, 23].

Malayaitový pigment **CaSnSiO_5** dopovaný chromem (C. I. Pigment Red 233) lze připravit celou řadou metod - klasickou keramickou metodou [23], koprecipitací [78], sol-gel metodou [79] či mechanickou aktivací [80]. Inovativním způsobem přípravy tohoto typu pigmentu je metoda využívající odpadních vod z průmyslu, ve kterých jsou v nízkých koncentracích obsaženy ionty chromu. Reakční směsi byly kalcinovány při teplotách 900 °C, 1050 °C a 1200 °C po dobu 2 hodin. Následně byly vzorky podrobeny rentgenové difrakční analýze. Analýza ukázala, že při 900 °C vzniká pouze jediná krystalická fáze, korespondující kasiteritové struktuře SnO_2 . U vzorků připravených při teplotách 1050 a 1200 °C byla situace už zcela jiná. Jako hlavní fáze byla detekována malayaitová struktura CaSnSiO_5 a jako sekundární fáze se jen ve velmi nízkých intenzitách objevily linie odpovídající kasiteritové struktuře SnO_2 . Touto metodou přípravy je tedy možné připravit dopované malayaitové pigmenty při nižší teplotě syntézy (1050 °C) než je tomu u běžně užívaných metod (1200 – 1600 °C). Z hlediska barevnosti byly zatím hodnoceny pouze práškové materiály, které poskytovaly růžovofialové až vínové odstíny. Nejvyšší odstín s nejvýraznějším příspěvkem červené složky poskytoval pigment syntetizovaný při teplotě 1050 °C ($L^* = 50,6$; $a^* = 34,1$, $b^* = 2,2$) [81].



Obr. 5: *Struktura CaSnSiO_5 pigmentu dopovaného ionty Cr [23]*

V rámci studie barevných možností malayaitových sloučenin byly zkoumány sloučeniny CaSnSiO_5 dopované ionty kobaltu, připravené metodou mechanické aktivace. Hodnocení byly podrobeny sloučeniny $\text{CaSn}(\text{Co})\text{SiO}_5$ s poměry kationtů $\text{Co}/\text{Sn} = 0; 0,015; 0,058$ a $0,093$, jejichž reaktanty byly aktivovány v planetárním mlýnu a následně byly kalcinovány v elektrické peci v rozmezí teplot $1150 - 1400$ °C po dobu 4 hodin. Barva finálních sloučenin se pohybovala od bílé až po modrofialovou v závislosti na obsahu iontů kobaltu a na teplotě syntézy. Nejsytějších modrofialových odstínů pro aplikace v keramické glazuře bylo dosaženo u pigmentů připravených při teplotě kalcinace 1400 °C s poměrem kationtů $\text{Co}/\text{Sn} = 0,093$. V porovnání s pigmenty s poměrem kationtů $\text{Co}/\text{Sn} = 0,015$ se sytost pigmentů téměř zdvojnásobila. Výsledné sloučeniny však vykazovaly relativně vysoké hodnoty středních velikostí částic ($d_{50} = 4,5 - 41,0$ μm). Nevhodná velikost částic pro aplikace do organického pojivového systému a do keramické glazury se projevila horší roztíratelností pigmentové pasty a nižší kryvostí v keramické glazuře. Rentgenová difrakční analýza potvrdila, že se ve všech studovaných poměrech Co/Sn podařilo připravit malayaitovou sloučeninu, avšak pouze v jednom případě ($\text{Co}/\text{Sn} = 0,058$) byl připravený pigment jednofázový [82].

1.3.3 Významné modré a fialové pigmenty

1.3.3.1 Charakteristika a význam fialové barvy

V posledním desetiletí výrazně narostla popularita fialových a purpurových odstínů. Tento fakt potvrzuje skutečnost, že oficiálními barvami roku 2014 a 2018 byly společností Pantone vyhlášeny právě tyto odstíny. Společnost Pantone Color, autorita v oblasti celosvětového barevného trendu, která se více než padesát let věnuje výzkumu barev, jmenovala barvou roku 2014 barevný odstín Radiant Orchid (v překladu "Zářivá orchidej"). Pantone Radiant Orchid (18-3224) je směsí barvy fialové, fuchsiové a růžové. Symbolizuje kreativitu, originalitu a inovace. Barvou roku 2018 byl vyhlášen odstín Ultra Violet (v překladu "Ultrafialová"). Pantone Ultra Violet (18-3838) je komplexní odstín purpurové, na barevné stupnici se řadí k chladnějším odstínům. Při bližším pohledu připomíná vesmír, rozlehlé galaxie. Odstín Ultra Violet představuje originalitu, vynalézavost a vizionářské myšlení, které nás nasměruje k budoucnosti [83, 84].

Po staletí lidé věřili, že fialové odstíny mají magickou moc. Už ve starověku byla tato barva označována za barvu vznešenosti. Platónem byla označena jako nejkrásnější ze všech a již za dob perské říše si ji oblíbili ti, kteří si ji mohli pro její vysokou cenu dovolit. Stala se tak barvou vládců a od středověku barvou vysokých církevních hodnostářů. Fialová barva má celou řadu významových rovin. V římskokatolickém náboženství symbolizuje pokoru, pokání, skromnost, zdrženlivou strýzlivost až skromnou odloučenost. Snoubí v sobě klid modré barvy a energičnost barvy červené, které se vzájemně doplňují. V některých východních kulturách je symbolem smutku, žalu a pochmurnosti. Taktéž je označována za barvu mystiky, spirituality a meditace [85–87].

1.3.3.2 Modré, fialové a modrofialové pigmenty

V minulosti existovalo jen málo fialových pigmentů a většina z nich byla hojně využívána zejména v oblasti malířství. Mezi zástupce pigmentů s fialovým odstínem patří například tzv. čínská violet, manganová violet, tmavá kobaltová violet, světlá kobaltová violet a částečně také kadmiová červeň. Uvedené pigmenty se vyznačují nízkou či střední termickou stabilitou, nízkou jasovou složkou a většina z nich je ze současného hlediska ekologicky zcela nepřijatelná.

Čínská (Han) violet $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ je uměle připravenou směsí modrých a fialových silikátů využívaná v Číně v dynastii Han na barvení keramiky a kovů. Modrá forma vzniká při vyšší

teplotě výpalu než fialová a teplota, při které jednotlivé formy vznikají, závisí především na přesném složení výchozího materiálu [6, 7].

Manganová violet $\text{MnNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$, také známá jako norimberská violet, se vyrábí z oxidu manganičitého, hydrogenfosforečnanu amonného a kyseliny orthofosforečné za vysokých teplot. Má nízkou krycí schopnost a slabou barvicí vydatnost. Výborně odolává kyselinám, je světlostálá, avšak má nízkou odolnost vůči silným kyselinám a alkáliím. Tento pigment nachází využití v kosmetickém a plastikářském průmyslu a také v malířství, kde bývá využíván ve všech malířských technikách kromě fresky [6, 7].

Světlá kobaltová violet $\text{As}_3(\text{PO}_4)_2$, prudce jedovatý pigment, postrádá přednosti kobaltové violeti. Je barevně nestálá především v oleji, v tomto prostředí tmavne. Při žíhání vylučuje bílé páry s výrazným zápachem po česneku [6, 7].

V nedávné době byly připraveny a studovány ekologické fialové práškové materiály, reflektující v blízké infračervené oblasti, uvažované pro vysokoteplotní použití. Testy chemické stability prokázaly, že připravené pigmenty jsou také velmi odolné vůči působení kyselin. Tento typ pigmentů je založen na dopování modrého $\text{YIn}_{1-x}\text{MnO}_3$, kde jako dopující příměsi byly použity ionty Ti, Zn a Al. Pigmenty $\text{YIn}_{1-x-2y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{O}_3$ (kde $x = 0,005 - 0,2$; $y = 0,1 - 0,4$; $z = 0 - 0,1$) byly připraveny klasickou keramickou metodou a podrobeny dvoustupňovému výpalu. V prvním kroku byly pigmenty kalcinovány při teplotách $1200\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 12 hodin. Následně byly rozetřeny, formovány do peletek a podrobeny druhému výpalu při teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Finální sloučeniny byly hodnoceny z hlediska barevnosti. Byly obdrženy modré, modrofialové až fialové odstíny, přičemž zbarvení pigmentu bylo závislé na obsahu dopujících příměsí (*Obr. 6*) [88].



Obr. 6: Barevnost $\text{YIn}_{1-x-2y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{O}_3$ pigmentů připravených při teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$ [88]

Nejvýznamnější a nejpoužívanější modré keramické pigmenty jsou zejména pigmenty se spinelovou strukturou. Coelinova modř (Cerulean Blue) Co_2SnO_4 je uměle připravovaný světle modrý až modrozelený pigment, známý od roku 1789. Příprava pigmentu již byla popsána dříve v kapitole 2.3.2.1. Tento pigment je použitelný v keramickém průmyslu a ve všech malířských technikách, jedná se však o velmi drahý pigment [61, 89].

Kobaltová (Thénardova) modř CoAl_2O_4 je pigment, barevně připomínající přírodní ultramarín a byl využíván hojně již ve starém Egyptě. Připravuje se mnoha způsoby, z nichž barevně nejzajímavější odstíny jsou získány žháním směsi fosforečnanu kobaltnatého a hydroxidu hlinitého do červeného žáru po dobu cca 30 minut [6].

Nanočástice CoAl_2O_4 je možné připravit ultrazvukovou hydrotermální syntézou, kterou je možné získat modř s nízkým příspěvkem zelené složky. Po výpalu na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ má pigment barevné souřadnice $L^* = 42,3$ $a^* = -5,8$ $b^* = -26,1$. Kobaltová modř Co_2AlO_4 má lazurovací a krycí schopnost a využívá se ve všech malířských technikách i v keramických glazurách [90].

Mezi další významné modré kobaltové pigmenty patří Co_2SiO_4 se strukturou minerálu olivínu, který byl využíván již ve starém Egyptě a Mezopotámii a později v éře baroka. Získává se vysokoteplotní kalcinací oxidu kobaltnatého a oxidu křemičitého [14, 89].

Fialových keramických pigmentů existuje i v současné době velmi málo. Jediným fialovým vysokoteplotním pigmentem je **kasiteritová violet'** $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Většina modrofialových a fialových pigmentů, které jsou v současnosti studovány a uvažovány pro použití v keramickém průmyslu se řadí mezi fosforečnany, případně pyrofosforečnany. Nejznámějším a komerčně nejvyužívanějším pigmentem je kobaltová violet' (C. I. Pigment Violet 14), která byla uvedena na trh již v roce 1859. Barva tohoto pigmentu může být světle růžová až fialová. Zbarvení závisí na stupni hydratace. Formování $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ začíná při teplotách okolo $625\text{ }^\circ\text{C}$. Struktura $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ je tvořena trigonálními dipyramidami CoO_5 , téměř pravidelnými oktaedry CoO_6 a pravidelnými tetraedry PO_4 [91]. Pigment bývá nejčastěji připravován reakcemi v tuhé fázi [92, 93], hydrotermální cestou [94] nebo sol-gel metodou [95]. Nevyniká však příliš vysokou termickou stabilitou, neboť teplota tání $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ se pohybuje okolo $1\ 160^\circ\text{C}$ [91].

Mezi studované modrofialové pigmenty patří i $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ a $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, kde $x = 0,25$ a $0,5$. Řadí se strukturálně mezi tzv. NASICON fosforečnany (NATrium Super Ionic CONductors), které disponují celou řadou užitečných vlastností. Vynikají vysokou iontovou vodivostí, nízkou tepelnou roztažností, tepelnou stabilitou a pružnou strukturou krystalové mřížky. Tyto pigmenty jsou tepelně stabilnější než $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ a mohou být využity i pro aplikace do keramické glazury. Pigment $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ je možné připravit reakcí v tuhé fázi několika způsoby, neboť je možné k syntéze využít různých typů výchozích sloučenin, či

sol-gel metodou. Výzkum prokázal, že oba typy přípravy jsou pro syntézu tohoto pigmentu vhodné a z hlediska morfologie, distribuce velikosti částic, homogenity produktu či tepelné stability poskytují obě metody téměř totožné výsledky. Z hlediska barevných vlastností poskytují tyto pigmenty při teplotě syntézy 1200 °C v aplikaci do keramických glazur (typ G050 91 a G070 91) modrofialové odstíny ($H^\circ = 270 - 280$) [96].

1.4 Metody přípravy keramických pigmentů

Syntézní postupy založené na reakcích v pevné fázi mohou fungovat různými mechanismy, zahrnujícími difúzi v pevné fázi a chemické reakce. Difúze v pevných látkách je vždy iontového charakteru a závisí na difuzivitě přítomných defektů (zejména vakancí) a na elektronové vodivosti. S rostoucí teplotou se zvyšuje koncentrace vakancí (difundují od povrchu dovnitř), tím se zvyšuje entropický člen a snižuje se tedy hodnota volné Gibbsovy energie. Existence rostoucího počtu vakancí pak zvyšuje difúzní pochody v tuhých látkách, iontovou a elektronovou vodivost a tím také reaktivitu. Jsou-li reaktanty v těsné blízkosti, může dojít k chemické reakci. Rychlost reakce závisí na rychlosti nukleace, rychlosti difúze iontů a na kontaktu povrchů reakčních látek [2].

Keramická metoda je nejstarší a nejpoužívanější metodou přípravy vysokoteplotních pigmentů. Pro přípravu pigmentů může být použita celá řada výchozích sloučenin (např. oxidy, uhličitany, sírany, dusičnany, křemičitany). Tyto výchozí sloučeniny jsou naváženy na laboratorních vahách v množství odpovídajícím stechiometrii a důkladně promíseny v homogenizátoru. Zhomogenizované reakční směsi jsou následně převedeny do vhodných nosičů vzorků a kalcinovány při vhodné teplotě za daných podmínek (doba zádrže, rychlost náběhu teploty, atmosféře uvnitř pece - oxidační, inertní, redukční). Vzniklý kalcinát je poté pomlet a jsou z něj odstraněny rozpustné látky, zejména byly-li pro jeho syntézu použity mineralizátory či tavidla. Pigment zbavený vodorozpustných látek je dále sušen a případně rozmělnován na částice vhodného granulometrického složení [97].

Dle potřeby jsou k výchozím složkám přidány modifikační příměsi, případně mineralizátory. Mineralizátory jsou látky, které reakci v pevné fázi urychlují a usnadňují. Nejčastěji jimi jsou níže tající soli a jejich systémy. Působí jako taviva, poskytující kapalnou fázi a zlepšující dotek částic pevné fáze, mohou však také danou reakci katalyzovat (snižovat aktivační energii). Body tání těchto látek se pohybují okolo 800 – 1100 °C a to odpovídá teplotě přípravy velké části keramických pigmentů. Pro syntézu keramických pigmentů jsou využívány alkalické halogenidy, alkalické uhličitany, hydroxidy či sírany. Mineralizační přísady nejčastěji

obsahují halogenidovou či oxidickou složku v podobě aniontu a kationt pak většinou v podobě alkalického kovu či kovu alkalických zemin [2, 98]. Modifikační příměsi se k výchozím surovinám přidávají za účelem ovlivnění zbarvení pigmentu. Mohou barvu stabilizovat, zjasňovat nebo také posilovat určitý barevný odstín. V případě pigmentů křemičitanového typu – modrého Co_2SiO_4 a zeleného Ni_2SiO_4 jsou jako modifikátory používány ZnO , který ztmavuje výsledné zbarvení pigmentů či CaO , jenž barvy zjasňuje [2, 99].

Mezi nevýhody keramické metody patří nutnost využití vysokých kalcinačních teplot. Použití vysokých teplot je však nutné k překonání mřížkové energie pro difúzi iontů. Vysokoteplotní syntéza proto může být velmi ekonomicky a energeticky náročná, neboť kalcinace některých pigmentů může trvat i několik dní [100].

Pro urychlení reakce je nutné snížit vzdálenosti difúzních drah. To je možné za použití různých modifikací keramické metody, neboť ta poskytuje polykrystalický produkt s průměrnou velikostí částic 10 μm . Snížením velikostí částic výchozích sloučenin se zkracují vzdálenosti difúzních drah a dochází k efektivnějším reakcím mezi reakčními komponentami [101].

Při využití metody mechanické aktivace dochází vlivem rázů mlecích těles a vlivem třecích sil k lokálnímu nárůstu teploty v blízkosti zrn reakční směsi. Tím dochází k jisté aktivaci reaktantů a vlastní syntéza pak může probíhat efektivněji. Pod vlivem mechanického zpracování není reakční látka pouze dispergována, nýbrž také dochází ke změnám v její atomové struktuře. Následkem těchto strukturních změn, které jsou spojeny převážně se vznikem vysoké koncentrace mřížkových defektů, se mění základní fyzikální, chemické i fyzikálně chemické vlastnosti mechanicky namáhané částice. Mechanickou aktivaci je možné provádět v různých zařízeních, tzv. triboreaktorech. Nejméně vhodným zařízením pro aktivaci pevných látek je kulový mlýn, vyššího stupně aktivace je možné dosáhnout vibračním mlýnem. Nejvýhodnější je však pro mechanickou aktivaci využívat mlýn planetární [102].

Mechanickou aktivací se připravují např. spinelové, perovskitové, sfénové, kasiteritové či inkluzní $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ pigmenty. Při přípravě perovskitových dusíkem dopovaných SrTiO_3 pigmentů jsou jako výchozí sloučeniny použity SrCO_3 , TiO_2 , které jsou kalcinovány při teplotě 1200 °C po dobu 2 hodin. Vzniklý SrTiO_3 (80 %) je smísen s dopanty dusíku v množství 20 % ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ či $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Následně je reakční směs převedena do zirkonové mlecí misky, ke které je přidáno odpovídající množství zirkonových mlecích kuliček. Mletí probíhá v planetárním mlýnu (Pulveresitte 7) po dobu 2, 4 případně 8 hodin, s rychlostí 700 otáček za minutu. Reakční směs je poté vypalována v elektrické peci při teplotě 400 °C. Tímto způsobem jsou získány zajímavé žluté odstíny. Použití mechanické aktivace před

druhým výpalem směsi mělo za následek zvýšení fotokatalytické aktivity pigmentu. Nevýrazněji se tento efekt projevoval za použití $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ [103].

Další možný postup při přípravě pigmentů představuje hydrotermální syntéza. Při hydrotermální syntéze jsou reaktanty zahřívány v uzavřené nádobě, nejčastěji v autoklávu při autogenním tlaku. Autokláv je vyroben z tlusté nerezové oceli a je vybaven bezpečnostními ventily. Bývá vykládán nereaktivním materiálem, např. teflonem. Použití této metody přípravy vede k chemicky homogenním, fázově čistým sloučeninám s úzkou distribucí velikosti částic. Výhodou této metody je možnost syntézy pigmentů bez kalcinace. Hydrotermální syntézou je možné připravit např. žlutooranžové pyrochlorové pigmenty typu $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Ty vynikají výbornou fotokatalytickou aktivitou a mohou být využity mimo jiné při čištění vody či v příbuzných oborech [97, 104].

V oblasti přípravy keramických pigmentů mají sol-gel metody za cíl umožnit syntézu pigmentů při nižších teplotách kalcinace, než je tomu v případě keramické metody. Jsou popsány dva způsoby, kterými lze pomocí sol-gel metody připravit práškové látky. V prvním případě jsou jako prekurzory použity koloidní látky nebo soli, které jsou rozpuštěny ve zředěné kyselině. Přídavek alkálie (např. NH_4OH) ke koloidnímu roztoku způsobuje gelovatění. Druhý způsob využívá alkoxidů jako prekurzorů pro syntézu polymerního gelu. Alkoxidy jsou rozpuštěny ve směsi alkoholu a vody (v požadovaném poměru) za přítomnosti kyselého katalyzátoru. Gelovatění probíhá na základě hydrolyzačně – kondenzačního mechanismu. Získané gely jsou vysoce homogenní amorfni pevné látky s velikostí částic v rozmezí 100 nm – 1 μm . Zpracování připraveného gelu je pak pro oba způsoby stejné; gel je sušen, následně kalcinován za nízkých teplot pro odstranění nežádoucích organických látek. Poté jsou k meziproductu přidány vhodné mineralizátory či modifikátory a tato reakční směs je vypalována při teplotách, při kterých je obdržen finální produkt s náležitými barevnými vlastnostmi. Syntetizované pigmenty mohou v mnoha případech poskytovat požadovaný barevný odstín při nižších teplotách kalcinace než jiné metody přípravy nebo dokonce mohou poskytovat barevné odstíny zajímavější [105, 106].

Pechiniho metoda, pojmenovaná podle amerického vědce Maggia Pechiniho, je metodou pro přípravu pigmentů, která je úzce spjatá se sol-gel metodou. Při přípravě pigmentů je smísen vodný roztok vybraných oxidů s α -hydroxykarboxylovou kyselinou (např. $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COOH})_3$). V roztoku dochází k chelataci nebo k tvorbě kruhových komplexních sloučenin kolem kovových kationtů. K roztoku je následně přidán polyhydroxyalkohol a směs je zahřáta na 150 – 200 $^\circ\text{C}$, což umožňuje chelátům polymerizovat a vytvářet velké zesítěné celky. Jakmile je odstraněn přebytek vody, je získána pevná polymerní pryskyřice, která se rozkládá (příp.

spaluje) při teplotách 500 – 900 °C na finální produkt. Velikost připravených částic se pohybuje okolo 20 – 50 nm, avšak tyto částice bývají aglomerovány do větších klastrů. Pechiniho metodou je možné připravit např. perovskitové (LaNiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3) či spinelové pigmenty (ZnAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4) v laboratorních podmínkách [107–109].

Metoda koprecipitace využívá společného vylučování málo rozpustných látek z roztoku srážením. V porovnání s keramickou metodou je touto metodou dosaženo obdobných barevných vlastností, avšak při teplotách výpalu o 150 až 200 °C nižších. S tím je spojeno snížení spotřeby energie zhruba o 15 – 20 % [110].

Výchozí sloučeniny, které by měly být použity ve vysoké čistotě, jsou ve formě vodných roztoků spolu vysráženy při vhodném pH prostředí. Vysrážený poloprodukt je separován z roztoku, promyt, sušen a následně kalcinován. Vzniklý produkt je nutné pro získání pigmentových částic vhodného granulometrického složení pomlet, neboť při přípravě pigmentů srážením vzniká velké množství aglomerátů a agregátů. Tato metoda ovšem poskytuje těžko reprodukovatelné výsledky, neboť je velmi obtížné opakovat stejné podmínky syntézy, jako pH nebo teplota reakce [110].

Srážecí metodou byl např. připraven perovskitový pigment $\text{YAl}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_3$, který byl zkoumán jako možná alternativa k toxickým kadmiovým červením. Pro syntézu tohoto pigmentu bylo nutné nejprve připravit roztok $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, který byl získán smícháním Y_2O_3 ve zředěné horké kyselině dusičné. Aby byl připraven homogenní roztok obsahující pigmentové složky, bylo k roztoku $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ přidáváno odpovídající množství $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. K homogennímu roztoku byl přidáván 25% roztok amoniaku pro dosažení $\text{pH} = 9$. Následně byl roztok míchán po dobu 24 hodin. Vytvořené krystaly byly zfiltrvány, důkladně promyty destilovanou vodou a sušeny po dobu 24 hodin při 100 °C. Vysušený poloprodukt byl rozmělněn v achátové třecí misce, k němu byly přidány mineralizátory (NaF , Li_2CO_3 a MgF_2). Pro dosažení optimálních pigmentově-aplikačních vlastností byl práškový materiál kalcinován při teplotě 1400 °C po dobu 4 hodin. Po vychladnutí byl pigment rozmělněn a aplikován do keramické glazury. V keramické glazuře (5 hm. %) poskytuje tento pigment však spíše hnědé až hnědočervené odstíny ($L^* = 36,0$, $a^* = 25,1$, $b^* = 16,3$) než červené [110, 111].

Mezi alternativní způsoby přípravy pigmentů se řadí tzv. spalovací metoda (self-combustion SCS). Při tomto způsobu přípravy jsou reaktanty, které jsou ve většině případů připraveny sol-gel metodou, formovány do pelet a jako zdroj ohřevu reaktantů je použit elektrický oblouk, laser či topná cívka. Při vznícení reakční látky se reakce rychle šíří jako

syntézní vlna. Díky tomu dochází k rychlejšímu proreagování výchozích komponent a tím ke snížení doby výpalu [97].

Na katedře anorganické technologie je velmi často používanou metodou suspenzní mísení surovin (SMS). Použité výchozí látky jsou nejčastěji ve formě rozpustných síranů. Výchozí sloučeniny jsou nejprve homogenizovány. Následně jsou do homogenní reakční směsi přidána zpěňovací činidla, kterými jsou $C_2H_2(COOH)_2$ a $CO(NH_2)_2$. Do této směsi se postupně přidává destilovaná voda až do vytvoření cca. 70 % -ní suspenze, která je následně převedena na předem vyhřátou ocelovou plotnu (cca 200 - 400 °C, podle typu připravovaných pigmentů). Suspenze je zahřívána za stálého mísení a rozmělnování objemnějších částic až do doby, než dojde k odpaření veškeré vlhkosti. Rozkladem kyseliny fumarové a močoviny dochází k lepšímu proreagování reakčních komponent a k uvolnění amoniaku a oxidu uhličitého. Zároveň během ohřevu vzniká síran sodný, který ve směsi působí jako mineralizátor. Po vychladnutí je směs znovu zhomogenizována a poté je připravena ke kalcinaci na požadovanou teplotu. Metodou suspenzního mísení surovin je možné připravit některé kasiteritové [112], pyrochlorové [113], spinelové či perovskitové pigmenty [114].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a zařízení

2.1.1 Použité chemikálie na syntézu pigmentů

SnO ₂	99,9 %; Alfa Aesar GmbH, SRN
Co(OH) ₂	97 %; Shepherd Color Company Co, USA
NH ₄ H ₂ PO ₄	99,5 %; Lach-Ner s.r.o., ČR
MnO ₂	>99 %; Lach-Ner s.r.o., ČR
TiO ₂ (AV-01)	>99 %; Precheza a.s., ČR
ZrO ₂	99%; Honeywell Riedel – de Haën AG, SRN
SiO ₂	99,6 %; Sklopísek Střeleč, a.s., ČR
CeO ₂	99,5 %; Indian Rare Earth Ltd., IND
Pr ₆ O ₁₁	99,9 %; Indian Rare Earth Ltd., IND
Tb ₄ O ₇	99,9 %; Alfa Aesar GmbH, SRN

Mineralizátory:

LiF	>99%; Lach-Ner s.r.o., ČR
Li ₂ CO ₃	>99%; Lach-Ner s.r.o., ČR
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	99,5 %; Penta s.r.o., ČR
CaCl ₂ · 2H ₂ O	>99%; Lach-Ner s.r.o., ČR
MgO	>99%; Penta s.r.o., ČR
MgCl ₂ · 6H ₂ O	99%; Lach-Ner s.r.o., ČR

2.1.2 Použité materiály na aplikační testy pigmentů

Akrylátový lak Luxol	Akzo Nobel Coatings CZ, a.s, ČR
Transparentní glazura P 074 10	Glazura s.r.o., ČR
Neglazovaný keramický střep	Rako a.s., ČR
Lesklý bílý neabsorbující papír	Univerzita Pardubice, ČR
Ethanol	Univerzita Pardubice, ČR
Na ₄ P ₂ O ₇	Sigma-Aldrich Co., USA
Destilovaná voda	Univerzita Pardubice, ČR

2.1.3 Použitá zařízení

Elektrické pece typ 0517S a1013L	Clasic CZ s.r.o., ČR
Spektrofotometr ColorQuest XE	Hunter Lab Inc., USA
Granulometr MasterSizer 2000/MU	Malvern Instruments Ltd., VB
Jupiter STA 449/C	Netsch GmbH, SRN

Laboratorní váhy Pioneer PA413 C	Ohaus Corporation, USA
Vibrační mlýn BMM 2P	Brio Hranice s.r.o., ČR
Birdův aplikátor (100 µm)	Cerdec Corp., USA
Vertikální difraktometr D8 Advance	Bruker AXS GmbH, VB
Stolní difraktometr Miniflex 600	Rigaku Corporation, JPN
Planetární laboratorní mlýn Pulverisette 5	Fritsch GmbH, SRN
Laboratorní sušárna	Memmert GmbH, SRN
Hmoždířový mlýnek	Fritsch GmbH, SRN
Ultrazvuková lázeň Bandelin	Maneko, spol. s. r. o., ČR
Mlecí tělíska SiLibeads Typ ZY	Sigmund Linder GmbH, SRN
Běžné laboratorní pomůcky	

2.2 Příprava kasiteritových pigmentů

Všechny pigmenty syntetizované v rámci této disertační práce byly připraveny keramickým způsobem. Další vybrané vzorky, vzorek standardu $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ a vzorky pigmentů s vybranými příměsemi $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{Z}_z\text{O}_2$ (kde $Z = \text{Ti}, \text{Tb}, \text{Mn}$) byly připraveny keramickou metodou i pomocí mechanické aktivace za sucha i za mokra.

2.2.1 Příprava pigmentů keramickou metodou

Výchozí sloučeniny – SnO_2 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a případně další příměsi CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 a MnO_2 ve formě práškových látek byly naváženy v odpovídajících stechiometrických poměrech na laboratorních vahách s přesností na tři desetinná místa. V případě využití mineralizátorů, bylo k výchozím surovinám přidáno 5 hm. % LiF , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , CaCl_2 či směs MgO-MgCl_2 (1:1). Navážky výchozích surovin byly vpraveny do hmoždířového mlýnku, kde byly po dobu 15 minut homogenizovány. Zhomogenizované reakční směsi byly převedeny do korundových kelímků a připraveny ke kalcinaci.

2.2.2 Příprava pigmentů mechanickou aktivací za sucha

Výchozí sloučeniny – SnO_2 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, případně TiO_2 , MnO_2 a Tb_4O_7 v množství určených stechiometrií reakce byly homogenizovány v porcelánové třecí misce. Zhomogenizovaná reakční směs byla převedena do achátových mlecích misek a ke směsi byly přidány achátové mlecí kuličky o průměru 10 mm. Hmotnostní podíl výchozích surovin v mlecí

směsi činil 18,5 hm. %. Mletí probíhalo v planetárním mlýnu Pulverisette 5 po dobu 5 hodin s rychlostí 200 otáček za minutu. Po mechanické aktivaci byl vzniklý meziprodukt převeden do korundových kelímků a kalcinován.

2.2.3 Příprava pigmentů mechanickou aktivací za mokra

Výchozí sloučeniny SnO_2 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, případně TiO_2 , MnO_2 a Tb_4O_7 byly naváženy v odpovídajících množstvích a následně homogenizovány v porcelánové třecí misce. Po důkladné homogenizaci byla reakční směs převedena do achátových mlecích misek. Ke směsi bylo přidáno dané množství achátových kuliček o průměru 10 mm. Hmotnostní podíl výchozích surovin v mlecí směsi činil 18,5 hm. %. Mlecí misky byly naplněny roztokem ethanolu a vody (1:1) tak, aby reakční směs a achátové kuličky byly zcela ponořeny připraveným roztokem. Mletí probíhalo v planetárním mlýnu Pulverisette 5 po dobu 5 hodin s rychlostí 200 otáček za minutu. Vzniklá suspenze byla převedena do odpařovacích misek a sušena v sušárně při 105 °C do odstranění veškeré vlhkosti. Vysušený meziprodukt byl poté převeden do korundových kelímků a kalcinován v elektrické peci.

2.2.4 Kalcinace reakčních směsí a zpracování kalcinátů

Reakční směsi standardních $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ pigmentů byly vypalovány v elektrické peci při teplotách 1200, 1300, 1400 a 1500 °C s rychlostí ohřevu 10 °C za minutu a zadrželi 3 hodiny na dané teplotě. Reakční směsi pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{Z}_z\text{O}_2$ byly kalcinovány při teplotách 1350, 1400, 1450 a 1500 °C s rychlostí ohřevu 10 °C za minutu a zadrželi 3 hodiny na dané teplotě. Vybrané pigmenty byly připraveny za přítomnosti mineralizátorů, tyto reakční směsi byly kalcinovány při teplotách 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 a 1450 °C za totožných podmínek kalcinace. Po kalcinaci byla pec vypnuta a po jejím zchladnutí byly kelímky se vzorky pigmentů z pece vyjmuty. Jednotlivé pigmenty byly homogenizovány v třecí misce. U některých pigmentů docházelo ke spékání do větších celků, proto musely být podrobeny mletí ve vibračním mlýnu po dobu 30 s.

Pigmenty, u nichž byly k syntéze využity mineralizátory, byly po kalcinaci promývány horkou destilovanou vodou, následně zfiltrovány a sušeny v elektrické peci do úplného zbavení vlhkosti. Poté byly vzorky připraveny k dalšímu zpracování.

2.3 Aplikace připravených pigmentů do pojiv

2.3.1 Aplikace pigmentů do organického pojivového systému

Pro objektivní zhodnocení barevnosti pigmentů a jejich krycích schopností se provádí tzv. stahovací zkouška. Nátěry se zhotovují za konstantních podmínek, tj. ideálně při laboratorní teplotě $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu $50 \pm 5 \%$ [115, 116].

Na laboratorních vahách byl navážen 1 g pigmentu, který byl následně důkladně rozetřen v achátové třecí misce. K rozetřenému pigmentu bylo přidáno 1,5 ml akrylátového disperzního laku. Tento disperzní systém byl pomocí tloučku promícháván, dokud nevznikla hustá pasta schopná tečení. Pasta byla převedena pomocí ocelové špachtle na lesklý bílý neabsorbující papír (o rozměrech 7 x 8,5 cm) tak, aby vytvořila tenkou linii na okraji papíru. Pomocí nanášecího pravítka (Birdova aplikátoru) o šířce štěrbin 100 μm byla pasta rozetřena po celé ploše papíru. Tím byla vytvořena rovná hladká vrstva nátěrového filmu. Po zaschnutí filmu na vzduchu byl získán nátěr v tzv. plném tónu, který je připraven k objektivnímu hodnocení barevných vlastností [87].

2.3.2 Aplikace pigmentů do keramické glazury

Pro posouzení nejen barevných a krycích vlastností pigmentu, ale i chemické a termické odolnosti se využívá jeho aplikace do keramické glazury. V této práci byla použita transparentní keramická bezolovnatá glazura s označením P 074 10, charakterizovaná koeficientem teplotní roztažnosti $KTR_\alpha = 56,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Na laboratorních vahách bylo do porcelánové třecí misky naváženo 0,9 g keramické glazury a 0,1 g pigmentu s přesností na dvě desetinná místa tak, aby celkové množství pigmentu odpovídalo 10 hm. %. Pomocí tloučku byl v třecí misce pigment s glazurou zhomogenizován a ke vzniklé směsi bylo následně přidáno 1,25 ml destilované vody. Směs s vodou byla dále důkladně promísena. Vzniklá suspenze byla poté nanášena podélnými a příčnými tahy štětcem na suchý keramický neglazovaný střep o rozměrech 2,5 x 2,5 cm. Keramický střep s nanesenou vrstvou suspenze byl vysoušen na vzduchu při laboratorní teplotě a poté vypálen v elektrické peci za teploty $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Rychlost náběhu pece byla $10 \text{ }^\circ\text{C}$ za minutu a zadrž na teplotě glazování byla 15 minut. Po následném zchladnutí byly pigmenty aplikované v keramické glazuře připraveny k hodnocení barevných vlastností [50].

2.4 Měření barevných vlastností

Měření barevných vlastností pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému a do keramické glazury bylo realizováno pomocí spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA).

Pro měření barevných vlastností v rámci této práce bylo využito následujících podmínek měření: mezinárodně doporučené normalizované bílé denní světlo D65, geometrie měření $d/8^\circ$, měřicí otvor 16 mm, 10° doplňkový pozorovatel a barevný prostor $CIE L^*a^*b^*$ (1976) [117].

Před měřením připravených vzorků bylo nutné přístroj nakalibrovat. Ke kalibraci byl použit bílý standard s danými hodnotami trichromatických složek X , Y , Z a černé těleso, tzv. světelná past. Oba kalibrační standardy jsou součástí výbavy spektrofotometru. Výsledné hodnoty barevných souřadnic L^* , a^* , b^* všech měřených pigmentů jsou průměrem ze tří měření [118, 119].

2.5 Měření distribuce velikosti částic pigmentů

Distribuce velikosti částic připravených kasiteritových pigmentů byla měřena přístrojem MasterSizer 2000/MU (Malvern Instruments, VB). Tento laserový analyzátor využívá rozptylu, případně ohybu dopadajícího záření na částice a umožňuje měření jejich velikostí 0,2 až 2000 μm . Velikost částic je vyhodnocována pomocí tzv. červeného světla ($\lambda = 633 \text{ nm}$), jehož zdrojem je He-Ne laser (teplotně velmi odolné a stabilní plyny) a tzv. modrého světla ($\lambda = 466 \text{ nm}$). Zdrojem modrého světla je laserová dioda. Fotodetektor převádí získaný světelný signál na elektrický, který je následně převeden do počítače, kde je využit ke generaci dat. Měřený signál byl v rámci této práce vyhodnocován pomocí teorie Fraunhoferova ohybu [120].

K proměření distribuce velikosti částic bylo na laboratorních vahách naváženo 0,5 g vzorku pigmentu. Ten byl převeden do kapalné disperze rozptýlením ve 40 ml $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($c = 0,15 \text{ g.l}^{-1}$). Za účelem rozrušení aglomerátů a shluků částic pigmentu byla kapalná směs dispergována v ultrazvukové lázni dobu 2 minut. Následně byla disperze dávkována do roztoku 800 ml destilované vody a 4,8 ml $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($c = 3 \text{ g.l}^{-1}$), které zde plní funkci smáčedla. Ideální koncentraci vzorku pigmentu v dispergační kapalině vyhodnocuje přístroj automaticky. Disperze byla poté přiváděna do měřicí cely, kde dochází k vlastnímu měření. Informace o velikosti pigmentových částic jsou poskytnuty v podobě hodnot d_{10} , d_{50} , d_{90} nebo jako frekvenční či kumulativní funkce [121].

2.6 Rentgenová difrakční analýza připravených pigmentů

Barevně nejzajímavější kasiteritové pigmenty byly podrobeny rentgenové difrakční analýze. Část měření byla prováděna jako servisní měření doc. Ing. L. Benešem, CSc. ve Společné laboratoři chemie pevných látek při Univerzitě Pardubice. V tomto případě byly vzorky pigmentů měřeny pomocí difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, VB) s poloměrem goniometru 17 cm. Při proměřování bylo použito rentgenové záření mědi a sekundární monochromátor. Vlnová délka použitého záření byla $K_{\alpha 1} = 0,15418$ nm pro úhly $2\theta < 35^\circ$ a vlnová délka $K_{\alpha 2} = 0,15405$ nm pro úhly $2\theta > 35^\circ$. Rozsah měření činil od 10° do 80° (pro úhel 2θ) při nulovém pohybu vzorku. K detekci použitého záření byl využit scintilační detektor a jako vnější standard byl použit polykrystalický křemen [87].

K dalšímu měření byl použit difraktometr MiniFlex 600 (Rigaku, Japonsko) s poloměrem vertikálního goniometru 15 cm. Zařízení využívá rentgenového záření mědi CuK_{α} ($1,5418 \text{ \AA}$, $U = 40 \text{ kV}$, $I = 15 \text{ mA}$) a vysokorychlostní 1D detektor D/teX Ultra. Rozsah měření činil od 10° do 80° pro úhel 2θ s krokem $0,02$ a rychlostí měření 10° za minutu. K vyhodnocení naměřených dat byl použit software PDXL a pro určení jednotlivých fází byla využita databáze ICDD PDF-2 [122].

2.7 Termická analýza

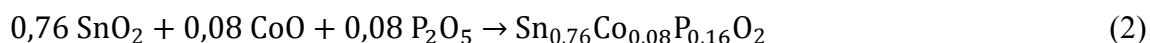
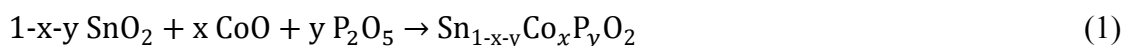
Pro posouzení dílčích dějů, které probíhají během kalcinace reakční směsi pigmentu, byly sledovány změny vlastností studovaného vzorku v závislosti na změně teploty. K tomuto účelu byl použit přístroj pro simultánní termickou analýzu STA Jupiter 449/C (Netzsch, SRN).

K měření vybraných pigmentů byl využit teplotní interval od 27°C do 1400°C . Vzorek pigmentu, který byl předem navážen na analytických vahách v rozmezí $0,1 - 0,5$ g (s přesností $\pm 0,0001$ g), byl umístěn do korundového kelímku. Tento kelímek byl napojen na vrchol měřicího modulu, kde byl rovněž napojen termočlánek (Pt 10 %, Rh-Pt). Celý modul byl zaveden do pícky, kde docházelo k ohřevu vzorku za dynamických podmínek s lineárním nárůstem teploty 10°C za minutu. Vlastní ohřev pícky je zajišťován rhodiovým vinutím. Testovaný vzorek byl průběžně vážen na mikrováhách, které jsou v tomto analyzátoru umístěny pod píckou. Mikrováhy jsou udržovány na konstantní teplotě a proudem inertního plynu jsou chráněny před zplodinami z pece. Jako standard pro měření byl použit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [123–125].

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

V následující kapitole jsou uvedeny výsledky hodnocení jednotlivých pigmentů připravených v rámci této disertační práce.

V první fázi výzkumu byl u pigmentů typu $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ (kde $x = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,08$ a $0,1$) zkoumán vliv rostoucího obsahu Co^{2+} iontů na jejich barevné vlastnosti. Ionty fosforu, vstupující jako P^{5+} byly na základě předchozích studií zvoleny jako vhodný nábojově kompenzující prvek [126]. Cílem bylo nalézt ideální koncentraci kobaltnatých iontů pro dosažení sytých barevných odstínů. Vliv rostoucího množství chromoforu byl posuzován také v závislosti na teplotě syntézy. Pigmenty byly v této fázi výzkumu syntetizovány keramickou metodou při teplotách kalcinace 1200 až 1500 °C.



V druhé fázi výzkumu byl u pigmentu, jehož koncentrace iontů kobaltu byla vyhodnocena jako nejlepší, studován vliv další barvené příměsi na pigmentově-aplikační vlastnosti. V roli sekundárních chromoforových složek vystupovaly příměsi iontů lanthanoidů (ceru, praseodymu, terbia), resp. iontů přechodných kovů (zirkonia, titanu, manganu) a iontů křemíku. Na základě výsledků barevnosti $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ pigmentů, byl obsah příměsí iontu kobaltu zvolen jako $x = 0,08$, sekundární příměsi byly zvoleny v molárním poměru 1:10 k příměsi iontů kobaltu. Pigmenty byly opět připravovány klasickou keramickou metodou a syntetizovány při teplotách 1350, 1400, 1450 a 1500 °C. Vliv použité příměsi a teploty syntézy byl zkoumán z pohledu ovlivnění, event. zlepšení barevných vlastností původních pigmentů. Vybrané vzorky byly studovány metodou termické analýzy a rovněž z hlediska fázového složení.

Pigmenty o složení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ (kde $Z = \text{Tb}, \text{Ti}, \text{Mn}$) byly podrobeny další etapě výzkumu, která se týkala změny způsobu přípravy pro možné dosažení dalšího navýšení podílu červeného odstínu ve výsledném zbarvení pigmentu. K tomuto účelu byla zvolena metoda suché a mokré mechanické aktivace. Souběžně byl se stejným cílem studován vliv způsobu syntézy na pigmentově-aplikační vlastnosti pigmentu $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$.

Jelikož syntéza kasiteritových pigmentů probíhá nejefektivněji při vysokých teplotách kalcinace (1350 – 1600 °C) a jejich výroba může být energeticky a ekonomicky náročná, byly v poslední fázi výzkumu do reakční směsi přidávány látky s mineralizačním účinkem, tzv. mineralizátory. Pigmenty typu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ byly

připraveny klasickým keramickým způsobem a při jejich přípravě bylo využito vybraných mineralizátorů ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (v poměru 1:1), LiF , Li_2CO_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) v množství 5 hm. %. U syntetizovaných pigmentů byly hodnoceny jejich pigmentově-aplikační vlastnosti a rovněž fázové složení.

Hlavním cílem práce bylo především posílení červené barevné složky ve výsledném pigmentovém zbarvení a docílení zisku sytých modrofialových až fialových odstínů, zejména v aplikaci v keramické glazuře. Barevný vzorník všech připravených pigmentů je uveden v příloze.

3.1 Hodnocení pigmentů typu $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ připravených keramickou metodou

3.1.1 Vliv rostoucí koncentrace iontů kobaltu na pigmentově-aplikační vlastnosti

3.1.1.1 Pigmenty $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ syntetizované při teplotě 1200 °C

Nejprve byl zkoumán vliv rostoucího množství iontů kobaltu na barevné vlastnosti pigmentů obecného vzorce $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ při teplotě kalcinace 1200 °C. V *Tabulce 6* jsou uvedeny barevné vlastnosti pigmentů, kde $x = 0,01 - 0,06$ a $0,08$ aplikovaných do organického pojivového systému v plném tónu a do keramické glazury. Pigment o složení $\text{Sn}_{0,75}\text{Co}_{0,1}\text{P}_{0,2}\text{O}_2$ se nepodařilo syntetizovat. Připravený vzorek byl velmi spečený a ani po následné úpravě mletím, nebyl vhodný pro další aplikace. Tento fakt je pravděpodobně způsoben překročením limitní rozpustnosti iontů kobaltu v krystalové mřížce SnO_2 . Hraniční hodnotou, pro sloučeniny syntetizované při teplotách nad 1150 °C je $x = 0,08$ [127].

V aplikaci do organického pojivového systému docházelo s rostoucím obsahem iontů kobaltu k tmavnutí pigmentu. Při nižších koncentracích kobaltnatých iontů ($x = 0,01 - 0,04$) byly získány světle šedé odstíny s velmi nízkými sytostmi. Při vyšších koncentracích sytost pigmentů mírně narůstala, ale i přesto byly získány šedé odstíny. Pro dosažení zajímavých barevných odstínů v této aplikaci zřejmě není teplota syntézy 1200 °C dostačující.

Stejně jako v případě aplikace do organického pojiva, docházelo i v aplikaci do keramické glazury k tmavnutí pigmentů s rostoucím obsahem iontů kobaltu. Nejnižší koncentrace ($x = 0,01$ a $0,02$) poskytují světle modré odstíny. S rostoucím obsahem kobaltnatých iontů rovněž roste sytost pigmentů. Zvýšení sytosti je způsobeno nárůstem příspěvku červené barvy ($+a^*$) a především modré barvy ($-b^*$), která ve výsledném zbarvení pigmentu dominuje. Nejzajímavější odstín v aplikaci do keramické glazury poskytuje pigment s koncentrací

$x = 0,08$, který dodává modré až modrofialové zbarvení s nejvyšším příspěvkem žádaného červeného odstínu.

Tabulka 6: Vliv rostoucího obsahu Co iontů na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ pigmentů syntetizovaných při teplotě 1200 °C

x	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0,01	80,1	1,7	-4,9	5,2	289,6	79,1	0,8	-10,7	10,7	274,1
0,02	76,9	-0,1	-2,1	2,1	268,6	72,6	2,0	-15,7	15,8	277,4
0,03	71,5	0,3	-5,0	5,0	273,4	64,9	3,6	-20,0	20,4	280,3
0,04	67,1	0,2	-4,3	4,4	272,9	59,2	5,3	-23,5	24,0	282,7
0,05	59,8	4,74	-12,9	13,8	290,2	56,2	6,2	-25,0	25,8	283,9
0,06	60,3	1,6	-10,2	10,4	278,8	52,7	6,7	-25,2	26,0	284,9
0,08	65,1	3,1	-12,9	13,3	283,6	49,0	7,9	-26,3	27,4	286,6

3.1.1.2 Pigmenty $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ syntetizované při teplotě 1300 °C

U pigmentů syntetizovaných při teplotě 1300 °C aplikovaných do organického pojivového systému se vliv koncentrace kobaltnatých iontů opět nejvýrazněji (*Tabulka 7*) projevuje na hodnotách jasové složky L^* , kdy s rostoucí koncentrací dochází k jejímu poklesu až do hodnoty $x = 0,05$, kde dosáhne svého minima ($L^* = 56,8$). S dalším nárůstem koncentrace jasová složka nepatrně roste ($x = 0,06$) a opět mírně klesá ($x = 0,08$). I při této teplotě syntézy byly ve většině případů získány světle šedé odstíny s nižší sytostí. Výjimku tvoří pouze pigmenty s koncentrací $x = 0,01$ a $x = 0,05$. Při koncentraci kobaltnatých iontů $x = 0,01$ bylo dosaženo světle fialového zbarvení pigmentu a při koncentraci $x = 0,05$ výrazného šeríkově fialového odstínu. Pigment o složení $\text{Sn}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$ vyniká nejvyšší sytostí ($S = 31,2$) a zároveň zřetelným nárůstem příspěvku červené ($a^* = 16,7$) a modré barvy ($b^* = -26,4$).

V aplikaci do keramické glazury je trend obdobný jako v případě pigmentů syntetizovaných při teplotě 1200 °C. S rostoucí koncentrací iontů kobaltu dochází k pozvolnému poklesu jasové složky L^* a současně k nárůstu příspěvku červené a modré složky. Připravené pigmenty o koncentraci $x = 0,01 - 0,02$ poskytují světle modré odstíny, pigmenty o koncentraci $x = 0,03 - 0,05$ modré a pigmenty o koncentraci $x = 0,06$ a $0,08$ tmavší modré až modrofialové odstíny. O posunu do modrofialové oblasti, který je zapříčiněn nárůstem příspěvku červeného odstínu, svědčí i hodnoty úhlu barvy ($H^\circ = 286,8$ a $H^\circ = 287,8$).

Tabulka 7: Vliv rostoucího obsahu Co iontů na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ pigmentů syntetizovaných při teplotě 1300 °C

X	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0,01	77,4	5,0	-11,2	12,2	293,8	75,0	0,9	-11,2	11,2	274,3
0,02	77,9	0,7	-4,1	4,1	280,3	65,5	3,0	-18,5	18,7	279,2
0,03	72,0	1,5	-6,6	6,8	282,5	58,1	5,4	-23,2	23,8	283,2
0,04	65,5	2,4	-7,2	7,6	288,1	54,3	6,5	-24,9	25,7	284,7
0,05	56,7	16,7	-26,4	31,2	302,4	54,7	6,7	-25,4	26,3	284,9
0,06	59,9	3,5	-11,2	11,8	287,4	49,8	8,0	-26,4	27,6	286,8
0,08	57,3	3,9	-10,0	10,8	291,4	48,1	8,88	-27,6	29,0	287,8

3.1.1.3 Pigmenty $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ syntetizované při teplotě 1400 °C

Barevné vlastnosti pigmentů syntetizovaných při teplotě 1400 °C a aplikovaných do organického pojivového systému jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 8). Pigment o koncentraci $x = 0,01$ vykazuje nejvyšší hodnotu jasové složky L^* a zároveň nejnižší hodnotu sytosti ($S = 3,0$). Jeho výsledný odstín je šedý. Zvýšením koncentrace na $x = 0,02$ dochází k výraznému nárůstu červené i modré složky až do koncentrace $x = 0,05$. Pigmenty syntetizované v tomto rozmezí koncentrací poskytují šedofialové odstíny. Stejně jako v případě pigmentů syntetizovaných při teplotě 1300 °C, klesá jasová složka L^* až do koncentrace kobaltnatých iontů $x = 0,05$ kde dosáhne svého minima ($L^* = 52,6$). Rovněž příspěvky červené ($a^* = 15,5$) a modré složky ($b^* = -23,1$) nabývají maxima při koncentraci $x = 0,05$. Barevný odstín tohoto pigmentu je fialový, s výraznějším zastoupením modré barvy. Při koncentracích $> 0,05$ dochází ke zhoršení barevných vlastností pigmentů. S rostoucí koncentrací klesá příspěvek modré i červené složky. Tento fakt má za následek výrazné snížení sytosti pigmentů a výsledné zbarvení těchto pigmentů je šedé, případně šedofialové.

Barevné vlastnosti $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ pigmentů byly rovněž hodnoceny po jejich aplikaci do keramické glazury. S rostoucím obsahem kobaltnatých iontů dochází k tmavnutí probarvených střeptů, což je patrné z poklesu hodnot jasové složky L^* . Také příspěvek červené a modré složky vzrůstá se zvyšující se koncentrací iontů kobaltu. Nejlepších výsledků barevnosti v této aplikaci je opět dosaženo při koncentraci $x = 0,08$. Nárůst hodnot H° značí posun barvy z oblasti modrých barevných odstínů ($H^\circ = 274,8$) do oblasti fialové s převažující modrou složkou ($H^\circ = 288,3$).

Tabulka 8: Vliv rostoucího obsahu Co iontů na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ pigmentů syntetizovaných při teplotě 1400 °C

x	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0,01	62,7	2,5	-1,8	3,1	325,0	69,1	1,1	-12,9	12,9	274,8
0,02	62,2	6,6	-11,3	13,1	300,3	62,0	3,4	-19,4	19,6	279,9
0,03	61,2	8,6	-13,0	15,5	303,5	54,4	6,0	-23,5	24,3	284,4
0,04	60,2	7,9	-11,8	14,2	303,6	51,4	7,4	-25,6	26,7	286,2
0,05	52,6	15,5	-23,1	27,8	303,9	50,3	7,9	-26,4	27,5	286,6
0,06	56,2	6,3	-11,4	13,0	299,1	51,4	7,6	-26,5	27,6	285,9
0,08	57,0	4,6	-10,1	11,1	294,7	45,8	8,8	-26,6	28,0	288,3

3.1.1.4 Pigmenty $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ syntetizované při teplotě 1500 °C

Pigmenty syntetizované při teplotě 1500 °C aplikované do organického pojiva lze z hlediska barevnosti rozdělit do dvou skupin. První skupinu pigmentů tvoří vzorky s koncentrací kobaltnatých iontů $x = 0,01 - 0,03$. U této skupiny pigmentů jasová složka výrazně klesá s rostoucí koncentrací (Tabulka 9). Naopak změna hodnot barevných souřadnic $+a^*$ a $-b^*$ je v tomto případě minimální a projevuje se nízkými hodnotami sytosti ($S = 1,8 - 4,8$), a tím i vznikem výsledné šedé barvy pigmentů. Druhou skupinu pigmentů tvoří vzorky s koncentrací kobaltnatých iontů $x = 0,04 - 0,08$. Tyto pigmenty jsou charakterizovány fialovým zbarvením. Nejlepších výsledků bylo stejně jako v předchozích případech dosaženo při koncentraci $x = 0,05$. Tento fialový pigment vyniká nejvyšší sytostí ($S = 31,9$), kterou má za následek především markantní nárůst modré složky ($b^* = -26,8$). Rovněž příspěvek červeného odstínu ($a^* = 17,2$) nabývá svého maxima.

Při aplikaci pigmentů do keramické glazury se projevuje jasný vliv zvyšující se koncentrace kobaltnatých iontů. Zatímco hodnota jasové složky L^* s rostoucí koncentrací klesá, příspěvek červené složky vzrůstá až do koncentrace $x = 0,08$, kde nabývá svého maxima. Tento pigment vyniká nejvyšším příspěvkem žádaného červeného odstínu ($a^* = 9,1$) ze všech připravených pigmentů, které byly aplikovány do keramické glazury. Tato skutečnost je také potvrzena nejvyšší hodnotou H° (290,5), která svědčí o posunu do fialové oblasti.

Tabulka 9: Vliv rostoucího obsahu Co iontů na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ pigmentů syntetizovaných při teplotě 1500 °C

x	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0,01	72,3	1,8	-0,4	1,8	346,5	68,7	1,0	-11,7	11,8	274,7
0,02	56,1	2,9	-5,1	5,9	299,2	60,4	3,8	-20,0	20,4	280,8
0,03	49,2	2,7	-3,9	4,8	304,0	54,0	6,3	-24,5	25,3	284,4
0,04	52,5	14,2	-20,1	24,6	305,3	51,4	7,3	-25,8	26,8	285,9
0,05	52,9	17,2	-26,8	31,9	302,8	49,0	8,1	-26,4	27,5	287,1
0,06	53,3	15,8	-22,3	27,4	305,4	46,4	8,9	-27,0	28,4	288,2
0,08	49,3	12,3	-17,3	21,2	305,3	45,4	9,1	-24,4	26,0	290,5

3.1.2 Střední velikost částic a šíře distribuce $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ pigmentů

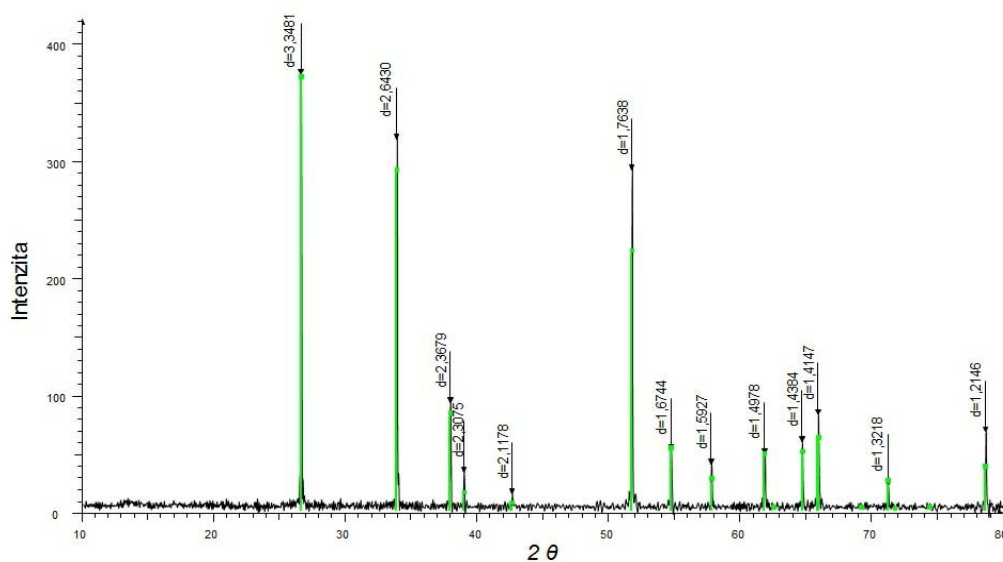
Připravené pigmenty byly hodnoceny z hlediska středních hodnot velikosti částic a také z hlediska šíře distribuce. Byl prokázán vliv teploty syntézy a složení pigmentu na hodnoty střední velikosti částic d_{50} . S rostoucí teplotou syntézy a současně se vzrůstajícím obsahem chromoforu dochází k nárůstu hodnot d_{50} . Hodnoty d_{90} připravených pigmentů fluktuují v rozmezí 15,3 – 87,1 μm . U práškového materiálu o složení $\text{Sn}_{0,91}\text{Co}_{0,03}\text{P}_{0,06}\text{O}_2$ byla hodnota nejvyšší ($d_{90} = 87,1 \mu\text{m}$). Nevyšší hodnoty d_{50} i d_{90} byly naměřeny u pigmentů, které byly syntetizovány při teplotě 1500 °C. Z hodnot parametru *span* je však patrné, že při této teplotě kalcinace dochází k zúžení distribuce velikosti částic. Rozsah středních velikostí částic získaných pigmentů d_{50} se pohyboval v rozmezí 2,3 – 14,1 μm . Jelikož d_{90} nabývají relativně vysokých hodnot, bylo by vhodné pigmenty v další fázi výzkumu podrobit úpravě granulometrického složení.

Tabulka 10: Vliv rostoucího obsahu Co iontů a teploty kalcinace na distribuci velikosti pigmentových částic $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$

x	$d_{50} [\mu\text{m}]$				span			
	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
0,01	3,3	5,2	6,5	7,7	5,2	7,6	4,6	4,1
0,02	2,3	3,0	4,6	9,6	8,9	4,9	7,2	4,1
0,03	3,5	3,9	10,7	14,1	5,6	5,5	3,8	4,7
0,04	4,2	4,3	6,7	10,4	4,8	4,9	3,8	3,5
0,05	5,5	8,4	8,5	12,6	6,4	3,4	5,9	3,4
0,06	6,0	7,5	10,8	12,8	6,0	5,4	3,8	3,2
0,08	5,7	6,1	8,3	13,7	4,8	4,9	4,9	4,0

3.1.3 Fázové složení $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ pigmentů

U pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ byl pomocí rentgenové difrakční analýzy zkoumán vliv rostoucího obsahu iontů kobaltu a teploty syntézy na fázové složení. Ve všech připravených pigmentech, bez ohledu na množství vnášeného dopantu, byla prokázána jediná krystalická fáze - odpovídající tetragonálnímu oxidu cíničitému (JPDF No. 04-003-0649) a to již při teplotě syntézy 1300 °C. Je zřejmé, že již při takto nízké teplotě syntézy došlo k úplnému proreagování všech reakčních složek a příměsi kobaltu i fosforu se úspěšně začlenily do mřížky oxidu cíničitého. S rostoucí teplotou syntézy a obsahem chromoforu nedošlo k výraznějším změnám v intenzitě difrakčních linií. Na obrázku (Obr. 7) je uveden difraktogram pigmentu $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$, který vykazuje nejlepší výsledky z hlediska barevných vlastností. Jedná se o pigment, který byl připraven kalcinací reakčních směsí při teplotě 1500 °C.



Obr. 7: Difraktogram pigmentu $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ syntetizovaného při teplotě 1500 °C

3.1.4 Optimální podmínky pro syntézu $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ pigmentů

Optimálním řešením je z hlediska získaných výsledků barevnosti a fázového složení syntetizovat tento typ kasiteritových pigmentů při teplotách vyšších než 1300°C . V aplikaci do organického pojivového systému se příznivě projevilo složení, kde $x \geq 0,05$ a v aplikaci do transparentní keramické glazury složení $x = 0,08$. Jelikož je hlavním cílem výzkumu posílit červený odstín ve výsledném zbarvení a připravit především modrofialové až fialové keramické pigmenty, bylo nadále pracováno s pigmentem o složení $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$. Za účelem posílení červeného odstínu pigmentů byl zkoumán přídavek dalších chromoforových složek – vybraných čtyřmocných iontů. Tyto příměsi byly zvoleny na základě předchozích studií pigmentů kasiteritového typu, neboť u nich byl prokázán zřejmý vliv na barevnost pigmentů [87].

V této části výzkumu byly další příměsi do směsi přidávány v poměru 1:10 k iontům kobaltu, neboť pouze tento poměr měl pozitivní vliv na barevné vlastnosti. Při nižším poměru nedocházelo k výraznějším změnám v barevnosti a při poměru vyšším byly získány obdobné nebo horší výsledky, než při použití zvoleného poměru. Teploty vhodné pro syntézu pigmentů typu $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ byly studovány v rozsahu od 1350 do 1500°C . Testované chromofory (Z) představují ionty Ce^{4+} , $\text{Pr}^{4+/3+}$, $\text{Tb}^{4+/3+}$, Ti^{4+} , Zr^{4+} , Si^{4+} , Mn^{4+} .

3.2 Hodnocení pigmentů typu $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ připravených keramickou metodou

3.2.1 Popis vzniku kasiteritových pigmentů metodami termické a XRD analýzy

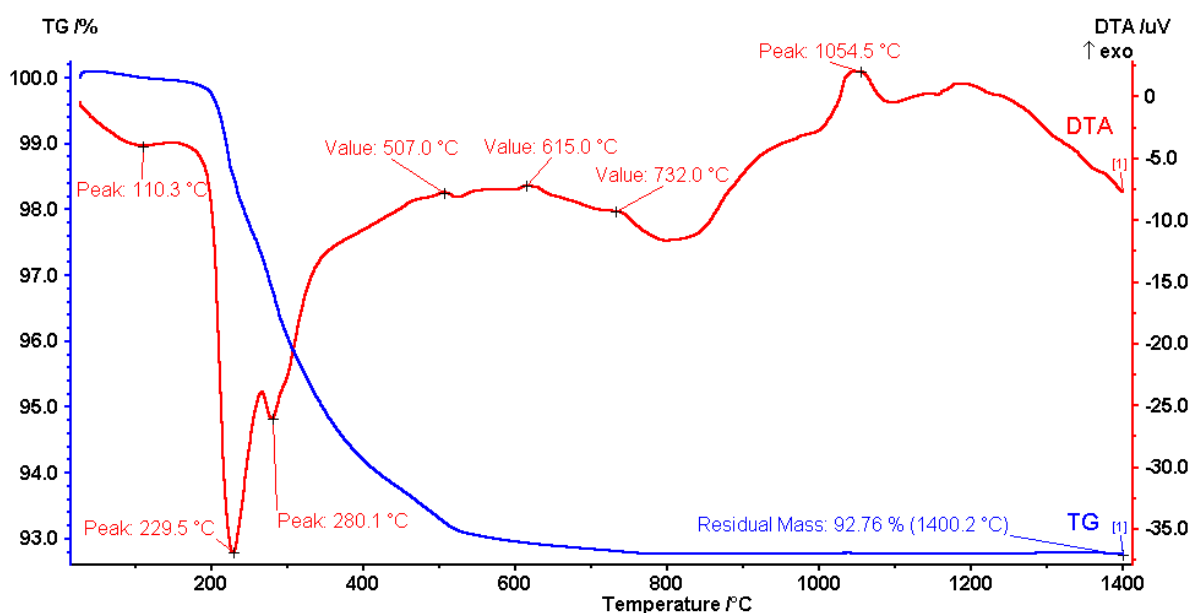
Vybrané reakční směsi pro přípravu kasiteritových pigmentů byly podrobeny termické analýze. Cílem analýzy bylo zjistit, jaké jednotlivé děje probíhají během ohřevu a současně také ověřit termickou stabilitu syntetizovaných práškových látek. Vlastní měření probíhalo v teplotním intervalu od pokojové teploty do 1400 °C, v ochranné atmosféře argonu, s rychlostí ohřevu 10 °C. min⁻¹. U jednotlivých termogramů jsou uvedeny navážky reakčních směsí, které byly analyzovány. Pro doplnění výsledků termické analýzy byly rentgenovou difrakční analýzou studovány také $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ pigmenty, které byly kalcinované při čtyřech teplotách (1350, 1400, 1450 a 1500 °C). Základní pigment $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ byl podroben termické a také rentgenové difrakční analýze - konkrétně jeho vzorky, syntetizované při teplotě 900, 1100 a 1200 °C. Termické analýze byly podrobeny také směsi pigmentů s obsahem iontů lanthanoidů (Ce^{4+} , $\text{Pr}^{4+/3+}$ a $\text{Tb}^{4+/3+}$). Tyto směsi poskytovaly obdobné výsledky, a proto k interpretaci výsledků termické a XRD analýzy byl zvolen vzorek $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$, který z těchto lanthanoidů poskytoval nejlepší výsledky z hlediska barevných parametrů v obou aplikacích.

Nejprve bylo zkoumáno termické chování reakční směsi pro přípravu $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ pigmentů obsahující SnO_2 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ v odpovídajících množstvích. Jak je patrné ze záznamu termogramu (*Obr. 8*), byly na DTA křivce zaznamenány tři výrazné endotermní efekty a jeden efekt exotermní a dále 3 velmi slabé, nevýrazné exotermní efekty (*Tabulka 11*). První endotermní pík s minimem při 110 °C odpovídá ztrátě fyzikálně vázané vody [131]. Druhý endotermní efekt s minimem při teplotě 230 °C je spojen s táním a rozkladem $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Procesy tání a rozkladu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ probíhají poměrně složitým způsobem, neboť jednotlivé děje je velmi těžké od sebe oddělit a samostatně popsat. Tento fakt potvrzuje kontinuální pokles hmotnosti bez konstantních segmentů, zaznamenaný na TG křivce. Dihydrogenfosforečnan amonný se při teplotě 230 °C pravděpodobně rozkládá na kyselinu orthofosforečnou H_3PO_4 za současného uvolňování amoniaku, zároveň se formuje malé množství $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. V teplotním rozmezí 230 – 400 °C dochází k transformaci orthofosforečné kyseliny H_3PO_4 na kyselinu pyrofosforečnou $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Kyselina pyrofosforečná se v tomto rozmezí teplot nachází v kapalném stavu ($T_m = 61$ °C) a další zahřívání vzorku vede k její dehydrataci na kyselinu metafosforečnou HPO_3 . Paralelně s tímto dějem dochází k polykondenzačním reakcím a formování polyfosfátových sloučenin [128 – 130]. Třetí endotermní pík s minimem při 280 °C

je spojen s termickým rozkladem $\text{Co}(\text{OH})_2$ na monoklinický Co_3O_4 [131–132]. Nevýrazné exotermní píky s maximy při 507, 615 a 732 °C jsou pravděpodobně spojeny s rozkladem $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a HPO_3 na P_2O_5 , s reakcí fosforečné sloučeniny s SnO_2 a následným začleněním P^{5+} iontů do krystalové mřížky SnO_2 [133]. Také v tomto teplotním rozmezí dochází ke vzniku monoklinického $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, který XRD analýza detekovala již při teplotě 900 °C a tato sekundární fáze je přítomna i při teplotě 1200 °C. K tání této sloučeniny dochází při teplotě okolo 1240 °C, proto u difraktogramů pigmentů syntetizovaných v rozmezí teplot 1350 – 1500 °C už nebyla detekována [134]. K zabudování malé části Co^{2+} iontů do mřížky by mělo docházet při teplotách okolo 850 – 900 °C, neboť Co_3O_4 oxiduje na CoO a ten poskytuje část Co^{2+} iontů pro zabudování SnO_2 . Další část Co^{2+} iontů je přítomna v sekundární fázi $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Tyto děje však nebyly na DTA křivce detekovány a lze je tedy jen předpokládat z obdobných studií [126]. Exotermní pík s maximem při 1055 °C je pravděpodobně spojen s formováním struktury $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. To potvrzují i výsledky XRD analýzy u vzorků syntetizovaných v rozmezí teplot 900 – 1100 °C (Tabulka 12). Celkový pokles hmotnosti zaznamenaný na TG křivce činil 7,24 %. Tento pokles je způsoben především termickým rozkladem fosforečných a kobaltnatých sloučenin v teplotním intervalu 230 – 780 °C. Z komplexního hlediska, tedy z výsledků XRD analýzy a výsledků barevnosti lze soudit, že ke kompletnímu zabudování Co^{2+} iontů do mřížky SnO_2 zřejmě dochází při teplotách vyšších než 1300 °C, neboť nad tyto teploty je systém jednofázový s jedinou krystalickou fází korespondující s tetragonálním SnO_2 . Také při teplotách vyšších než 1300 °C byly získány pigmenty s výraznějším zbarvením. A také proto bylo pro další část výzkumu k syntéze zvoleno vhodné rozmezí teplot (1350 – 1500 °C).

Tabulka 11: Termické chování reakční směsi pro přípravu $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}$ pigmentů

Teplotní rozmezí [°C]	Maximum/minimum píku [°C]	Hmotnostní změna [%]
30 – 230	110, 230 (endo)	-1,59
230 – 400	280 (endo)	-4,24
400 – 770	507, 615, 732 (exo)	-1,40
770 – 1400	1055 (exo)	-0,01



Obr. 8: TG a DTA křivka reakční směsi pro přípravu $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ pigmentů keramickou metodou (367,70 mg)

Tabulka 12: Výsledky XRD analýzy směsi kasiteritových pigmentů kalcinovaných při teplotě 900, 1100 a 1200 °C

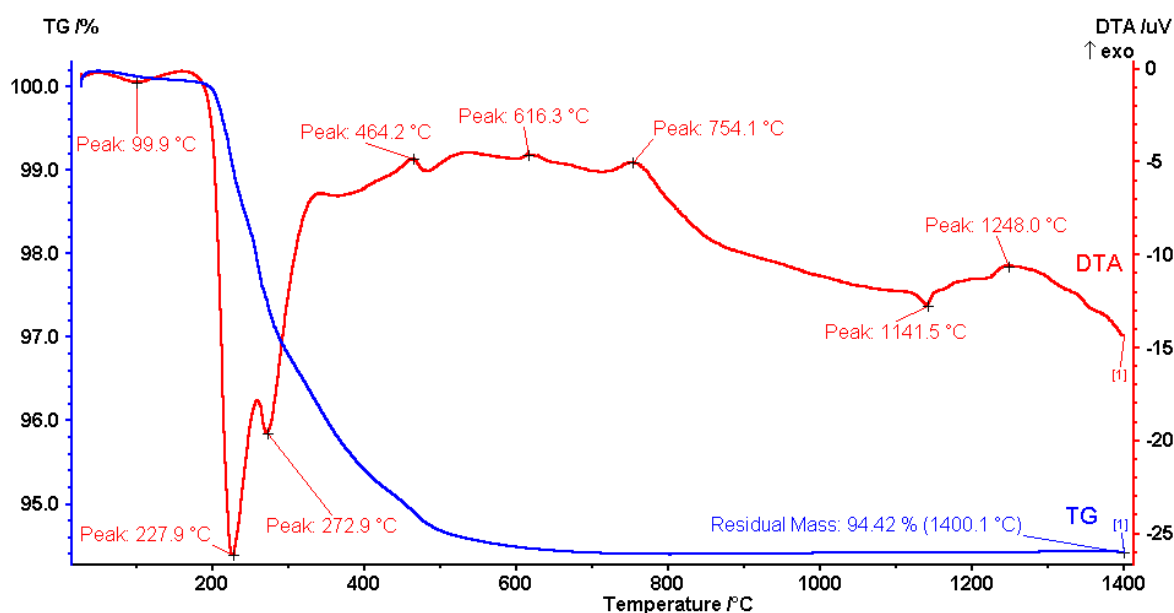
Pigment	Teplota [°C]	Detekované fáze
$\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$	900 °C	SnO_2 (tetragonální)
		$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (monoklinický)
	1100 °C	SnO_2 (tetragonální)
		$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (monoklinický)
		$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (monoklinický)
	1200 °C	SnO_2 (tetragonální)
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (monoklinický)		
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (monoklinický)		
$\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$	900 °C	SnO_2 (tetragonální)
		$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (monoklinický)
		TbPO_4 (monoklinický)
	1100 °C	SnO_2 (tetragonální)
		$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (monoklinický)
	1200 °C	TbPO_4 (monoklinický)
SnO_2 (tetragonální)		
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (monoklinický)		
		TbPO_4 (tetragonální)

Simultánní termické analýze byla podrobena rovněž reakční směs pro přípravu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů. Endotermní pík s minimem 99 °C je spojen se ztrátou fyzikálně a chemicky vázané vody, následující endotermní pík s minimem při 228 °C odpovídá tání a rozkladu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Tabulka 13) [128]. Další zaznamenaný endotermní efekt

s minimem 273 °C koresponduje s rozkladem $\text{Co}(\text{OH})_2$ a s formováním struktury Co_3O_4 [132]. Tři nevýrazné exotermní píky s vrcholy při 464, 616 a 754 °C jsou spojeny s reakcemi sloučenin fosforu a s následným včleněním P^{5+} do krystalové mřížky SnO_2 [128–130]. Jako výchozí sloučenina pro inkorporaci iontů terbia do krystalové mřížky oxidu cíničitého byl použit podvojný oxid terbito-terbičitý ($\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-TbO}_2$), který kontinuálním zahříváním může oxidovat při vyšších teplotách až na TbO_2 . Tento děj však nebyl na DTA křivce detekován pravděpodobně z důvodu použití velmi malého množství příměsi Tb_4O_7 . Vzhledem k faktu, že XRD analýzou vzorku kalcinovaného při teplotě 900 °C byly na difraktogramu identifikovány linie odpovídající TbPO_4 , lze předpokládat, že k jeho vzniku dochází kolem teploty 754 °C. Což by také odpovídalo posunutí vrcholu píku k vyšší teplotě v porovnání s reakční směsí $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ na *Obr. 8*, kde exotermní pík nabýval maxima při teplotě 732 °C (*Tabulka 11*). Endotermní pík s minimem při 1142 °C souvisí s největší pravděpodobností s fázovou transformací monoklinického TbPO_4 na tetragonální TbPO_4 (*Tabulka 12*). Při teplotě 1248 °C je možné zaregistrovat sotva zřetelný exotermní efekt. Zřejmě tak dochází k oxidaci Tb^{3+} iontů na Tb^{4+} , které se následně mohou zabudovávat do mřížky SnO_2 [135]. Celkový hmotnostní úbytek zaznamenaný TG křivkou činil 5,58 % a je způsoben stejně jako u předchozího typu pigmentu převážně rozkladem sloučenin fosforu a kobaltu (*Obr. 9*). Stejně jako u pigmentu $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ lze z výsledků XRD analýzy soudit, že ke kompletnímu zabudování Co^{2+} a Tb^{4+} iontů do mřížky SnO_2 zřejmě dochází při teplotách vyšších než 1300 °C, kdy je systém jednofázový a krystalická fáze odpovídá tetragonálnímu SnO_2 . Rovněž při vyšších teplotách syntézy byly získány pigmenty s výraznějším zbarvením. Tyto výsledky prokázaly, že pro syntézu kasiteritových pigmentů je vhodné zvolit rozsah teplot 1350 – 1500 °C.

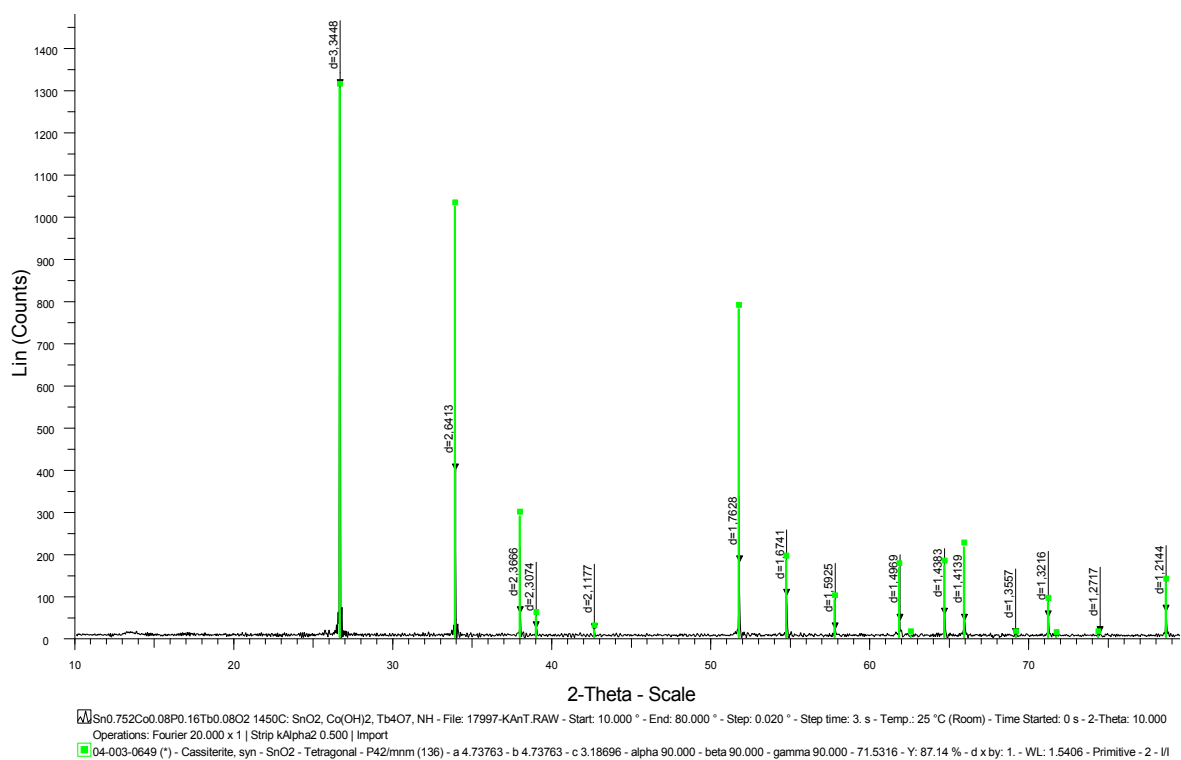
Tabulka 13: Termické chování reakční směsi pro přípravu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

Teplotní rozmezí [°C]	Maximum/minimum píku [°C]	Hmotnostní změna [%]
30 – 233	99, 228 (endo)	-1,15
233 – 403	273 (endo)	-3,46
403 – 773	464, 616, 754 (exo)	-1,00
773 – 1400	1142 (endo), 1248(exo)	+0,03

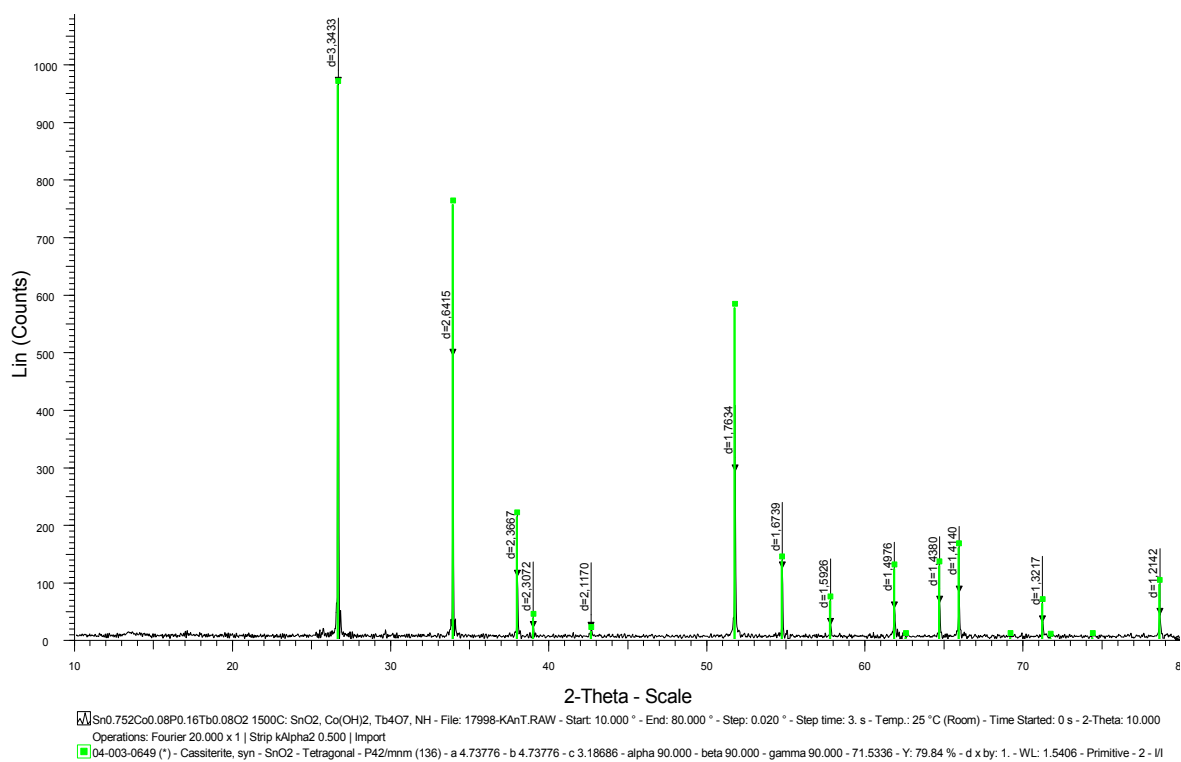


Obr. 9: TG a DTA křivka reakční směsi pro přípravu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů keramickou metodou (320,01 mg)

Kasiteritové $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Zr}_{0,008}\text{O}_2$ pigmenty, které byly připraveny keramickou metodou a kalcinované při čtyřech teplotách (1350, 1400, 1450 a 1500 °C), byly následně samostatně hodnoceny z hlediska fázového složení. Již při nejnižší teplotě syntézy – 1350 °C došlo k úplnému zreagování všech reakčních složek, neboť rentgenová difrakční analýza prokázala u všech pigmentů s příměsí přítomnost jediné krystalické fáze, která odpovídá tetragonální struktuře SnO_2 (04-003-0649) s mřížkovými parametry $a = 0,4737$ nm a $c = 0,3185$. Intenzita krystalické fáze rostla až do teploty syntézy 1450 °C, kde nabyla svého maxima (Obr. 10). S dalším nárůstem teploty syntézy docházelo k prudkému snížení intenzity krystalické fáze (Obr. 11).



Obr. 10: Difraktogram $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentu připraveného keramickou metodou při teplotě syntézy 1450 °C



Obr. 11: Difraktogram $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentu připraveného keramickou metodou při teplotě syntézy 1500 °C

3.2.2 Barevné parametry základního pigmentu $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$

Poněvadž byl zkoumán vliv příměsí na barevné vlastnosti kasiteritových pigmentů při teplotách 1350, 1400, 1450 a 1500 °C, bylo pro vzájemné porovnání se základním pigmentem $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$, nutné syntetizovat tento pigment při chybějících teplotách syntézy 1350 a 1450 °C. Následně byly pigmenty aplikovány do organického pojivového systému a do keramické glazury. Výsledky barevnosti a měření distribuce velikosti částic $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ pigmentu při všech teplotách syntézy jsou uvedeny v následující tabulce (*Tabulka 14*) a barevný vzorník aplikovaných pigmentů je k dispozici v příloze. Aplikací do organického pojiva byly získány šedofialové až fialové odstíny, přičemž nejlepší výsledky v této aplikaci poskytuje pigment syntetizovaný při teplotě 1500 °C. Tento pigment je nejtmavší, vyniká nejvyšší sytostí ($S = 21,2$) a nejvyšším množstvím červeného odstínu ve výsledném zbarvení. Obdobných výsledků je dosaženo i v aplikaci do keramické glazury, kde nezajímavější pigment s nejvyšším podílem červené složky ($a^* = 9,1$) je syntetizován při teplotě 1500 °C. Pigmenty v této aplikaci jsou modrofialové s výraznějším příspěvkem modré složky. U připravených pigmentů dochází s rostoucí teplotou syntézy k nárůstu hodnot d_{50} a nejvyšší hodnoty tak byly naměřeny u pigmentů syntetizovaných při teplotě 1500 °C. Z hodnot parametru *span* je však patrné, že při této teplotě kalcinace dochází k zúžení distribuce velikosti částic.

Tabulka 14: Barevné vlastnosti a distribuce velikosti částic $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ pigmentů syntetizovaných při teplotách 1350 – 1500 °C

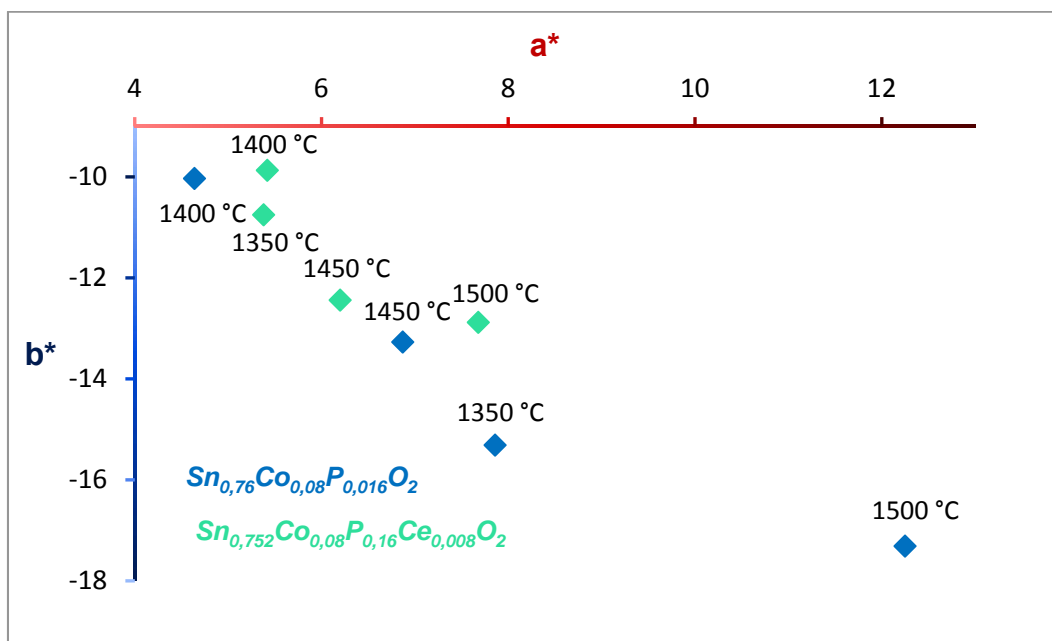
T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d_{50} [μm]	Span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	56,2	7,9	-15,3	17,2	297,2	46,6	8,1	-25,2	26,5	288,9	7,7	5,1
1400	57,0	4,6	-10,0	11,1	294,7	45,8	8,8	-26,6	28,0	288,2	8,3	4,9
1450	59,1	6,9	-13,3	14,9	297,1	47,7	6,4	-23,4	24,2	285,3	10,5	5,9
1500	49,3	12,3	-17,3	21,2	305,3	45,4	9,1	-24,4	26,0	290,5	13,8	3,4

3.2.3 Vliv příměsí a teploty syntézy na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

3.2.3.1 Vliv iontů Ce^{4+} na pigmentově-aplikační vlastnosti kasiteritových pigmentů

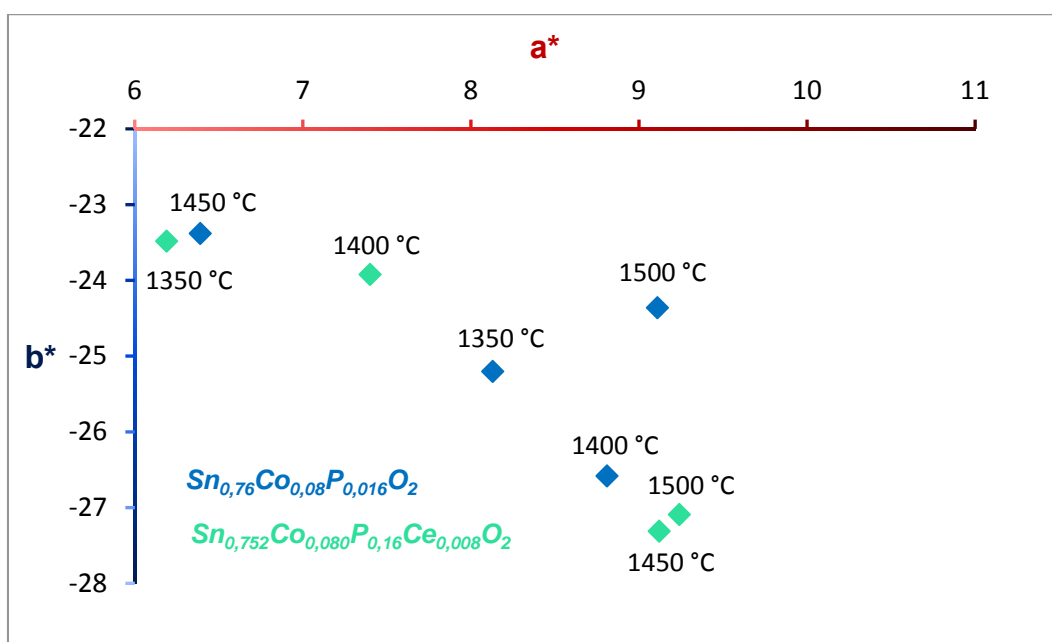
Pigmenty o složení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ce}_{0,008}\text{O}_2$ připravené klasickou keramickou metodou byly syntetizovány při čtyřech kalcinačních teplotách, a poté byly aplikovány do organického pojivového systému (*Tabulka 15*). V porovnání se základním pigmentem $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ (*Tabulka 14*) byly v této aplikaci získány méně syté odstíny, jejichž finální zbarvení mělo

nevýrazný šedofialový odstín (Obr. 12). Zároveň byly obdrženy nepatrně světlejší odstíny pigmentů, neboť s rostoucí teplotou syntézy docházelo k nárůstu jasové složky L^* až do teploty 1450 °C. Vnesení iontů Ce^{4+} do kasiteritových pigmentů nepřineslo v aplikaci do organického pojiva příznivé výsledky. Ačkoli docházelo s rostoucí kalcinační teplotou k nepatrnému nárůstu příspěvku červené složky $+a^*$, ve srovnání se základním pigmentem byl příspěvek červené složky ve většině případů nižší.



Obr. 12: Porovnání barevných vlastností $Sn_{0,76}Co_{0,08}P_{0,16}O_2$ a $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Ce_{0,008}O_2$ pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému

Barevné vlastnosti $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Ce_{0,008}O_2$ pigmentů byly také hodnoceny po jejich aplikaci do keramické glazury (Tabulka 15). S rostoucí teplotou kalcinace docházelo k poklesu jasové složky L^* a pigmenty se tedy jeví tmavší. Pigmenty syntetizované při teplotě 1350 a 1400 °C poskytují barevně méně zajímavé modrofialové odstíny než pigmenty základní. Získané odstíny jsou méně syté a mají nižší příspěvek jak červené, tak modré složky. Pigmenty připravené při teplotách 1450 °C a 1500 °C vynikají oproti základnímu pigmentu vyšším příspěvkem červené ($a^* = 9,1$) i modré složky ($b^* = -27,3$). Pigment kalcinovaný při teplotě 1500 °C je oproti pigmentu základnímu sytější (Tabulka 14), má nepochybně vyšší příspěvek červené složky a došlo k posílení modré složky. Z hodnot H° je zřejmé, že pigmenty syntetizované v rozmezí teplot 1400 – 1500 °C překračují hranici z modré do fialové oblasti ($H^\circ = 285,0$), nicméně příspěvek modré složky je dominantní.



Obr. 13: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ce}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do keramické glazury

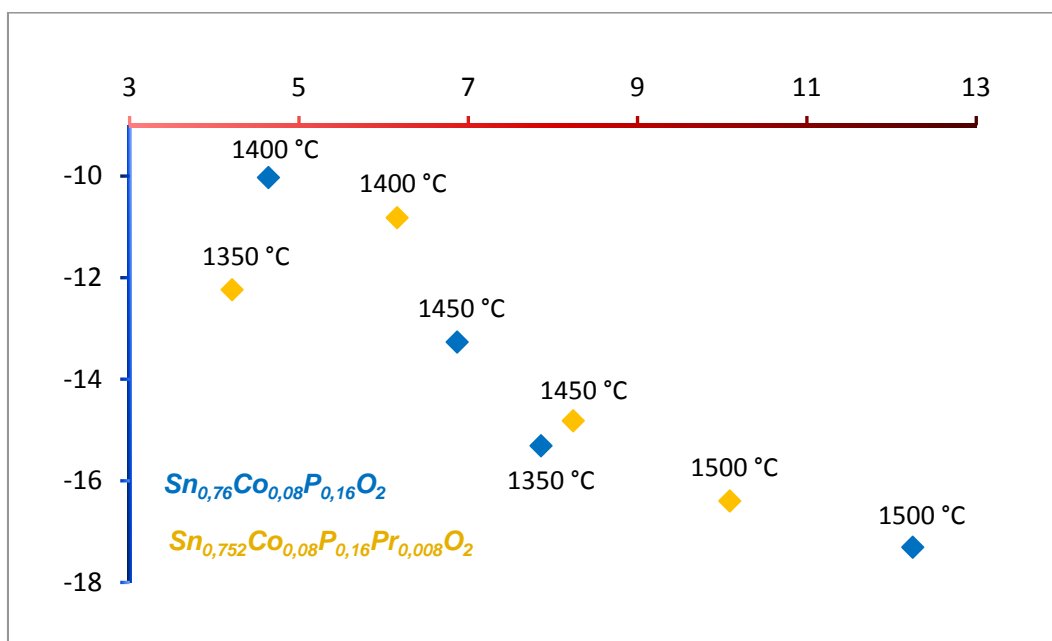
Pigmenty $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ce}_{0,008}\text{O}_2$ připravené klasickou keramickou metodou byly rovněž hodnoceny z hlediska distribuce velikosti částic (Tabulka 15). Z výsledků vyplývá, že střední velikost částic d_{50} se s rostoucí teplotou zvyšuje až k hodnotám 8 μm . U pigmentů syntetizovaných při teplotách 1450 °C a 1500 °C lze z hodnot parametru *span* vyčíst, že došlo zúžení distribuce velikosti pigmentových částic. V porovnání s $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ pigmenty se pigmenty s příměsí iontů ceru projevily pozitivně, neboť poskytly nižší hodnoty středních velikostí částic za současného příznivého ovlivnění barevných vlastností pigmentů (zejména u pigmentů syntetizovaných při teplotách 1450 a 1500 °C).

Tabulka 15: Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ce}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d_{50} [μm]	Span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	52,6	5,4	-10,8	12,0	296,6	51,0	6,2	-23,5	24,3	284,8	5,2	6,5
1400	55,3	5,4	-9,9	11,3	298,8	46,0	7,4	-23,9	25,0	287,2	5,8	6,1
1450	57,0	6,2	-12,4	13,9	296,5	44,8	9,1	-27,3	28,8	288,5	6,7	4,1
1500	54,5	7,7	-12,9	15,0	300,8	43,9	9,2	-27,1	28,6	288,8	8,1	4,3

3.2.3.2 Vliv iontů $\text{Pr}^{4+/3+}$ na pigmentově-aplikační vlastnosti kasiteritových pigmentů

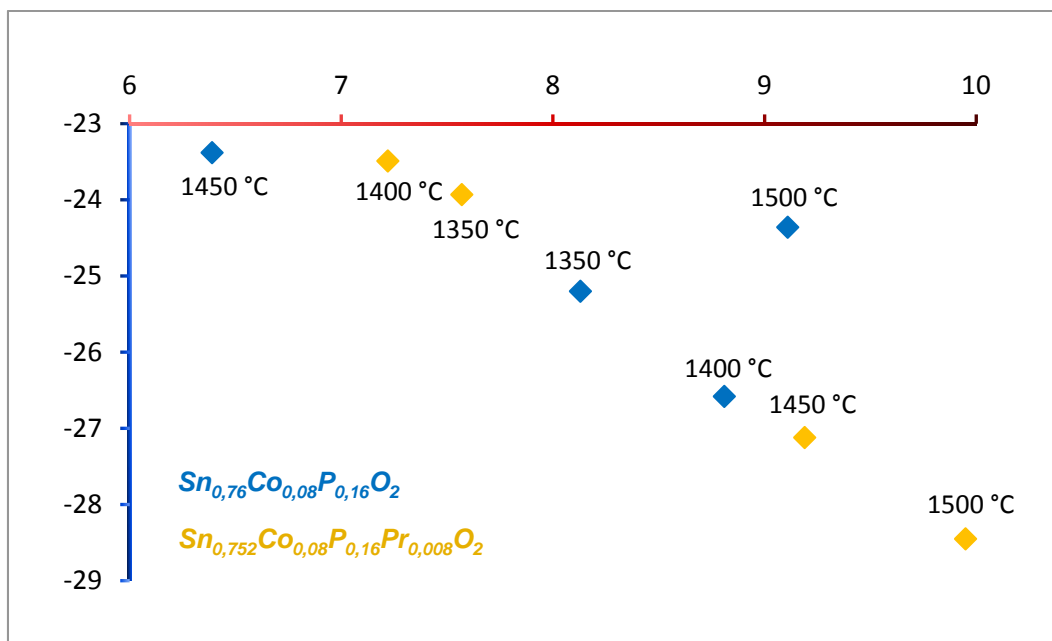
Pigmenty s příměsí podvojného oxidu praseodymu o složení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Pr}_{0,008}\text{O}_2$ byly připraveny keramickou metodou a byly aplikovány do organického pojivového systému a následně hodnoceny z hlediska barevných vlastností (Obr. 14, Tabulka 16). Ze získaných výsledků vyplývá, že pigmenty s příměsí iontů praseodymu poskytují v této aplikaci ve většině případů horší výsledky barevnosti než pigment základní. Byly získány světlé šedofialové odstíny, jejichž sytost S roste se vzrůstající teplotou. Pigmenty s příměsí iontů praseodymu se vyznačují nejvyššími hodnotami jasové složky L^* ze všech použitých příměsí a jsou nejsvětlejší.



Obr. 14: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Pr}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému

Jsou-li aplikovány $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Pr}_{0,008}\text{O}_2$ pigmenty do keramické glazury, dochází s rostoucí teplotou kalcinace k poklesu jasové složky L^* (Tabulka 16). Podíly červeného, ale zároveň i modrého tónu se oproti základnímu pigmentu zvyšují pouze při teplotách kalcinace 1450 °C a 1500 °C (Obr. 15). Díky zvýšení příspěvku červené a modré složky jsou při těchto kalcinačních teplotách získány pigmenty s vyšší sytostí ($S = 28,6$ a $30,1$), než jakou vykazují základní pigmenty. Podle hodnot H° (287,0 – 289,3) se odstín barvy $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Pr}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů nachází ve fialové oblasti, ve výsledné barvě je však příspěvek modré složky převažující.

Kromě barevných vlastností byly $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Pr}_{0,008}\text{O}_2$ pigmenty hodnoceny z hlediska distribuce velikosti částic (Tabulka 16). Z naměřených hodnot vyplývá, že střední velikost částic d_{50} se pohybuje v rozmezí 7,3 – 14,3 μm . S rostoucí teplotou syntézy se střední velikost částic zvyšuje a v porovnání se základními pigmenty byly získány u většiny případů nižší hodnoty střední velikosti částic. Výjimku tvoří pigment syntetizovaný při teplotě 1500 °C, který poskytuje částice o střední velikosti $d_{50} = 14,3 \mu\text{m}$ a má poměrně širokou distribuční křivku ($\text{span} = 7,3$).



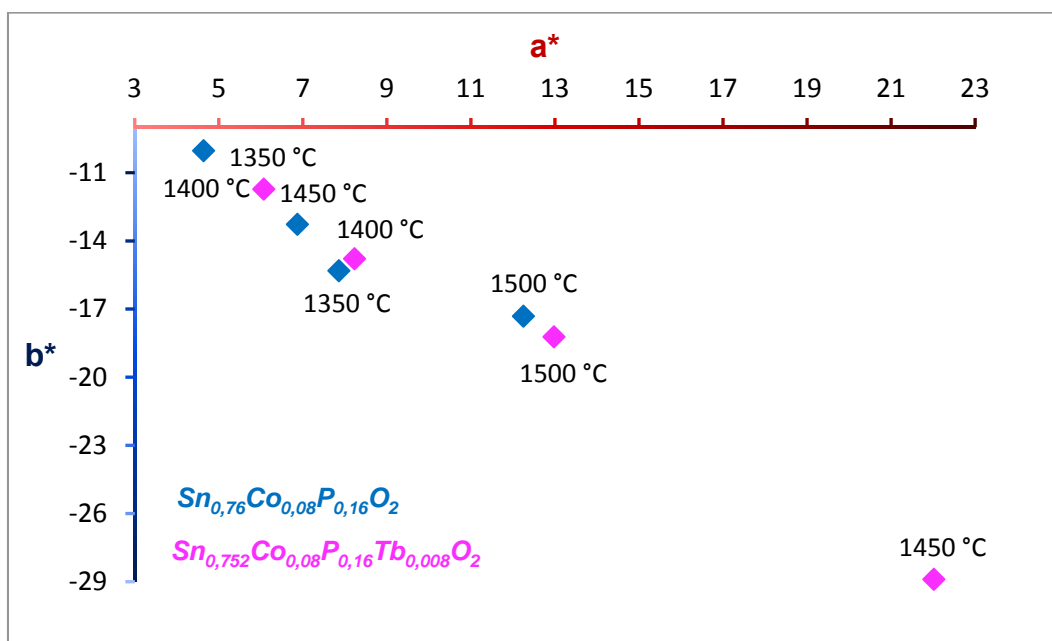
Obr. 15: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Pr}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do keramické glazury

Tabulka 16: Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Pr}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d_{50} [μm]	span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	62,8	4,2	-12,2	13,0	289,0	46,0	7,6	-23,9	25,1	287,6	7,4	6,1
1400	57,2	6,2	-10,8	12,5	299,7	45,7	7,2	-23,5	24,6	287,1	9,7	6,1
1450	61,9	8,2	-14,8	17,0	299,1	44,6	9,2	-27,1	28,6	288,7	9,8	4,5
1500	56,7	10,1	-16,4	19,6	301,6	43,9	10,0	-28,5	30,1	289,3	14,3	7,3

3.2.3.3 Vliv iontů $Tb^{4+/3+}$ na pigmentově-aplikační vlastnosti kasiteritových pigmentů

Z pohledu možného zlepšení barevných vlastností $Sn_{0,76}Co_{0,08}P_{0,16}O_2$ pigmentů byl rovněž zkoumán vliv příměsi podvojného oxidu terbia. Nejprve byl zkoumán vliv příměsi iontů terbia na barevnost $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Tb_{0,008}O_2$ pigmentů v aplikaci do organického pojivového systému (Tabulka 17). V porovnání se standardními pigmenty byly v rozmezí kalcinačních teplot 1400 – 1500 °C získány pigmenty s lepšími barevnými vlastnostmi (Obr. 17). S rostoucí teplotou kalcinace docházelo k tmavnutí $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Tb_{0,008}O_2$ pigmentů až do teploty 1450 °C. Tento fakt je potvrzen klesající hodnotou souřadnice L^* , která při teplotě 1450 °C dosahuje svého minima ($L^* = 45,4$). Obdobný trend je viditelný i u přírůstku podílu červené a modré složky, který narůstá až do teploty 1450 °C a při teplotě syntézy 1500 °C skokově poklesne. Nejvýrazněji se v této aplikaci projevuje pigment syntetizovaný při teplotě 1450 °C, který vyniká nejen svojí sytostí ($S = 36,3$), ale především výrazným příspěvkem červené složky ($a^* = 22,0$). Z hodnot H° (307,3) plyne, že barva připraveného práškového materiálu je fialová, s téměř vyrovnaným zastoupením červené a modré složky.

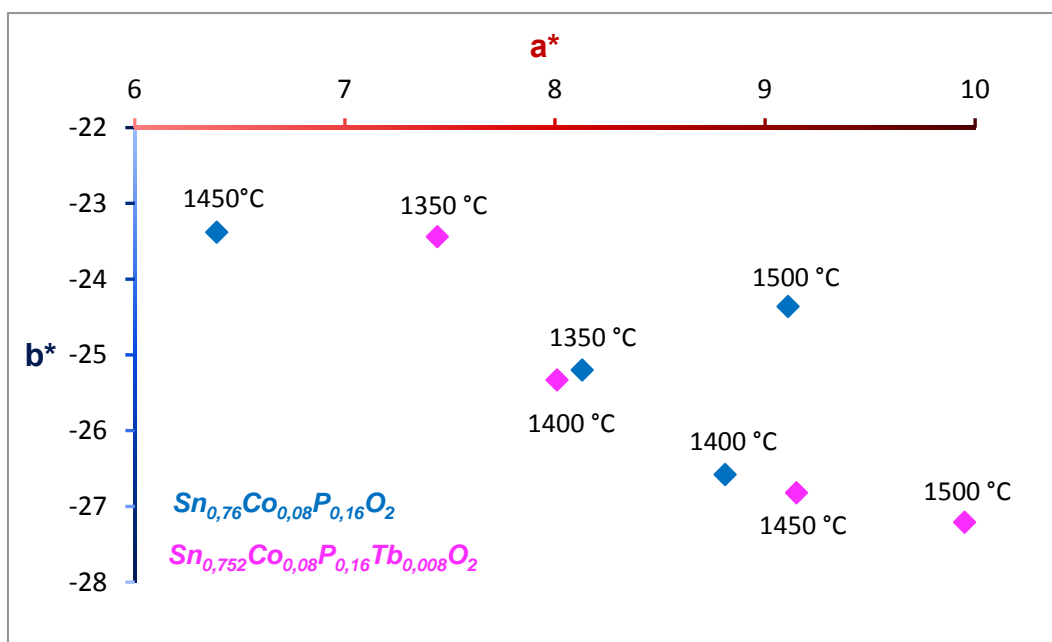


Obr. 17: Porovnání barevných vlastností $Sn_{0,76}Co_{0,08}P_{0,16}O_2$ a $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Tb_{0,008}O_2$ pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému

Barevné vlastnosti aplikací pigmentů $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Tb_{0,008}O_2$ do keramické glazury jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 17). Z hlediska barevných vlastností lze příměs iontů terbia v této aplikaci hodnotit kladně. Stejně jako v případě aplikace do organického pojivového systému bylo i v tomto případě lepších výsledků v porovnání se základním pigmentem dosaženo

zejména u pigmentů syntetizovaných při teplotách 1450 a 1500 °C (Obr. 18). Oproti základnímu pigmentu jsou pigmenty s příměsí iontů terbia tmavší a sytější. Na nárůstu sytosti má především podíl přírůstek modré složky b^* , narůstá však i příspěvek složky červené. Výraznější nárůst červeného odstínu mezi základním pigmentem a pigmentem s příměsí iontů terbia je pozorován u $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentu syntetizovaného při teplotě 1450 °C. Tento trend je patrný i z mírného posunu hodnoty barevného odstínu H° (z 285,3 na 288,8).

Rozsah středních velikostí částic pigmentů $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ se pohyboval v rozmezí 5,4 – 6,5 μm . U práškových materiálů syntetizovaných v teplotním rozmezí 1400 – 1500 °C hodnoty d_{50} rostly se zvyšující se teplotou kalcinace. S rostoucí teplotou narůstaly rovněž v tomto teplotním rozmezí hodnoty parametru $span$, což vypovídá o širší distribuci velikosti pigmentových částic. Avšak v porovnání se základním pigmentem byly získány pigmenty s nižšími hodnotami střední velikosti částic.



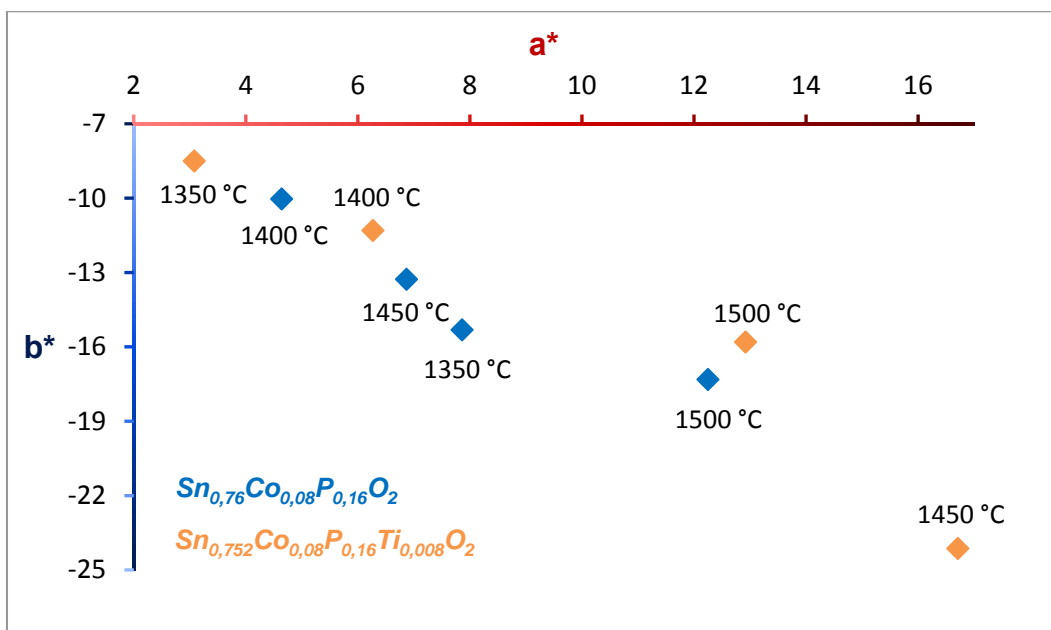
Obr. 18: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do keramické glazury

Tabulka 17: Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d ₅₀ [μm]	span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	61,5	6,1	-11,7	13,2	297,4	45,5	7,4	-23,4	24,6	287,6	6,4	6,1
1400	58,3	8,2	-14,8	16,9	299,1	46,6	8,0	-25,3	26,6	287,6	5,4	5,4
1450	45,3	22,0	-28,9	36,3	307,3	43,7	9,1	-26,8	28,3	288,8	6,1	6,1
1500	54,9	13,0	-18,2	22,4	305,5	40,4	10,0	-27,2	29,0	290,0	6,5	6,5

3.2.3.4 Vliv iontů Ti^{4+} na pigmentově-aplikační vlastnosti kasiteritových pigmentů

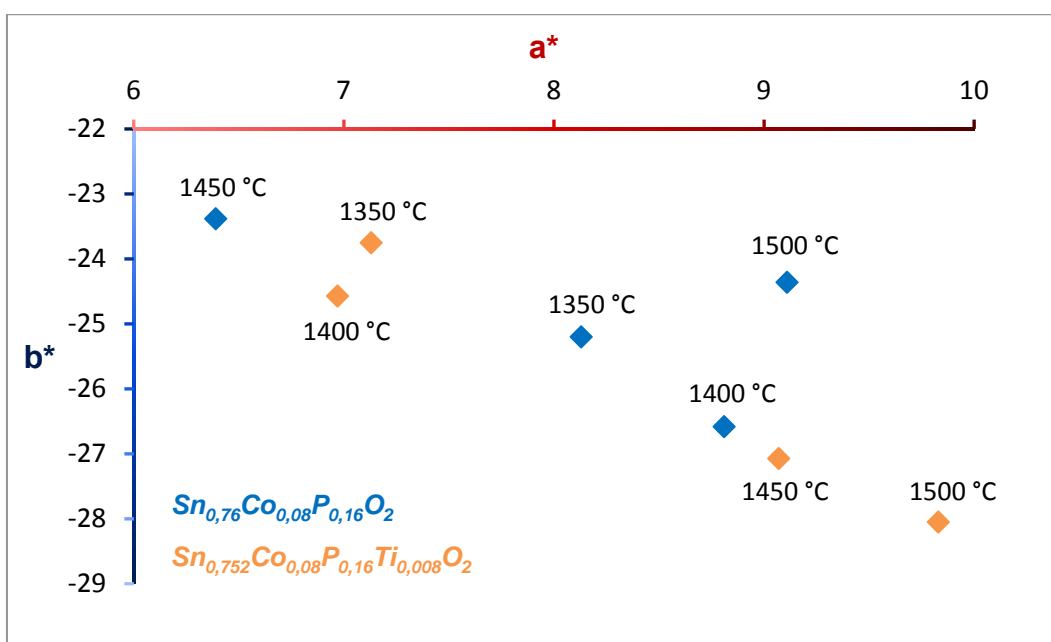
Reakcí v tuhé fázi byl připraven dále pigment $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$, který byl pro posouzení barevných vlastností aplikován do organického pojivového systému (Tabulka 18). Z výsledků vyplývá, že při nižších teplotách syntézy (1350 a 1400 °C) byly získány světlé šedofialové odstíny s nízkou sytostí. Barevně nejzajímavějšího odstínu, který se vyznačoval výrazným fialovým zbarvením ($H^\circ = 304,7$), bylo dosaženo při teplotě kalcinace 1450 °C. Při této teplotě syntézy došlo k výraznému poklesu jasové složky L^* a zároveň ke zvýšení příspěvku červeného ($a^* = 16,7$) i modrého odstínu ($b^* = -24,1$). Další zvýšení teploty syntézy na 1500 °C způsobilo pokles červeného i modrého příspěvku a nepatrné ztmavnutí pigmentu. V porovnání se základním pigmentem bylo lepších výsledků dosaženo zejména u pigmentů syntetizovaných při teplotách 1450 a 1500 °C (Obr. 19). Tyto pigmenty vynikají především vyšším příspěvkem červené složky a podle hodnot barevného odstínu H° (304,7 a 309,3) je barva pigmentů fialová s mírnou převahou modré složky.



Obr. 19: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému

Pokud jsou aplikovány $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmenty do keramické glazury, dochází téměř u všech jejich barevných aplikací s rostoucí teplotou syntézy k poklesu jasové složky až k hodnotám $L^* = 42,7$ (Tabulka 18). Příspěvek červené, ale i modré složky, skokově narůstá při teplotě syntézy 1450 °C a dále pozvolna roste až do teploty 1500 °C. Pigmenty s příměsí iontů titanu poskytují při teplotách syntézy 1450 a 1500 °C v aplikaci do keramické glazury nepatrně lepší výsledky z hlediska barevnosti než pigment základní (Obr. 20). Připravené pigmenty jsou nepatrně tmavší a příspěvek žádaného červeného odstínu u obou těchto pigmentů narůstá. Současně dochází i k nárůstu modré složky, tudíž se výsledný barevný odstín dle hodnot H° nachází ve fialové oblasti, avšak ve výsledném zbarvení příspěvek modrého tónu dominuje.

Střední velikosti částic pigmentů s obsahem titanu se pohybují v rozsahu 7,5 – 9,4 μm (Tabulka 18). Částice největších rozměrů jsou získány syntézami za nejvyšších teplot. V porovnání se základním pigmentem byly syntetizovány pigmenty s nižší hodnotou střední velikosti částic d_{50} avšak obdobnou šíří distribuce velikosti částic.



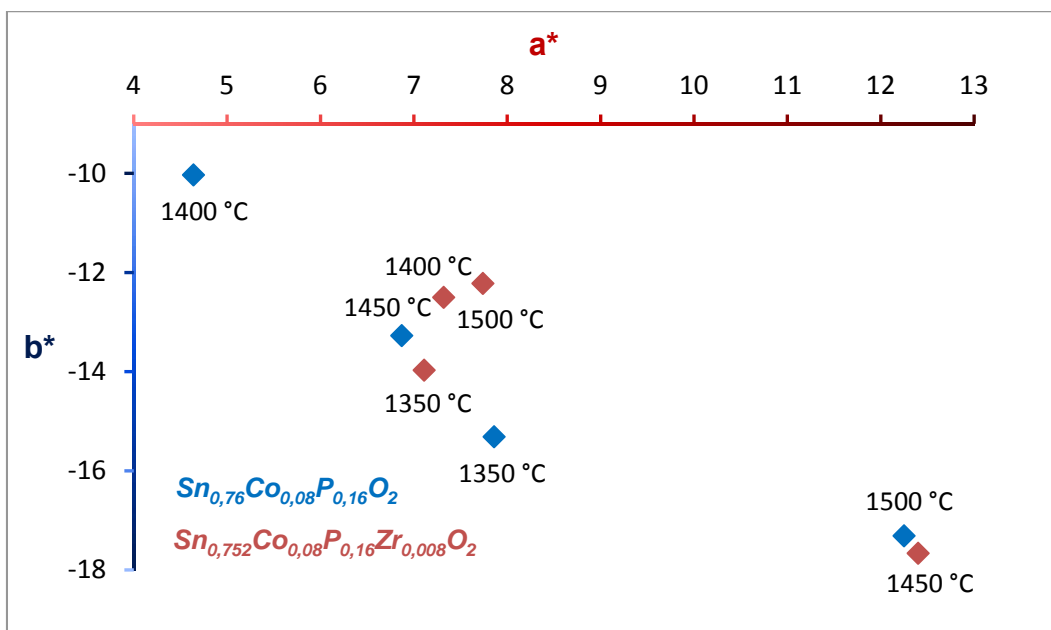
Obr. 20: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do keramické glazury

Tabulka 18: Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d ₅₀ [μm]	span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	55,3	3,1	-8,5	9,0	289,9	46,3	7,1	-23,8	24,8	286,7	7,6	5,6
1400	58,8	6,3	-11,3	12,9	299,0	50,6	7,0	-24,6	25,5	285,8	8,5	5,2
1450	46,8	16,7	-24,1	29,4	304,7	44,8	9,0	-27,1	28,6	288,5	9,2	4,8
1500	45,8	12,9	-15,8	20,4	309,3	42,7	9,8	-28,1	29,7	289,3	9,4	5,4

3.2.3.5 Vliv iontů Zr^{4+} na pigmentově-aplikační vlastnosti kasiteritových pigmentů

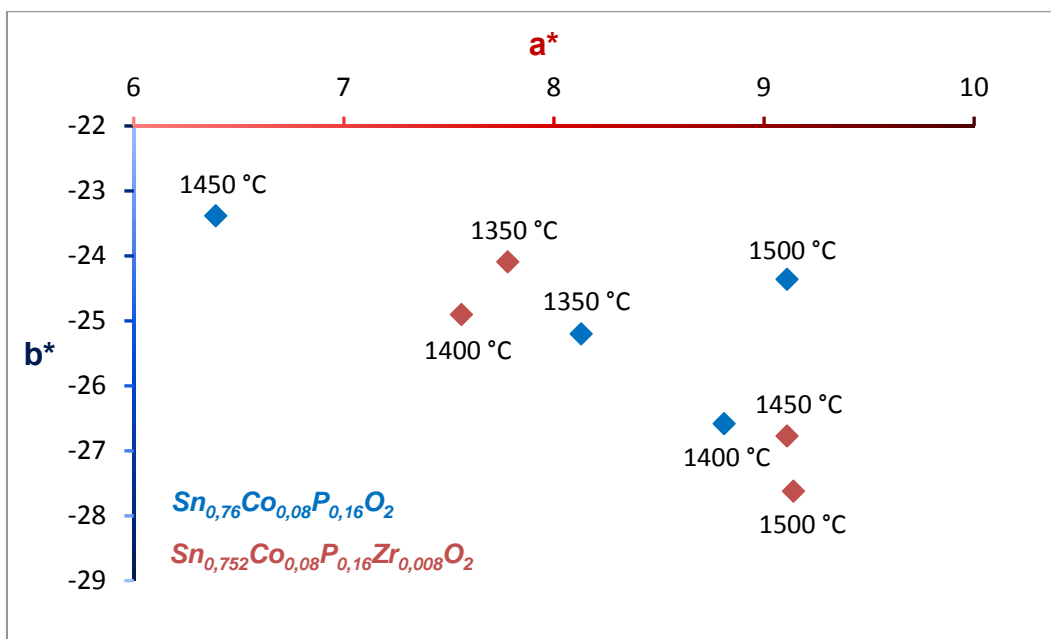
Jako další byl zkoumán vliv příměsí iontů zirkonia na pigmentově-aplikační vlastnosti kasiteritových pigmentů (Tabulka 19). Jsou-li pigmenty obsahující ionty Zr^{4+} aplikovány do organického pojivového systému, dochází s narůstající teplotou syntézy k růstu příspěvku červeného odstínu až do teploty 1450 °C. Pigment syntetizovaný při této teplotě je netmavší ($L^* = 48,9$), vyniká nejvyšší sytostí ($S = 21,6$) a zároveň nejmarkantnějším příspěvkem červené ($a^* = 12,4$) i modré složky ($b^* = -17,7$). Ve srovnání s pigmentem základním byly získány barevně zajímavější odstíny při teplotách kalcinace 1400 a 1450 °C (Obr. 21). Tyto pigmenty poskytují po aplikaci do organického pojivového systému sytější barvy, které mají vyšší příspěvek červené složky a dle hodnot H° jsou více posunuty do fialové oblasti.



Obr. 21: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Zr}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému

Stejně jako v případě aplikace do organického pojivového systému, bylo v aplikaci do keramické glazury dosaženo obdobných výsledků (Tabulka 19). V porovnání se základním pigmentem byly připraveny keramické povrchy s lepším barevným efektem, a to zejména při použití pigmentů syntetizovaných při teplotě 1450 a 1500 °C (Obr. 22). Aplikace probarvené $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Zr}_{0,008}\text{O}_2$ pigmenty jsou tmavší, mají vyšší podíl jak červené, tak modré složky a dle hodnot odstínu H° se jejich barva nachází ve fialové oblasti. Z pigmentů s příměsí zirkonia nejvíce vyniká pigment kalcinovaný při teplotě 1450 °C. Jeho použití do keramické glazury je spojeno s nejmarkantnějším nárůstem sytosti a stejně tak červené složky ($a^* = 9,1$) v porovnání s pigmentem základním ($a^* = 6,4$).

Rozsah středních velikostí částic pigmentů $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Zr}_{0,008}\text{O}_2$ roste v rozsahu hodnot 6,9 – 15,3 μm . Ve srovnání se základním pigmentem mají pigmenty syntetizované při teplotě 1450 a 1500 °C vyšší hodnoty d_{50} . Pigment syntetizovaný při teplotě 1500 °C překračuje hranici vhodné ideální velikosti částic pro použití v keramickém průmyslu ($d_{50} = 15,3 \mu\text{m}$). S ohledem na uvažovanou aplikaci především do keramických glazur by bylo u tohoto pigmentu nutné velikost částic snížit pomletím.



Obr. 22: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Zr}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do keramické glazury

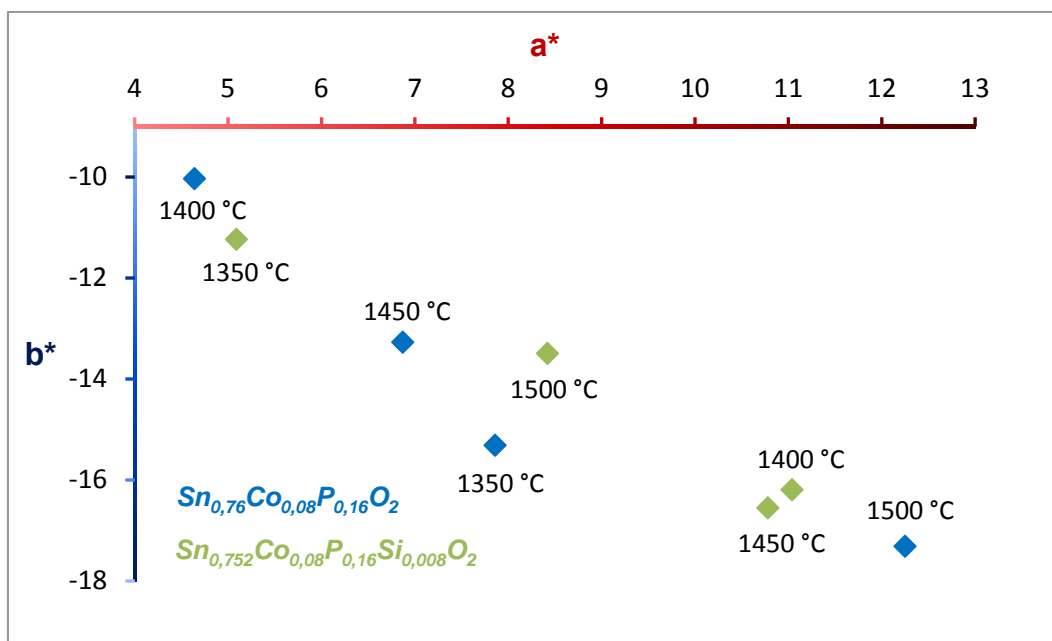
Tabulka 19: Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Zr}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d ₅₀ [μm]	span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	54,7	7,1	-14,0	15,7	297,0	45,9	7,8	-24,1	25,3	287,9	7,0	5,0
1400	57,2	7,3	-12,5	14,5	300,4	48,3	7,6	-24,9	26,0	286,9	7,2	4,2
1450	48,9	12,4	-17,7	21,6	305,1	44,8	9,1	-26,8	28,3	288,8	11,1	4,7
1500	53,3	7,7	-12,2	14,5	302,4	45,3	9,1	-27,6	29,1	288,3	15,3	5,6

3.2.3.6 Vliv iontů Si^{4+} na pigmentově-aplikační vlastnosti kasiteritových pigmentů

Oxid křemičitý se velmi často používá jako přídatná látka pro syntézu kasiteritových pigmentů (např. kasiteritová violet), kde plní funkci zjasňující složky. Předpokladem proto bylo, že při využití této příměsi budou získány světlejší barevné odstíny. Pro posouzení pigmentově-aplikačních vlastností připravených pigmentů byly tyto práškové látky nejprve aplikovány do organického pojivového systému. Z výsledků uvedených v tabulce (Tabulka 20) plyne, že v porovnání s pigmentem základním je vzniku světlejšího odstínu docíleno pouze u pigmentu syntetizovaného při nejvyšší teplotě syntézy, a to 1500 °C (Obr. 23). Příspěvek červeného odstínu má rostoucí trend až do teploty 1400 °C, kde nabývá svého maxima a s dalším nárůstem teploty pozvolna klesá. Při teplotě syntézy 1400 °C je také dosaženo největších rozdílů mezi pigmentem základním a pigmentem s příměsí iontů Si^{4+} . Pigmenty $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Si}_{0,008}\text{O}_2$ se vyznačují výrazným nárůstem červené složky a^* (z 4,6 na 11,4) a také posílením modré složky b^* (z -10,0 na -16,2). Posun barevného tónu je

také zřejmý z hodnot cylindrických souřadnic H° , které se posouvají z hodnoty 294,7 v případě základního pigmentu, hlouběji do fialové oblasti na hodnotu 304,3 (pro pigment s příměsí iontů křemíku).

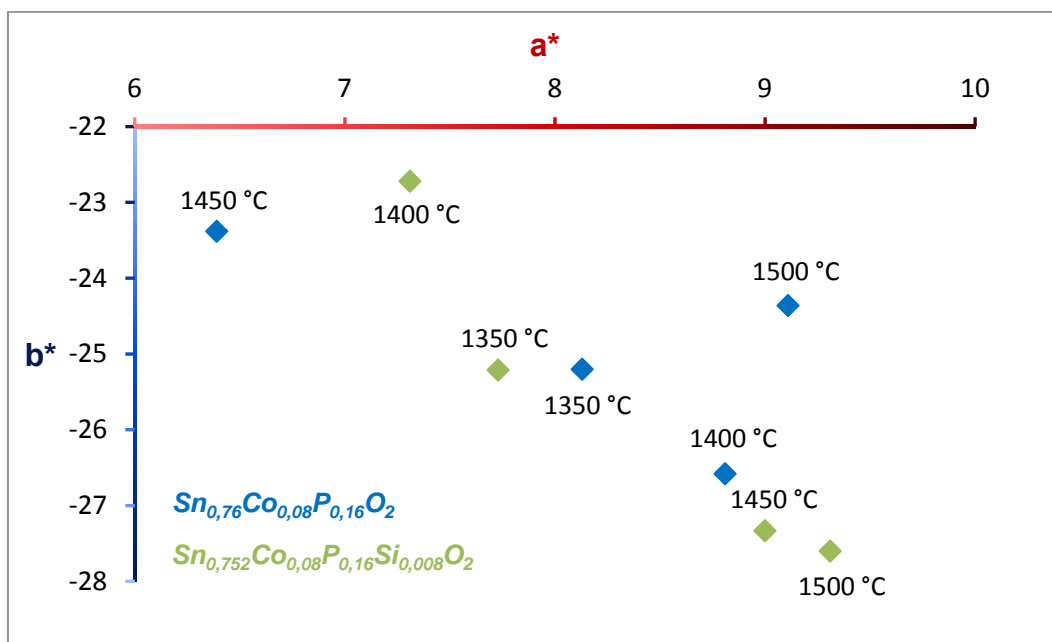


Obr. 23: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Si}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému

Při aplikaci pigmentů do keramické glazury je světlejších odstínů dosaženo rovněž pouze při použití pigmentu syntetizovaného při jedné teplotě syntézy, a to při teplotě 1350 °C. Obdobně jako u pigmentů s příměsí iontů titanu a zirkonia, ve srovnání se základním pigmentem, vznikají barevně zajímavější keramické povrchy probarvením pigmenty s obsahem iontu Si^{4+} syntetizovanými při teplotách kalcinace 1450 a 1500 °C (Obr. 24). Tyto pigmenty s příměsí iontů křemíků poskytují barvu aplikace nepatrně tmavší a sytější. Nárůst sytosti S je spojen s nárůstem červené a modré složky. Výsledná barva pigmentové aplikace je dle hodnot H° fialová, s dominantním příspěvkem modré složky.

U syntézy pigmentů se mohou uplatňovat faktory, které mohou mít značný vliv na průběh reakce a také na výslednou velikost připravených částic (Tabulka 20). Při využití příměsí iontů Si^{4+} může mít na velikost částic vliv fázová přeměna probíhající ve vstupní surovině dopantu. Oxid křemičitý vlivem kalcinační teploty přechází z α -křemene na β -křemen (573 °C), následně na β -tridymit (870 °C) až na β -kristobalit (1470 °C). Pokud je narušena struktura, dochází k zvýšení chemické reaktivity, jež umožňuje zvýšení rychlosti transportních dějů [12]. Z naměřených dat plyne, že hodnoty střední velikosti částic (d_{50}) pigmentů $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Si}_{0,008}\text{O}_2$ se pohybují v rozmezí 7,2 – 10,9 μm . V porovnání s obdobně připraveným základním pigmentem byly získány pigmenty s nižšími hodnotami střední

velikosti částic a z hodnot parametru *span* je zřejmé, že s výjimkou pigmentu syntetizovaného při teplotě 1500 °C, byly získány pigmenty s užší distribucí velikosti částic.



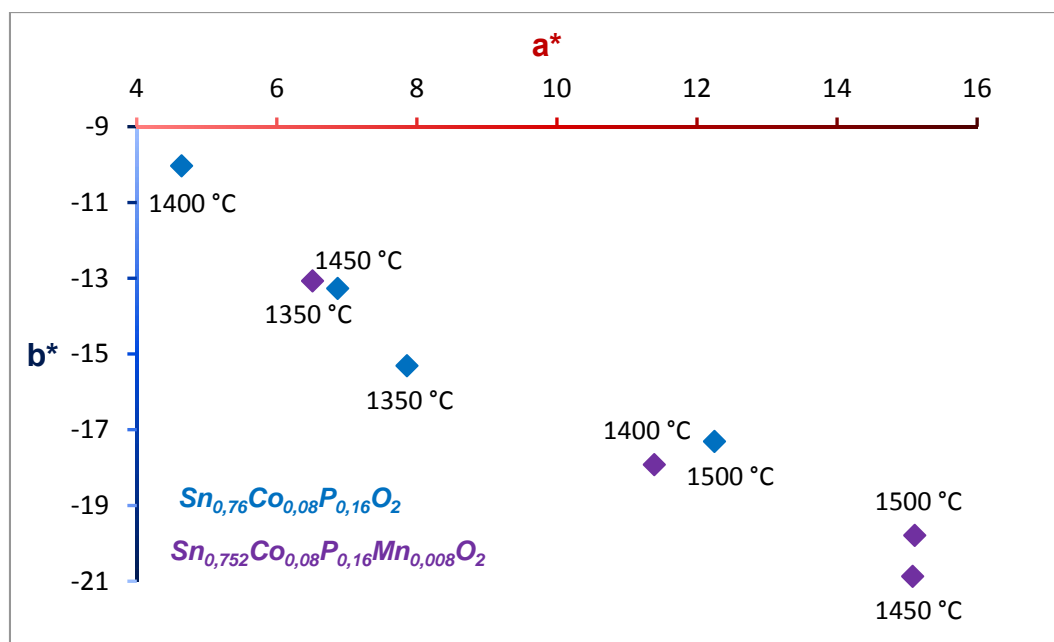
Obr. 24: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Si}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do keramické glazury

Tabulka 20: Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Si}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d ₅₀ [μm]	span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	54,3	5,1	-11,2	12,3	294,4	47,7	7,7	-25,2	26,8	287,0	7,2	4,3
1400	51,5	11,0	-16,2	19,6	304,3	43,8	7,3	-22,7	23,9	287,4	7,3	4,0
1450	54,8	10,8	-16,6	19,8	303,1	45,8	9,0	-27,3	28,8	288,2	9,3	3,8
1500	53,1	8,4	-13,5	15,9	302,0	45,0	9,3	-27,6	29,1	288,6	10,9	6,5

3.2.3.7 Vliv iontů Mn^{4+} na pigmentově-aplikační vlastnosti kasiteritových pigmentů

Jako poslední, ale neméně důležitá, byla zkoumána příměs iontů Mn^{4+} na pigmentově-aplikační vlastnosti kasiteritových pigmentů, které byly opět aplikovány do organického pojivového systému (Tabulka 21). V aplikaci docházelo s rostoucí teplotou syntézy k nárůstu červené složky a^* . Tento fakt souvisí s posunem výsledné barevnosti pigmentu více do fialové oblasti, což je patrné ze zvyšujících se hodnot barevného tónu H° (z 296,5 až na 307,4). Jasová složka L^* má nejasný trend a příspěvek modré složky b^* roste až do teploty 1450 °C, při dalším nárůstu teploty mírně klesá. Rozdíly v barevnosti v porovnání se základním pigmentem jsou zřejmé především u pigmentů připravených v rozmezí kalcinačních teplot 1400 – 1500 °C (Obr. 25). Pigmenty s příměsí iontů manganu jsou tmavší, vynikají vyšší sytostí a rovněž vyšším příspěvkem jak červené, tak modré složky.

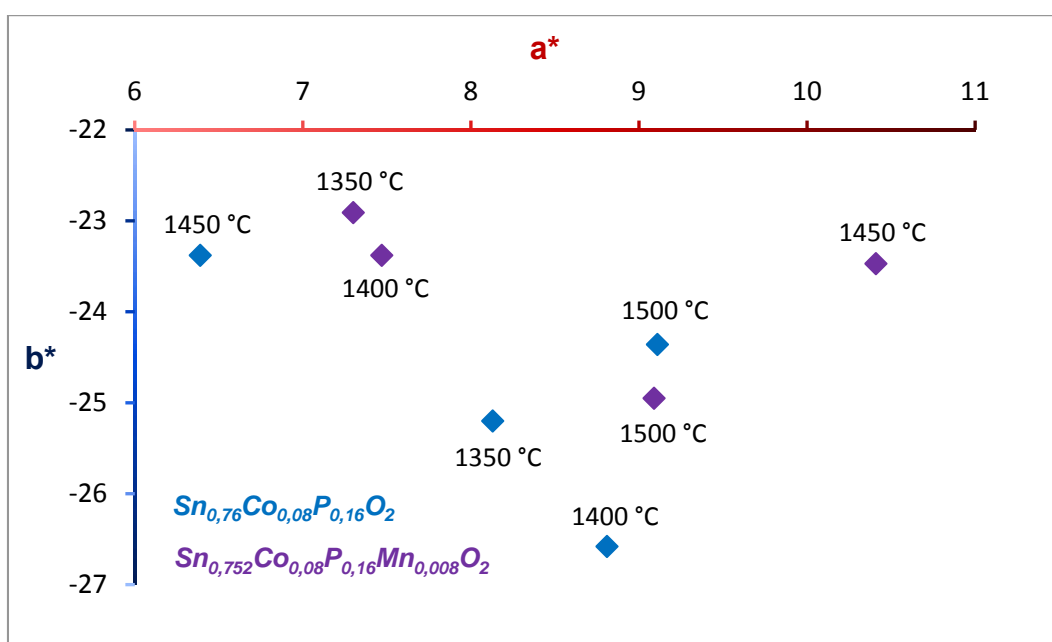


Obr. 25: Porovnání barevných vlastností $Sn_{0,76}Co_{0,08}P_{0,16}O_2$ a $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Mn_{0,008}O_2$ pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému

Pokud jsou $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Mn_{0,008}O_2$ pigmenty aplikovány do keramické glazury, dochází s rostoucí teplotou kalcinace pigmentu k poklesu jasové složky L^* a k pozvolnému nárůstu sytosti výsledného vybarvení pigmentové aplikace (Tabulka 21). Příspěvek modré složky vzrůstá v celém teplotním rozsahu, zatímco příspěvek červené složky se zvyšuje pouze do teploty kalcinace 1450 °C, kde nabývá svého maxima. Ve srovnání se základním pigmentem bylo výrazně lepších výsledků barevnosti keramických povrchů dosaženo v případě probarvení pigmentem syntetizovaným při teplotě 1450 °C (Obr. 26). Zde se nejvýrazněji projevuje přírůstek červené složky a^* (zvýšení z 6,4 u $Sn_{0,76}Co_{0,08}P_{0,16}O_2$ na 10,4 u

$\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$). Ze všech použitých příměsí je právě v případě iontů Mn^{4+} dosaženo vzniku pigmentu, ve kterém je nejvíce posílen žádaný červený odstín. Posílení červeného odstínu má také za následek posun hodnoty barevného tónu na její maximální hodnotu ($H^\circ = 293,9$).

Pigmenty $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ byly rovněž hodnoceny z hlediska velikosti částic (Tabulka 21). Hodnoty středních velikostí částic d_{50} se pohybovaly v rozmezí 7,2 – 12,8 μm . S rostoucí teplotou kalcinace docházelo k nárůstu hodnot střední velikosti částic a u pigmentů syntetizovaných v rozmezí kalcinačních teplot 1400 – 1500 $^\circ\text{C}$ se s rostoucí teplotou syntézy zužuje distribuce velikosti částic. V porovnání se základním pigmentem byly získány práškové materiály s převážně nižšími hodnotami d_{50} , ale obdobnou šíří distribuce velikosti částic.



Obr. 26: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do keramické glazury

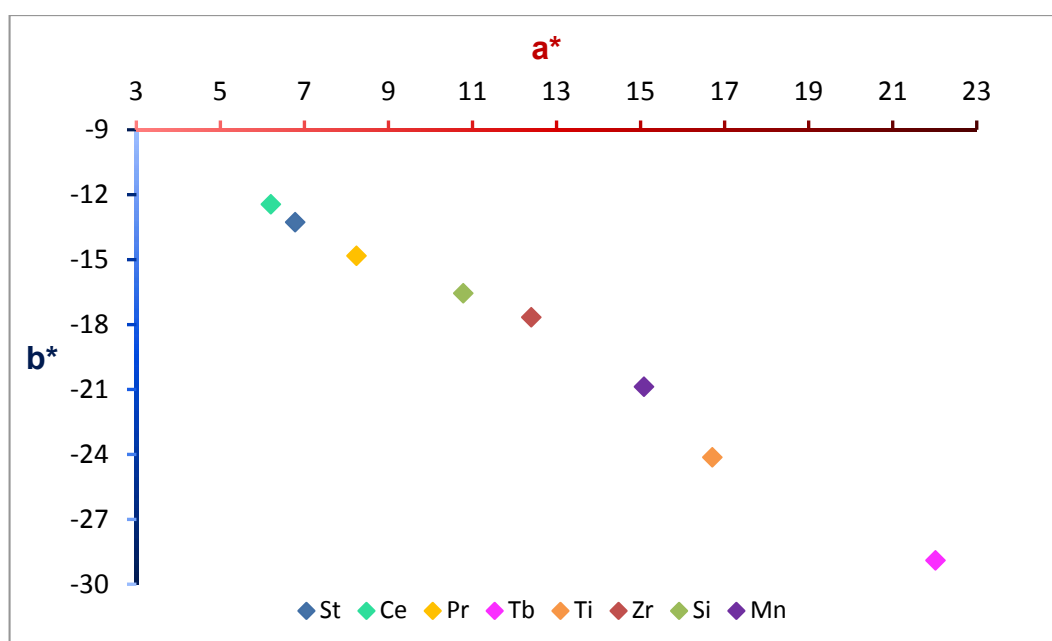
Tabulka 21: Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d_{50} [μm]	span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	53,5	6,5	-13,1	14,6	296,5	44,3	7,3	-22,9	24,0	287,9	7,2	5,2
1400	54,1	11,4	-17,9	21,2	302,4	44,1	7,5	-23,4	24,5	287,7	8,7	6,4
1450	46,1	15,1	-20,9	25,8	305,9	44,0	10,4	-23,5	25,7	293,9	9,0	5,3
1500	48,1	15,1	-19,8	24,9	307,4	41,6	9,1	-25,0	26,6	290,0	12,8	4,5

3.2.4 Vzájemné porovnání jednotlivých příměsí a shrnutí dosavadních výsledků

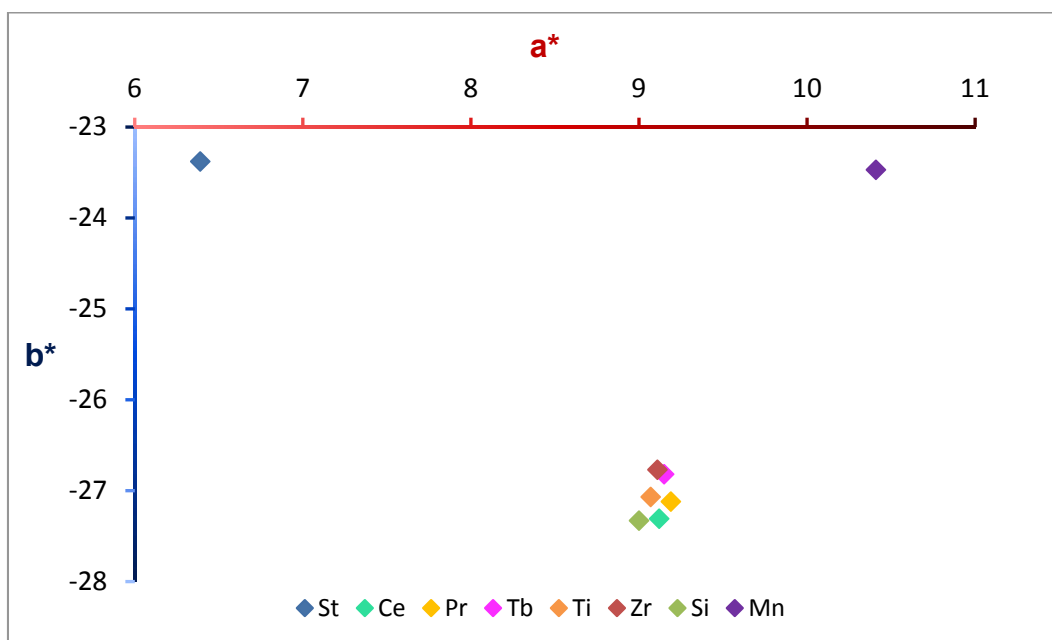
Výsledky fázové analýzy potvrdily, že hlavní krystalická fáze bez vedlejších produktů vzniká již při teplotách nad 1300 °C. Při této teplotě syntézy však nebyly připraveny zajímavé barevné odstíny. Pro dosažení optimálních výsledků barevnosti je nutné pigmenty syntetizovat při teplotách kalcinace minimálně 1350 °C, nejideálněji při teplotě 1450 °C, při které pigment vykazuje také nejvyšší intenzitu krystalické fáze.

Z výsledků hodnocení barevnosti je zřejmé, že jednotlivé příměsi barevnost kasiteritových pigmentů ovlivnily, ať už pozitivním směrem nebo zcela opačně. Nejprve byly vzájemně srovnávány pigmenty aplikované do organického pojivového systému (Obr. 27). Jako nevhodnější teplota syntézy pro přípravu pigmentů pro tuto aplikaci se prokázala teplota 1450 °C. Při této teplotě docházelo k pozitivnímu ovlivňování barevných vlastností finálního produktu. Připravené pigmenty s příměsí (s výjimkou pigmentu s příměsí iontů ceru) vynikaly vyšší sytostí než pigmenty základní (St) a posouvaly barevnost více do fialové oblasti. Posiloval se příspěvek jak modré, tak červené složky. Nejlépe se z hlediska barevnosti v této aplikaci projeví příměsi iontů manganu, titanu a především terbia. Pigment s příměsí terbia syntetizovaný při teplotě 1450 °C převyšuje ostatní pigmenty zejména vyššími hodnotami sytosti ($S = 36,3$). Nárůst sytosti souvisí se zvýšením příspěvku červené a modré složky. Tento pigment má zajímavý fialový odstín ($H^\circ = 307,3$) a příspěvky obou barevných složek téměř v rovnoměrném rozložení.



Obr. 27: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ (St) a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Zr}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů syntetizovaných při teplotě 1450 °C, aplikovaných do organického pojivového systému

V aplikaci do keramické glazury nejlepší výsledky barevnosti poskytovaly pigmenty syntetizované při nejvyšších teplotách syntézy (1450 a 1500 °C). Při teplotě kalcinace 1500 °C se jako barevně nejzajímavější prokázaly příměsi iontů terbia, titanu a praseodymu, u kterých došlo k nejméně výraznějšímu posílení červené složky. Pokud jsou připravené pigmenty hodnoceny komplexně s ohledem na výsledky měření distribuce velikosti částic a výsledky rentgenové difrakční analýzy, lze za optimální teplotu syntézy pro tuto aplikaci označit teplotu kalcinace 1450 °C. Při teplotě kalcinace 1450 °C jsou získány pigmenty s nejvyššími intenzitami krystalické fáze (tetragonální SnO₂) a rovněž téměř všechny příměsi poskytují hodnoty středních velikostí částic d_{50} do 10 μm. Z hlediska barevnosti se při této teplotě syntézy pozitivně projevily všechny použité příměsi. Oproti základnímu pigmentu byly získány pigmenty, jejichž barvy jsou v aplikaci do keramické glazury sytější, s vyšším podílem červené i modré složky (Obr. 28). Většina příměsí poskytuje vzájemně srovnatelné výsledky barevnosti. Výjimku tvoří pigment s příměsí iontů manganu, kde se výrazněji posiluje červená složka a nepatrně narůstá příspěvek modré složky. Výsledná barva pigmentu se posílením žádané červené složky posouvá více do fialové oblasti ($H^\circ = 290,0$).



Obr. 28: Porovnání barevných vlastností Sn_{0,76}Co_{0,08}P_{0,16}O₂ (St) a Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Z_{0,008}O₂ pigmentů syntetizovaných při teplotě 1450 °C, aplikovaných do keramické glazury

3.3 Příprava Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Z_{0,008}O₂ (Z = Ti, Tb, Mn) pigmentů metodou mechanické aktivace za sucha a za mokra

Barevně nejzajímavější kasiteritové Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Z_{0,008}O₂ pigmenty s příměsí iontů titanu, terbia a manganu byly připraveny také s využitím metody mechanické aktivace za sucha

a za mokra. U připravených vzorků byly poté hodnoceny jejich barevné vlastnosti v závislosti na způsobu přípravy a na teplotě syntézy. Následně byly porovnávány se vzorky pigmentů stejného složení, které byly připraveny klasickou keramickou metodou.

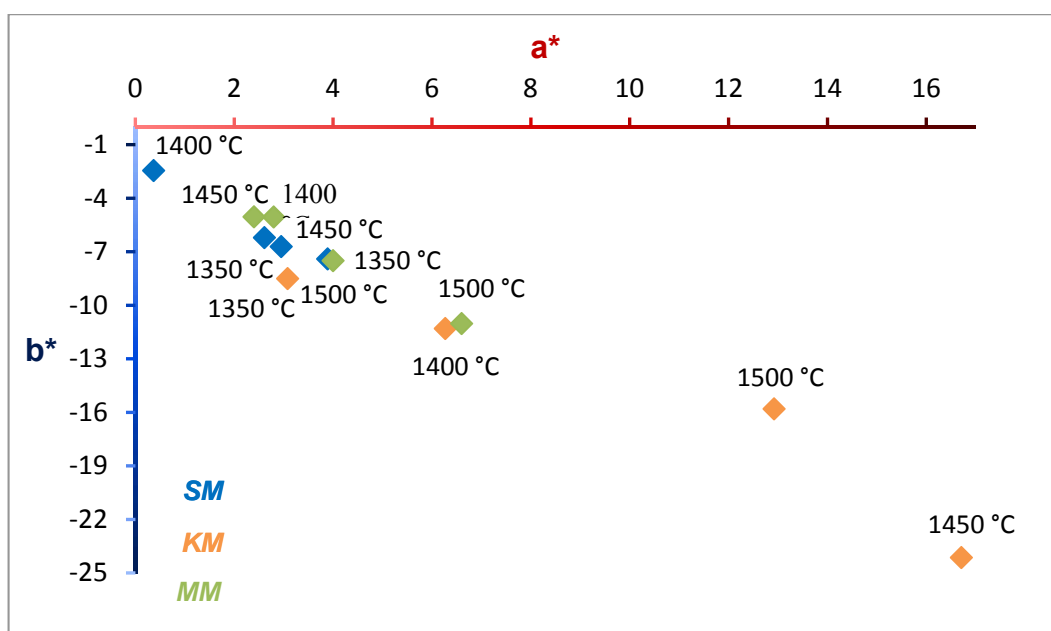
3.3.1 Hodnocení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za sucha a za mokra

Změna způsobu přípravy $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů na metodu suché mechanické aktivace vede po aplikaci vzorků do organického pojivového systému ke ztrátě sytosti jejich odstínů při všech teplotách syntézy (Tabulka 22). Pokles sytosti je způsoben nízkými hodnotami barevných souřadnic $+a^*$, $-b^*$. Markantnější pokles sytosti nastává u pigmentů s kalcinačními teplotami 1350 a 1400 °C. Nízké hodnoty sytosti – čistoty barvy tedy způsobují, že výsledná barva pigmentů v aplikaci do organického pojiva je šedá, s nepatrným podílem modré složky. Zhoršení barevných vlastností $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů je s největší pravděpodobností způsobeno přítomností druhé krystalické fáze – kubického SnP_2O_7 .

Tabulka 22: Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za sucha

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d_{50} [μm]	span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	59,2	2,6	-6,2	6,7	292,8	44,3	8,3	-25,4	26,7	288,1	2,5	5,6
1400	56,8	0,4	-2,5	2,5	278,6	50,9	7,1	-25,4	26,3	285,6	2,7	6,0
1450	54,3	3,0	-6,7	7,3	293,7	51,7	7,0	-25,7	26,6	285,3	5,1	5,0
1500	54,0	3,9	-7,4	8,4	297,7	48,1	7,1	-24,5	25,5	286,2	7,4	5,7

V případě využití metody mechanické aktivace za mokra jsou v aplikaci do organického pojiva získány světlé šedofialové odstíny s nízkou sytostí. Jasová složka L^* pozvolna klesá s rostoucí teplotou kalcinace. V porovnání s mechanickou aktivací za sucha je při teplotě 1500 °C připraven touto metodou pigment s nepatrně lepšími barevnými vlastnostmi. Avšak je možné, že zlepšení barevných vlastností je způsobeno vyšší hodnotou střední velikosti částic ($d_{50} = 15,6 \mu\text{m}$) tohoto pigmentu, který svou hodnotou výrazně převyšuje hodnoty ostatní (Tabulka 23).



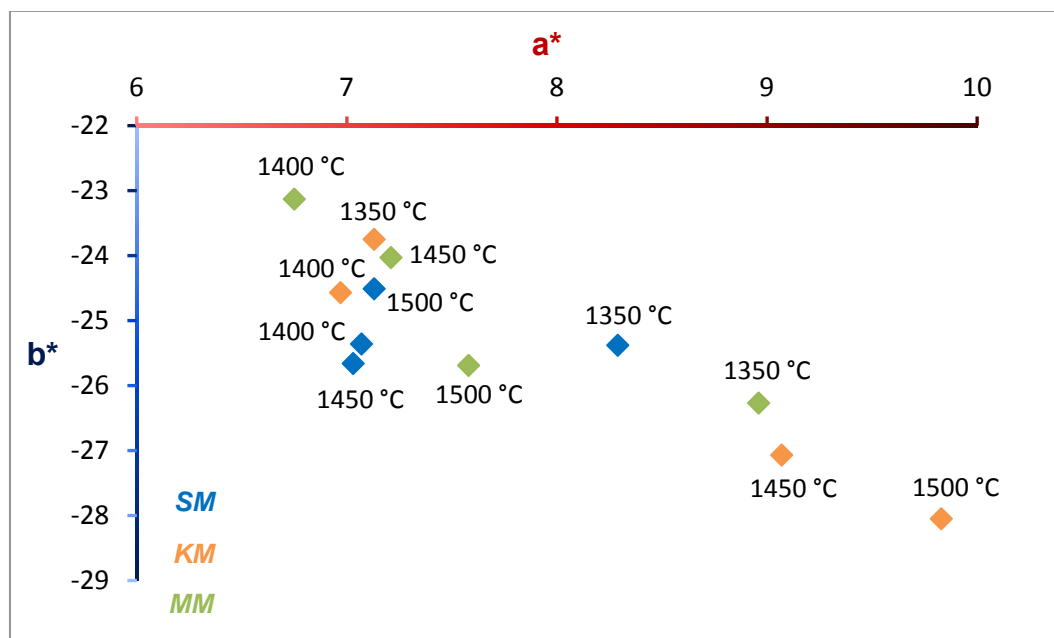
Obr. 29: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0.752}\text{Co}_{0.08}\text{P}_{0.16}\text{Ti}_{0.008}\text{O}_2$ pigmentů připravených metodou mechanické aktivace za sucha (SM), za mokra (MM) a keramickou metodou (KM) po aplikaci do organického pojivového systému

V případě aplikace do keramické glazury nedochází k tak výrazným změnám barevnosti jako je tomu u aplikace do organického pojivového systému (Tabulka 22). U $\text{Sn}_{0.752}\text{Co}_{0.08}\text{P}_{0.16}\text{Ti}_{0.008}\text{O}_2$ pigmentů je největších změn barevnosti dosaženo při 1450 a 1500 °C, kde se zejména projevují difference v jasové složce L^* . Pigmenty připravené mechanickou aktivací za sucha jsou světlejší. Příspěvek červené složky a^* je v případě pigmentů s příměsí titanu nižší a pohybuje se v úzkém rozmezí hodnot ($a^* = 7,1 - 8,3$), příspěvek modré složky $-b^*$ se liší minimálně. Nejvyšších hodnot na barevné souřadnici a^* a naopak nejnižších hodnot na barevné souřadnici b^* ve prospěch fialového odstínu bylo u $\text{Sn}_{0.752}\text{Co}_{0.08}\text{P}_{0.16}\text{Ti}_{0.008}\text{O}_2$ pigmentu dosaženo při teplotě syntézy 1350 °C. Tento pigment aplikovaný v keramické glazuře disponuje nejnižší hodnotou jasové složky $L^* = 44,3$ a je tedy nejtmavší. Z hodnot H° je patrné, že keramickou metodou i mechanickou aktivací za sucha byly získány modrofialové odstíny, avšak odstíny pigmentů připravených keramickou metodou jsou posunuté více do fialové oblasti.

Tabulka 23: Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za mokra

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d_{50} [μm]	span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	63,8	4,0	-7,5	8,50	298,1	45,1	9,0	-26,3	27,8	288,8	3,0	8,1
1400	60,6	2,8	-5,1	5,8	299,0	47,1	6,6	-23,1	24,1	286,3	7,2	5,4
1450	56,7	5,4	-5,0	5,6	295,5	46,6	7,2	-24,0	25,1	286,7	8,6	9,3
1500	55,5	6,6	-11,0	12,9	300,9	48,8	7,6	-25,7	26,8	286,4	15,6	8,5

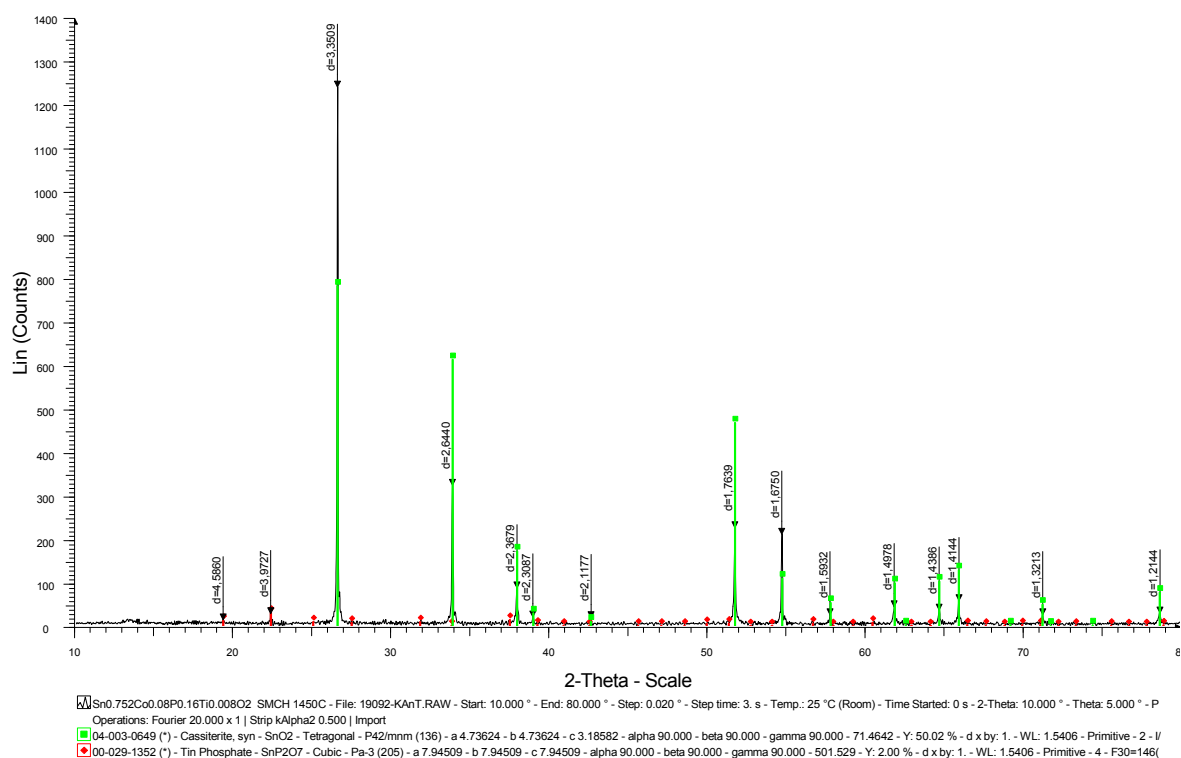
Metoda mechanické aktivace za mokra poskytuje při teplotě syntézy 1350 °C lepší výsledky barevnosti než pigment připravený keramickou metodou a mechanickou aktivací za sucha při této teplotě. Nicméně nedochází k tak výraznému posílení červeného odstínu, jak je tomu v případě pigmentů připravených keramickou metodou v rozmezí teplot 1450 a 1500 °C (Tabulka 23). Pigment v této aplikaci leží dle hodnot H° ve fialové oblasti ($H^\circ = 288,8$), ačkoli je příspěvek modré složky převažující. Jasová složka L^* se s rostoucí teplotou syntézy nepatrně zvyšuje a pigmenty jsou světlejší. Přídavek TiO_2 se při syntéze keramických kasiteritových pigmentů používá jako zjasňující složka. V případě syntézy pigmentů s příměsí TiO_2 jak keramickou metodou, tak metodami mechanické aktivace je ve většině případů s touto příměsí obdrženo nepatrně světlejších odstínů. Aby bylo zesvětlení výraznější, bylo by pravděpodobně nutné zvýšit koncentraci této příměsi.



Obr. 30: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených metodou mechanické aktivace za sucha (SM) za mokra (MM) a keramickou metodou (KM) po aplikaci do keramické glazur

Rozsah středních velikostí pigmentových částic připravených metodou suché mechanické aktivace se pohybuje v rozmezí 2,5 – 7,4 μm (*Tabulka 22*). V porovnání s pigmenty připravenými keramickou metodou poskytují $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmenty připravené mechanickou aktivací za sucha nižší hodnoty střední velikosti částic d_{50} . Snížení střední velikosti částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů může být způsobeno zvýšením rychlosti transportních jevů v narušené struktuře oxidu cíničitého. Zcela jiná situace je u pigmentů připravených mechanickou aktivací za mokra, neboť tato metoda poskytuje poměrně široké rozmezí středních velikostí částic ($d_{50} = 3 - 15,6 \mu\text{m}$). Hodnoty d_{50} se zvyšují s rostoucí teplotou kalcinace a pigment syntetizovaný při teplotě 1500 °C poskytuje střední velikost částic až 15,6 μm s poměrně širokou distribucí (*Tabulka 23*). Z hlediska aplikovatelnosti do keramické glazury by bylo vhodné snížit velikost částic následným pomletím, které by však pravděpodobně vedlo k zhoršení barevných vlastností už tak nepříliš výrazného barevného prášku.

U pigmentů $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ připravených suchou i mokrou mechanickou aktivací bylo rovněž hodnoceno fázové složení. Z uvedených výsledků vyplývá, že u pigmentů připravených mechanickou aktivací je při nejnižší teplotě syntézy identifikována druhá minoritní fáze (*Obr. 31*). Kromě linie převažujícího tetragonálního SnO_2 se zde objevuje slabá linie značící přítomnost kubického SnP_2O_7 (00-029-1352). Přítomnost této sekundární fáze pravděpodobně negativně ovlivňuje barevnost pigmentů zejména v aplikaci v organickém pojivovém systému. Tato fáze je ve vzorku v minimálních intenzitách identifikována při všech teplotách syntézy.



Obr. 31: Difraktogram $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Ti}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentu připraveného metodou mechanické aktivace za sucha při teplotě syntézy 1450°C

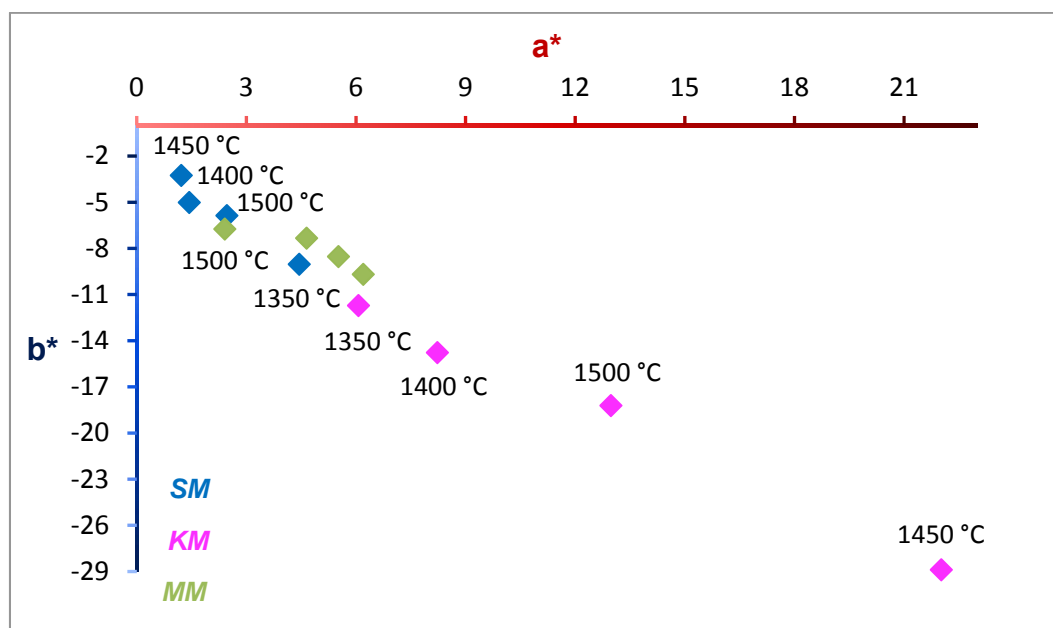
3.3.2 Hodnocení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za sucha a za mokra

U pigmentu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ byl zkoumán vliv změny způsobu přípravy na jeho pigmentově-aplikační vlastnosti. Tento pigment, připravený klasickou keramickou metodou, poskytuje nejzajímavější barevné odstíny zejména v aplikaci do organického pojivového systému. Pokud je pigment připraven mechanickou aktivací za sucha, je z uvedených výsledků evidentní, že změnou způsobu přípravy dochází v aplikaci do organického pojivového systému k výrazné ztrátě sytosti při všech teplotách kalcinace (Obr. 32). Úbytek sytosti je způsoben poklesem příspěvku červené a^* i modré složky $-b^*$. Hodnota jasové složky L^* mírně klesá do teploty 1450°C , kde nabývá svého minima, s dalším nárůstem teploty se však opět nepatrně zvyšuje. Vzhledem k nízkým hodnotám sytosti S je výsledná barva pigmentů v této aplikaci šedá, jen u pigmentu syntetizovaného při teplotě 1350°C si lze povšimnout mírného šedofialového nádechu (Tabulka 24).

Tabulka 24: Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za sucha

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d ₅₀ [μm]	span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	58,7	4,5	-9,0	10,1	296,2	47,1	8,7	-27,0	28,4	287,1	6,5	4,0
1400	56,1	1,4	-5,0	5,2	286,0	50,6	7,9	-26,3	27,5	286,7	6,9	5,5
1450	55,1	1,2	-3,3	3,5	290,5	53,1	7,2	-26,0	27,0	285,4	5,4	5,5
1500	58,3	2,5	-5,9	6,4	292,8	49,8	8,0	-26,5	27,7	286,8	7,7	5,8

Negativní dopad změny způsobu přípravy na barevné vlastnosti se projevil také u $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za mokra. Stejně jako u způsobu přípravy mechanickou aktivací za sucha jsou obdrženy šedofialové odstíny s nízkou sytostí. Ta je jen nepatrně vyšší než v případě použití předchozí metody. Mechanická aktivace za mokra poskytuje v rozmezí teplot 1350 – 1450 °C nejsvětlejší odstíny. Rovněž v tomto rozmezí teplot dochází se vzrůstající teplotou syntézy k nepatrnému růstu hodnot souřadnice a^* a $-b^*$ (Tabulka 25).



Obr. 32: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených metodou mechanické aktivace za sucha (SM) a keramickou metodou (KM) po aplikaci do organického pojivového systému

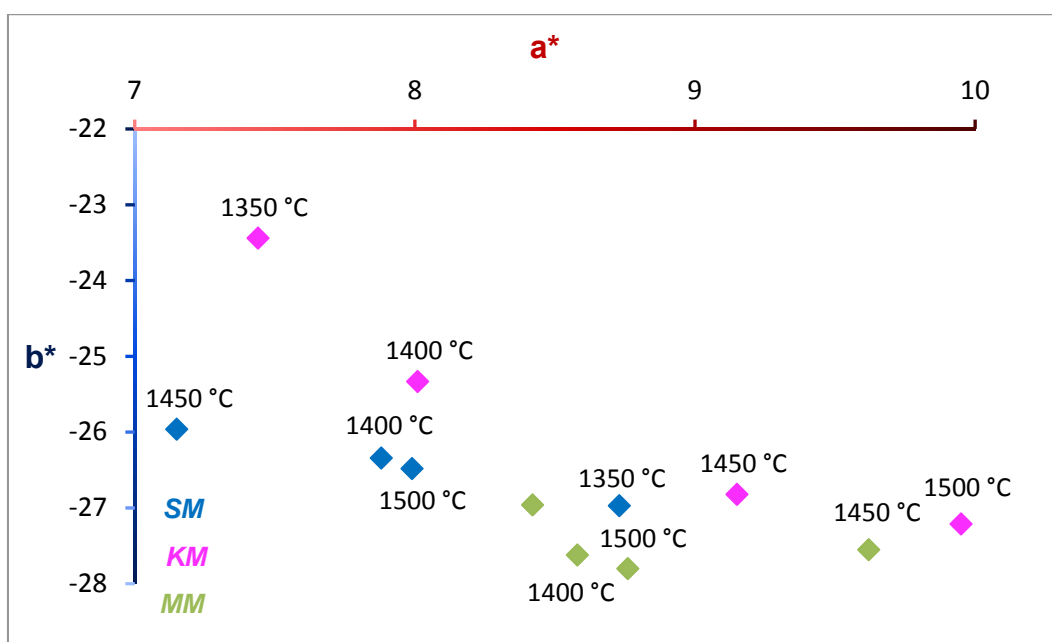
Situace je zcela jiná, jsou-li $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmenty připravené suchou mechanickou aktivací aplikovány do keramické glazury (Tabulka 24). V porovnání s pigmenty připravenými keramickou metodou, je lepších výsledků barevnosti dosaženo u pigmentu syntetizovaného při teplotě 1350 °C. U tohoto pigmentu dochází k nárůstu příspěvku jak červené a^* , tak modré složky $-b^*$. Pigment připravený mechanickou aktivací za sucha poskytuje

nepatrně vyšší hodnoty jasové složky L^* a vyniká vyšší sytostí ($S = 28,3$) než pigment připravený keramickou metodou (*Obr. 33*). Hodnoty barevného tónu H° se u obou pigmentů přesahují hodnotu 285° ($H^\circ = 287,1$ a $287,6$), tudíž je výsledný barevný tón obou pigmentů fialový, s výrazně převažující modrou složkou.

Tabulka 25: *Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za mokra*

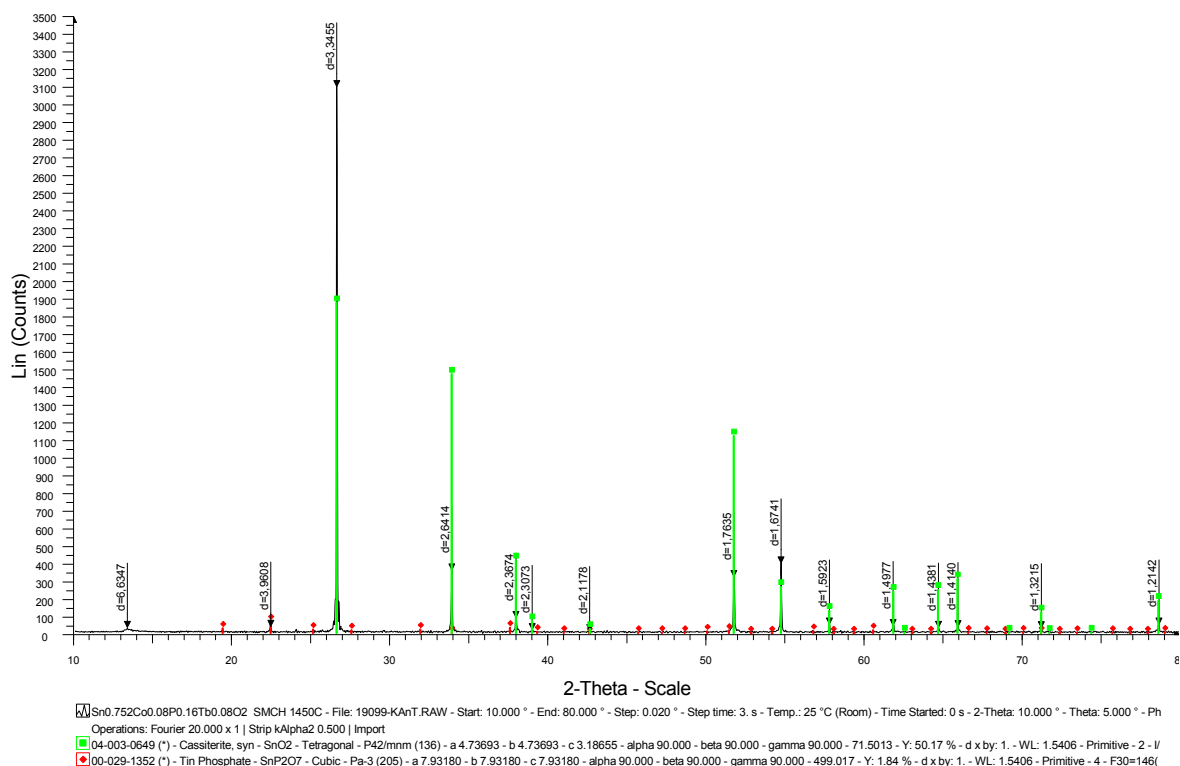
T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d_{50} [μm]	span
	L^*	a^*	b^*	S	H°	L^*	a^*	b^*	S	H°		
1350	60,2	4,7	-7,3	8,7	302,4	49,0	8,4	-27,0	28,2	287,3	7,7	4,5
1400	57,0	5,5	-8,5	10,2	302,9	49,5	8,6	-27,6	28,9	287,3	8,3	5,6
1450	55,8	6,2	-9,7	11,5	302,6	45,1	9,6	-27,6	29,2	289,3	8,8	4,9
1500	54,7	2,4	-6,8	7,2	289,6	49,0	8,8	-27,8	29,2	287,5	6,7	3,8

Do keramické glazury byly aplikovány rovněž $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmenty připravené pomocí mechanické aktivace za mokra (*Tabulka 25*). V rozmezí kalcinačních teplot $1400 - 1450^\circ\text{C}$ je v této aplikaci dosaženo lepších výsledků barevnosti než u pigmentů připravených keramickou metodou a mechanickou aktivací za sucha. Zejména u pigmentu syntetizovaného při teplotě 1450°C je posílena červená složka ($a^* = 9,6$) a barevný tón je posunut do fialové oblasti ($H^\circ = 289,3$). Tento práškový materiál při teplotě kalcinace 1450°C také vykazuje nižší hodnoty jasové složky ($L^* = 45,1$) ve srovnání s ostatními kalcinačními teplotami (*Obr. 33*).



Obr. 33: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0.752}\text{Co}_{0.08}\text{P}_{0.16}\text{Tb}_{0.008}\text{O}_2$ pigmentů připravených metodou mechanické aktivace za sucha (SM) a keramickou metodou (KM) po aplikaci do keramické glazury

Syntetizované práškové sloučeniny, které byly připraveny metodou mechanické aktivace za sucha, byly studovány pomocí XRD analýzy. Výsledky rentgenové difrakční analýzy prokázaly přítomnost hlavní krystalické fáze – tetragonálního SnO_2 . V teplotním rozmezí 1350 °C – 1450 °C byla detekována druhá minoritní fáze – kubický SnP_2O_7 (Obr. 34). Stejně jako u pigmentů s příměsí Ti^{4+} iontů přítomnost této sekundární fáze částečně negativně ovlivňuje barevnost pigmentů zejména v aplikaci v organickém pojivu. V případě vzorků připravených metodou mechanické aktivace za mokra byla detekována jen jedna fáze, a to tetragonální SnO_2 . To se také projevilo na barevnosti pigmentů, neboť v porovnání s pigmenty připravenými metodou mechanické aktivace za sucha, jsou tyto pigmenty nepatrně sytější a výsledný odstín není šedý, ale šedofialový. Intenzita píků se u obou metod zvyšuje s rostoucí teplotou kalcinace a při teplotě 1500 °C mírně klesá stejně jako v případě pigmentů, které byly připraveny klasickou keramickou metodou.



Obr. 34: Difraktogram $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentu připraveného metodou mechanické aktivace za sucha při teplotě syntézy 1450 °C

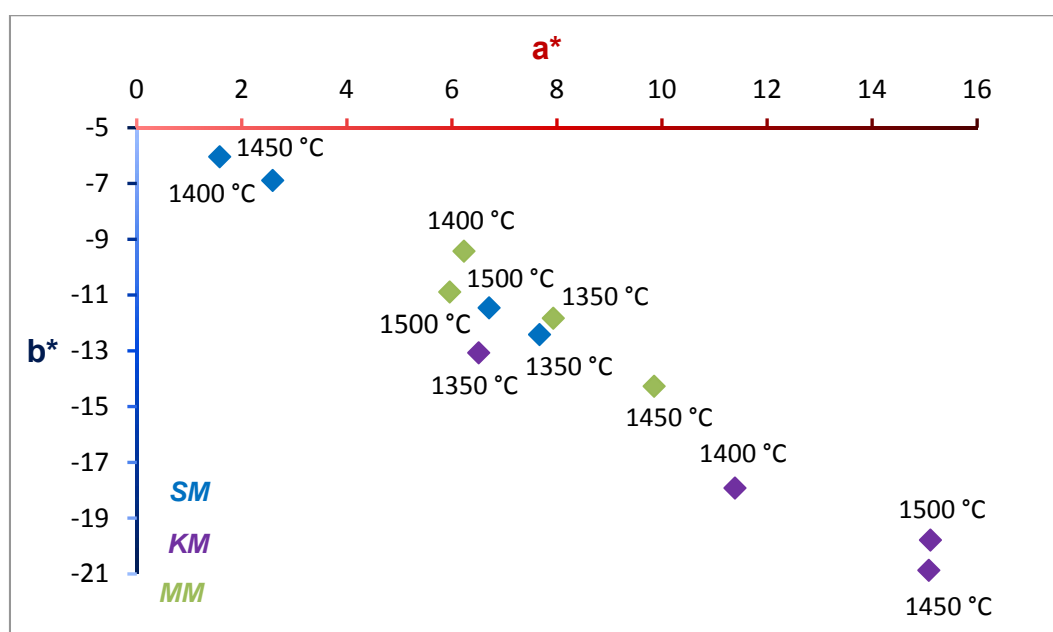
3.3.3 Hodnocení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za sucha a za mokra

V případě přípravy $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů mechanickou aktivací za sucha, jsou v aplikaci v organickém pojivovém systému získány šedofialové odstíny s nízkou sytostí (Tabulka 26). Připravené práškové materiály mají nejvyšší sytost ($S = 14,6$) při nejnižší teplotě syntézy 1350 °C. I přesto, že je hodnota čistoty barvy u tohoto pigmentu nejvyšší, jedná se o relativně nízkou hodnotu. Pigment syntetizovaný při teplotě 1350 °C poskytuje téměř totožné výsledky barevnosti, jako pigment připravený keramickou metodou (Obr. 35). S rostoucí teplotou sytost pigmentů klesá až do teploty syntézy 1450 °C. Pigmenty kalcinované v rozmezí teplot 1400 a 1450 °C disponují velmi nízkými hodnotami barevné souřadnice a^* ($a^* = 1,6$ a $2,6$) a jasová složka L^* roste se zvyšující se teplotou kalcinace.

Tabulka 26: Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za sucha

T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d_{50} [μm]	span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	52,8	7,7	-12,4	14,6	301,7	45,8	7,6	-24,0	25,2	287,6	7,2	5,0
1400	54,7	1,6	-6,0	6,2	284,7	51,4	7,0	-24,9	25,8	285,6	5,2	4,3
1450	53,8	2,6	-6,9	7,4	290,6	51,2	7,0	-25,0	25,9	285,5	6,3	4,2
1500	58,5	6,7	-11,5	13,3	300,4	49,0	8,0	-26,0	27,2	287,0	6,3	4,0

Je-li k syntéze $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů využito mechanické aktivace za mokra, je dosaženo jen nepatrně lepších výsledků, než je tomu v případě mechanické aktivace za sucha (Obr. 35). V organickém pojivovém systému jsou získány šedofialové odstíny, které mají nepatrně vyšší sytost v rozmezí kalcinačních teplot 1400 – 1450 °C ($S = 11, 3$ a $17,3$). Jasová složka L^* klesá s rostoucí teplotou kalcinace až do teploty 1450 °C, což je zcela opačný trend, než v případě mechanické aktivace za sucha (Tabulka 27). Z hlediska aplikace do organického pojivového systému se ze zvolených příměsí pigmenty dopované Mn^{4+} projeví nejlépe, a to u mechanické aktivace za sucha i za mokra. Avšak nedosahují z hlediska barevnosti takových výsledků, jako stejné pigmenty připravené keramickou metodou.



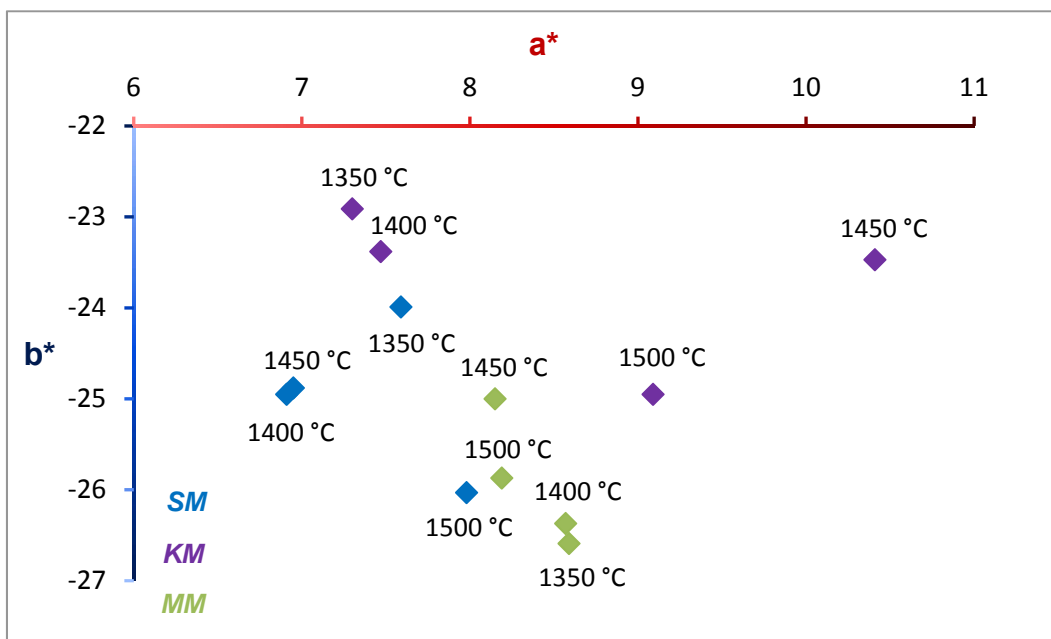
Obr. 35: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených metodou mechanické aktivace za sucha (SM), za mokra (MM) a keramickou metodou (KM) po aplikaci do organického pojivového systému

Z hlediska vlivu teploty kalcinace na barevné vlastnosti pigmentů aplikovaných do keramické glazury je možné konstatovat, že metoda suché mechanické aktivace není pro tento typ pigmentů efektivní (Obr. 36). Sytost pigmentů jen nepatrně vzrůstala se zvyšující se teplotou syntézy a nedocházelo k výraznějšímu posílení červeného odstínu (Tabulka 26). Nejlepších výsledků barevnosti u pigmentu, připraveného touto metodou, bylo obdrženo při teplotě kalcinace 1500 °C. Tento práškový materiál vynikal nejvyšším příspěvkem červené složky ($a^* = 8,0$) a současně nejvýraznějším příspěvkem složky modré ($b^* = -26,0$). Nicméně v porovnání s pigmenty připravenými keramickou metodou při teplotách 1450 a 1500 °C byl příspěvek červené složky nižší. Střední velikost částic d_{50} se pohybuje v rozmezí 5,1 – 7,2 μm a s rostoucí teplotou syntézy se nepatrně zužuje šíře distribuce velikosti částic. Z hlediska použitelnosti pigmentů do keramických glazur, je toto rozmezí adekvátní.

Tabulka 27: Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za mokra

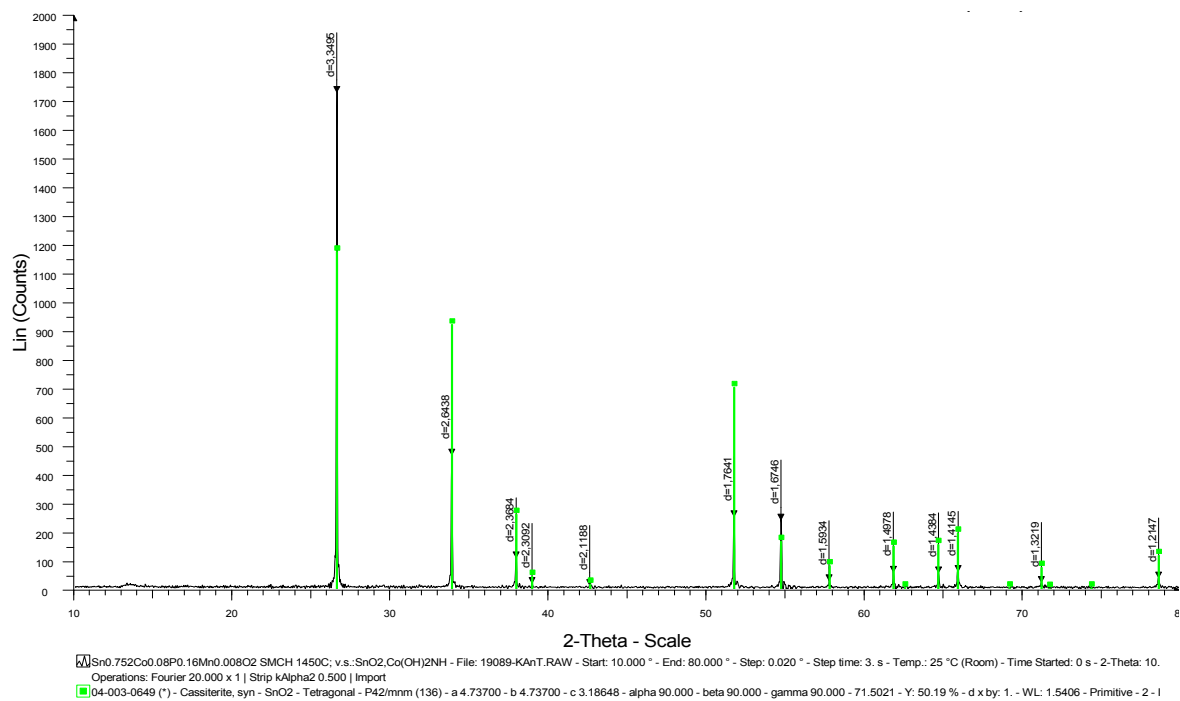
T [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura					d_{50} [μm]	span
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°		
1350	54,1	7,9	-11,8	14,2	303,8	47,0	8,6	-26,6	27,9	287,9	6,0	7,4
1400	53,8	6,2	-9,4	11,3	303,5	45,5	8,6	-26,4	27,7	288,0	5,6	4,6
1450	50,7	9,9	-14,3	17,3	304,6	45,5	8,2	-25,0	26,3	288,0	4,7	3,7
1500	52,1	6,0	-10,9	12,5	298,5	46,9	8,2	-25,9	27,1	287,6	6,8	3,5

Při aplikaci $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mechanickou aktivací za mokra do keramické glazury, dochází k mírnému poklesu jasové složky L^* s rostoucí teplotou syntézy až do teploty 1450 °C (Tabulka 27). Příspěvek červené složky se v celém rozsahu kalcinačních teplot pohybuje ve velmi úzkém rozpětí ($a^* = 8,2 - 8,6$). V porovnání s metodou mechanické aktivace za sucha je u této metody získáno sytějších modrofialových odstínů s vyšším příspěvkem červené složky (Obr. 37). Pokud jsou mezi sebou srovnávány výsledky mechanické aktivace za mokra a klasické keramické metody, lze říci, že mechanickou aktivací jsou získány sytější odstíny s vyšším příspěvkem červené složky a^* v rozmezí teplot 1350 – 1400 °C. V teplotním rozmezí 1450 – 1500 °C narůstá výrazněji příspěvek červené složky pouze u práškových materiálů získaných keramickou metodou ($a^* = 10,4$ a $9,1$). Střední hodnota velikosti pigmentových částic získaných mechanickou aktivací za mokra se pohybuje v rozmezí 4,7 – 6,8 μm a stejně jako u předchozí metody se s rostoucí teplotou syntézy zužuje distribuce velikosti částic.



Obr. 37: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených metodou mechanické aktivace za sucha (SM), za mokra (MM) a keramickou metodou (KM) po aplikaci do keramické glazury

Získané práškové materiály, které byly připraveny metodou mechanické aktivace za sucha, byly studovány pomocí rentgenové difrakční analýzy. Ta v teplotním rozmezí 1350 – 1400 °C detekovala přítomnost dvou krystalických fází. Hlavní fáze odpovídala tetragonálnímu SnO_2 a druhá slabší linie koresponduje s kubickým SnP_2O_7 . V teplotním rozsahu 1450 °C – 1500 °C byly systémy jednofázové s fází odpovídající SnO_2 (Obr. 38). Intenzita píků se zvyšovala s rostoucí teplotou syntézy do 1450 °C. U vzorků připravených metodou mechanické aktivace za mokra byla zjištěna jen jedna fáze, tetragonální SnO_2 , a to při všech teplotách kalcinace. Intenzita píků u této metody nebyla tak výrazná jako u předchozí metody a konstantně zvyšovala až do teploty 1500 °C.



Obr. 38: Difraktogram $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentu připraveného metodou mechanické aktivace za sucha při teplotě syntézy 1450°C

3.4 Syntéza $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ ($\text{Z} = \text{Tb}^{3+/4+}, \text{Mn}^{4+}$) pigmentů s využitím mineralizátorů

Dosavadní výsledky barevnosti prokazují, že optimálními teplotami syntézy pro přípravu kasiteritových pigmentů jsou teploty 1450 a 1500 °C. Avšak z ekonomického a energetického hlediska není příprava pigmentů při těchto teplotách příliš efektivní. Z tohoto důvodu byl zkoumán vliv látek s mineralizačním účinkem na barevné vlastnosti, distribuci velikosti částic a fázové složení práškových materiálů. Cílem výzkumu bylo s pomocí mineralizátorů připravit pigmenty s obdobnými nebo lepšími barevnými vlastnostmi při nižších teplotách syntézy.

Mineralizátory jsou látky, které reakci v pevné fázi urychlují a usnadňují. Nejčastěji jimi jsou níže tající soli a jejich systémy. Působí jako taviva, poskytující kapalnou fázi a zlepšující dotek částic pevné fáze, mohou však také danou reakci katalyzovat (snižovat aktivační energii). Body tání těchto látek se pohybují okolo 800 – 1100 °C a to odpovídá teplotě přípravy velké části keramických pigmentů [2]. V této práci byly jako mineralizátory použity následující látky – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, směs $\text{MgO-MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v poměru 1:1 a LiF v množství 5 hm. %. Tyto vybrané mineralizátory byly přidávány k reakčním směsím $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů a kalcinovány při teplotách 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 a 1450 °C. Následně byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu a do transparentní bezolovnaté keramické glazury. Poté byly hodnoceny z hlediska fázového složení a pigmentově-aplikačních vlastností.

3.4.1 Vliv mineralizátorů na fázové složení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

Před hodnocením výsledků pigmentově-aplikačních vlastností pigmentů, byly připravené práškové materiály podrobeny rentgenové difrakční analýze (*Tabulka 28*). V případě použití mineralizátorů $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ a LiF byly systémy jednofázové v celém rozsahu použitých kalcinačních teplot. Stejně jako v případě pigmentů připravených bez mineralizačních přísad, tato fáze odpovídá tetragonálnímu SnO_2 . Při použití mineralizátoru Li_2CO_3 se vyskytuje v systému minoritní sekundární fáze – orthorhombický LiCoPO_4 . Samotný LiCoPO_4 má modrofialovou až fialovou barvu a tudíž je možné předpokládat, že přítomnost této sloučeniny může ovlivňovat barevnost finálních práškových materiálů. Ovlivnění barevných vlastností je možné též očekávat u práškových směsí připravených v přítomnosti mineralizátoru $\text{MgO-MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:1), neboť detekovaná sekundární fáze, kubický Co_2SnO_4 je významným modrozeleným pigmentem. Přítomnost Co_2SnO_4 byla detekována při všech kalcinačních teplotách. Je-li použit jako mineralizátor $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ objevuje se jako sekundární fáze

monoklinický $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ten je na difraktogramech zaznamenán pouze v pigmentech připravených kalcinací v rozmezí teplot 1200 – 1400 °C, protože bílý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ je teplotně stabilní pouze do 1430 °C [136]. U všech připravených pigmentů s mineralizátory však výrazně dominovala přítomnost fáze SnO_2 .

Tabulka 28: Vliv mineralizátorů na fázové složení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

Mineralizátor	Detekované fáze	Krystalová struktura
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	SnO_2	tetragonální
Li_2CO_3	SnO_2 LiCoPO_4	tetragonální orthorhombická
LiF	SnO_2	tetragonální
$\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SnO_2 Co_2SnO_4	tetragonální kubická
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SnO_2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	tetragonální monoklinická

3.4.2 Vliv mineralizátorů na kvalitu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ aplikací do organického pojiva

Výsledky barevnosti u pigmentů připravených s využitím mineralizátorů $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 a LiF jsou uvedeny v *Tabulce 29*. Při využití $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ jako mineralizátoru má jasová složka L^* kolísavý trend. Zároveň ze všech mineralizátorů poskytuje nejtmaší odstíny v této aplikaci. Červená složka a^* mírně vzrůstá do teploty 1300 °C, ale její podíl je vůči podílu modré složky $-b^*$ nízký. Výsledná barva pigmentů v této aplikaci je modrá, což je také zřejmé z hodnot H° . Je-li jako mineralizátor použit Li_2CO_3 , má změna hodnot složky L^* kolísavý charakter stejně jako $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Z hodnot H° je patrné, že přidávkem Li_2CO_3 byly získány modrofialové až fialové odstíny ($H^\circ = 280 - 310$). Modrofialové zbarvení může být způsobeno přítomností sekundární fáze, fialového LiCoPO_4 . Jako nejsytější, lze vyhodnotit pigment připravený při teplotě syntézy 1200 °C ($S = 31,8$). Tento pigment poskytuje modrofialové odstíny a má nejvyšší příspěvek červené složky ($a^* = 10,6$). O to pozitivnější je, že těchto výsledků je dosaženo při nejnižší teplotě syntézy. S využitím mineralizační přísady LiF nejsou s výjimkou pigmentu připraveného při 1200 °C ($S = 23,6$) získány příliš syté odstíny.

To má za následek především pozvolný pokles obou barevných složek. I přesto mají pigmenty v aplikaci do organického pojiva modrofialové zbarvení, přičemž příspěvek modré složky převažuje.

Tabulka 29: Vliv vybraného mineralizátoru na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému

Mineralizátor	T [°C]	L*	a*	b*	S	H°
Na₂B₄O₇.10 H₂O	1200	48,7	2,2	-27,5	27,6	274,6
	1250	47,2	4,9	-31,6	32,0	278,8
	1300	50,3	5,5	-30,7	31,2	280,2
	1350	48,4	4,4	-26,4	26,8	279,4
	1400	48,0	2,7	-16,8	17,0	279,0
	1450	47,8	4,2	-20,1	20,6	281,7
Li₂CO₃	1200	56,5	10,6	-30,0	31,8	289,5
	1250	52,8	3,1	-17,4	17,7	280,1
	1300	61,0	9,6	-11,7	15,1	309,4
	1350	60,4	8,9	-10,5	13,8	310,2
	1400	56,3	5,6	-10,2	11,7	298,5
	1450	54,8	9,6	-13,1	16,2	306,2
LiF	1200	55,2	7,1	-22,5	23,6	287,6
	1250	54,6	5,8	-18,6	19,5	287,2
	1300	53,4	4,1	-12,1	12,8	288,7
	1350	51,6	4,5	-14,8	15,5	286,7
	1400	52,8	2,4	-11,5	11,7	281,9
	1450	52,0	2,8	-11,2	11,6	284,1

Zcela odlišně se v aplikaci do organického pojivového systému projevuje MgO-MgCl₂.6H₂O mineralizátor (Tabulka 30). Zde se si je možné všimnout, že hodnoty souřadnice a^* mají zápornou hodnotu, tudíž se zde místo červené složky projevuje složka zelená. Příspěvek zelené složky klesá s rostoucí teplotou kalcinace. Podíl modrého odstínu kolísá v rozpětí hodnot $b = -18,5 - -21,5$; výjimku však tvoří pigment kalcinovaný při teplotě 1400 °C, u kterého došlo k významné ztrátě modrého odstínu, a to až na hodnotu $b = -10$. Nejsytější barevný odstín poskytuje pigment kalcinovaný při teplotě 1250 °C, jehož finální zbarvení v aplikaci je modrozelené. Modrozelené zbarvení způsobuje přítomnost sekundární fáze – Co₂SnO₄, který je známým modrozeleným pigmentem.

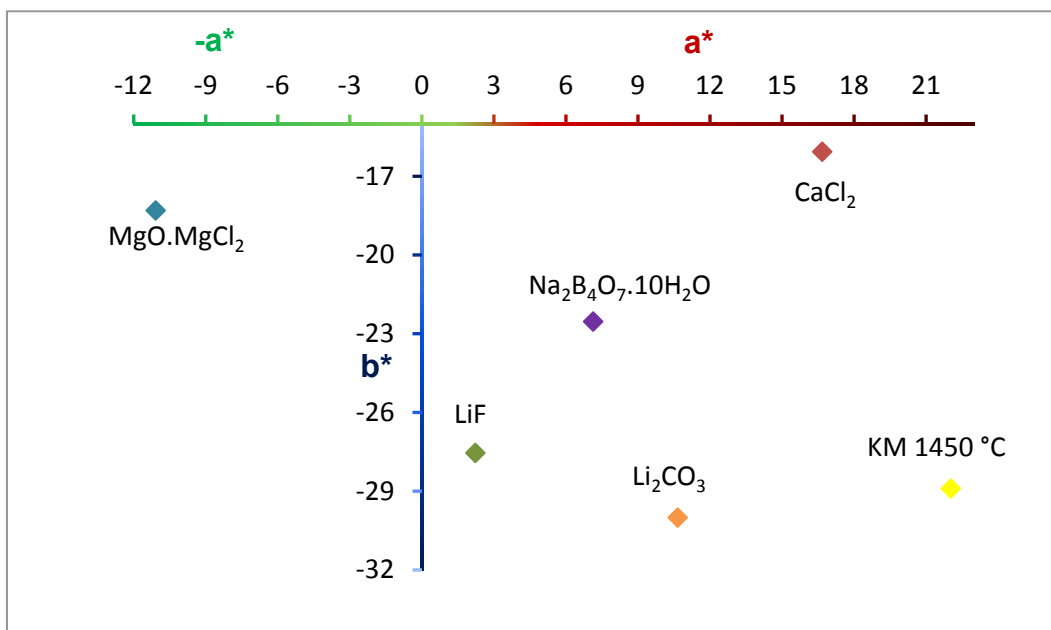
Je-li jako mineralizátor použit CaCl₂.2H₂O jsou získány nejsvětlejší barevné odstíny (Tabulka 30). Jasová složka L^* klesá s rostoucí teplotou až do teploty 1400 °C. Právě v rozmezí teplot 1200 – 1400 °C byla XRD analýzou potvrzena přítomnost druhé fáze – bílého Ca₃(PO₄)₂, který pravděpodobně pigmenty zesvětluje. Tento fakt potvrzuje i hodnota jasové složky L^* , jež u jednofázového pigmentu syntetizovaného při 1450 °C mírně klesne. Nejsytějšího odstínu je dosaženo při teplotě kalcinace 1200 °C ($S = 23,2$), kdy je zároveň téměř vyrovnán podíl červené

($a^* = 16,7$) a modré složky ($b^* = -16,1$). U zbývajících pigmentů je příspěvek červené složky převažující nad příspěvkem složky modré a výsledné odstíny jsou fialové až fialovočervené. Vzhledem k vysokému podílu jasové složky L^* a nízké sytosti jsou však tyto odstíny světlé a lehce našedivělé.

Tabulka 30: Vliv $MgO-MgCl_2$ a $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ na barevné vlastnosti $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Tb_{0,008}O_2$ pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému

Mineralizátor	T [°C]	L^*	a^*	b^*	S	H°
MgO-MgCl₂	1200	60,1	-11,1	-18,3	21,3	239,2
	1250	58,2	-11,0	-21,5	24,2	242,9
	1300	55,7	-8,6	-19,7	21,5	246,5
	1350	53,1	-8,3	-20,5	22,1	248,0
	1400	51,9	-6,9	-10,0	12,1	235,6
	1450	48,2	-6,6	-20,4	21,5	252,2
CaCl₂·2H₂O	1200	61,3	16,7	-16,1	23,2	316,1
	1250	60,6	10,9	-6,9	12,9	327,5
	1300	59,9	9,6	-6,5	11,6	325,7
	1350	59,8	11,6	-7,4	13,8	327,5
	1400	60,6	11,5	-5,0	12,5	336,5
	1450	55,8	14,4	-10,5	17,9	323,8

Z výše popsaných výsledků je zřejmé, že z hlediska barevnosti se nejpozitivněji projevují mineralizátory $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, Li_2CO_3 a LiF. Poskytují syté odstíny s požadovaným modrofialovým až fialovým zbarvením. Zároveň je získání požadovaných barevných parametrů pigmentů dosaženo při výrazně nižší kalcinační teplotě 1200 °C. Pouze při použití $MgO-MgCl_2$ je nutné zvolit teplotu kalcinace reakční směsi 1250 °C.



Obr. 39: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených s využitím mineralizátorů, syntetizovaných při teplotě 1200 °C

3.4.3 Vliv mineralizátorů na kvalitu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ aplikací do keramické glazury

V případě aplikace do keramické glazury nedochází výrazným změnám v barevnosti, jak je tomu u aplikace do organického pojiva, neboť všechny mineralizační přísady ovlivňují barevnost téměř totožně (*Tabulka 31*). Při teplotě 1200 °C $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ poskytuje nejlepší výsledky ze všech mineralizátorů. Tento mineralizátor způsobuje vznik nejtmašího odstínu ($L^* = 50,5$) s nejvyšší sytostí ($S = 28,3$). I když je nejvyšší příspěvek červené složky ($a^* = 8,4$) obdržen u pigmentu syntetizovaného při teplotě kalcinace 1400 °C, je tento příspěvek téměř zanedbatelný a bylo by pro jeho získání nutné zvýšit teplotu o 200 °C, což není ekonomicky výhodné. V případě použití Li_2CO_3 jako mineralizátoru jsou výsledky obdobné jako u $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Jasová složka L^* má kolísavý trend a nejsytějších odstínů a nejvyššího příspěvku červené složky je dosaženo při teplotách 1200 a 1400 °C. Stejně jako v předchozím případě je z ekonomického a energetického hlediska vhodnější syntetizovat pigmenty při teplotě 1200 °C. Výsledné odstíny se pohybují v úzkém rozmezí ($H^\circ = 283,5 - 287,1$) a lze je popsat jako modré až modrofialové. Nejmenší vliv na výsledné vybarvení pigmentu způsobuje mineralizátor LiF. Příspěvek červené složky se pohybuje ve velmi úzkém rozmezí ($a^* = 6,9 - 7,7$) stejně jako hodnoty H° ($H^\circ = 285,6 - 286,6$). Příspěvek modré složky je dominantní a tak získané práškové materiály mají modré až lehce modrofialové zabarvení.

Tabulka 31: Vliv vybraného mineralizátoru na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do keramické glazury

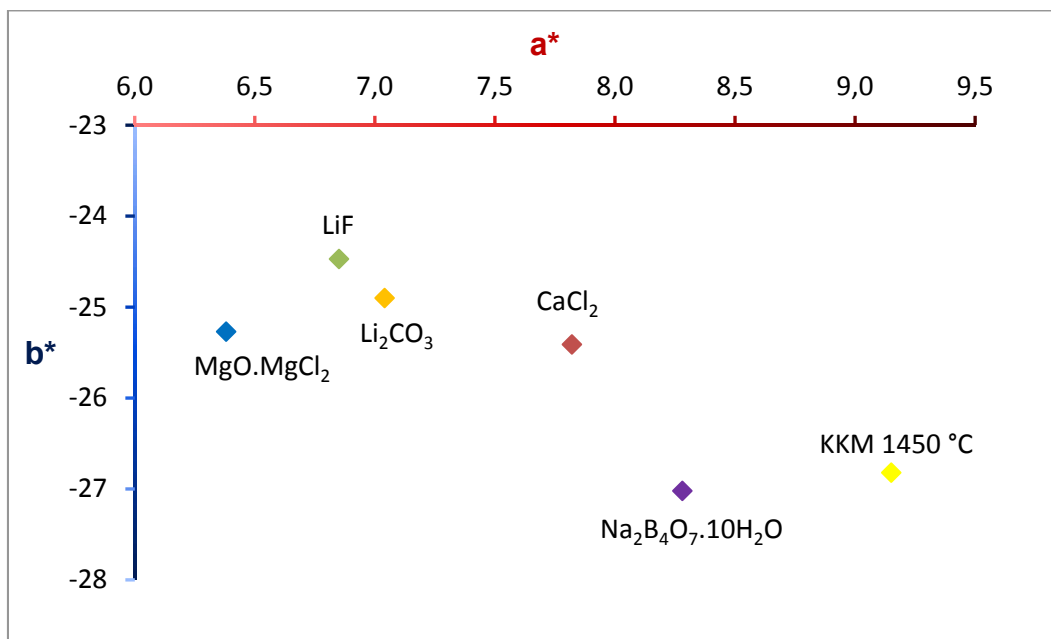
Mineralizátor	T [°C]	L*	a*	b*	S	H°	d ₅₀ [μm]	span
Na₂B₄O₇.10 H₂O	1200	50,5	8,3	-27,0	28,3	287,0	1,5	4,5
	1250	55,9	7,0	-25,7	26,6	285,2	1,7	2,6
	1300	57,6	6,4	-25,2	26,0	284,2	1,3	2,2
	1350	55,0	7,0	-25,9	26,8	285,1	2,7	3,5
	1400	48,0	8,4	-26,6	27,9	287,6	1,4	2,4
	1450	54,4	7,2	-26,1	27,1	285,4	1,3	2,5
Li₂CO₃	1200	53,8	7,0	-24,9	25,9	285,8	1,7	3,6
	1250	53,1	6,0	-22,8	23,6	284,8	1,8	2,4
	1300	54,2	5,9	-22,5	23,2	284,7	3,4	2,8
	1350	52,5	5,2	-21,8	22,4	283,5	2,7	4,5
	1400	48,4	7,6	-24,6	25,8	287,1	2,7	4,5
	1450	50,0	6,4	-23,0	23,9	285,4	1,4	2,6
LiF	1200	53,6	6,9	-24,5	25,4	285,6	1,6	2,9
	1250	52,5	7,7	-25,7	26,8	286,6	1,7	2,8
	1300	54,4	7,0	-24,9	25,9	285,7	2,5	2,8
	1350	53,9	7,4	-25,5	26,5	286,2	1,3	2,2
	1400	50,9	7,6	-25,8	26,9	286,4	1,3	2,2
	1450	51,3	7,7	-25,8	27,0	286,6	1,4	2,4

Naopak jako nejméně efektivní se jeví směs MgO-MgCl₂, neboť příspěvek žádaného červeného odstínu s ohledem na posunutí barevnosti do fialové oblasti je minimální, a to zejména při nejnižších teplotách syntézy. Tento fakt je zřejmý z nižších hodnot úhlu barvy ($H^\circ = 283,3 - 286,8$) a finální zbarvení pigmentů je tak posunuto více do modré oblasti. Na tento fakt má zřejmě částečně vliv i přítomnost sekundárního Co₂SnO₄. Zároveň z vybraných mineralizátorů poskytuje tento pigment nejvyšší hodnoty jasové složky L^* a tudíž jsou získány nejsvětější odstíny. Je-li jako mineralizátor použit CaCl₂.2H₂O je příspěvek modré složky téměř neměnný. Hodnota jasové složky kolísá v rozsahu hodnot 49-55,5 a nejvyšších sytostí zároveň nejvyššího příspěvku červené složky ve výsledném vybarvení je dosaženo při nejvyšších teplotách syntéz (1400 –1450 ° C). Vzhledem k tomuto faktu, lze z komplexního hlediska vyhodnotit jako nejvhodnější pro přípravu kasiteritového pigmentu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ použití mineralizátoru CaCl₂.2H₂O a teplotu kalcinace 1200 °C.

Tabulka 32: Vliv $MgO-MgCl_2$ a $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ na barevné vlastnosti a velikost částic $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Tb_{0,008}O_2$ pigmentů aplikovaných do keramické glazury

Mineralizátor	T [°C]	L*	a*	b*	S	H°	d_{50} [μm]	span
MgO-MgCl₂	1200	56,9	6,4	-25,3	26,0	284,2	1,1	4,2
	1250	62,4	5,5	-23,3	23,9	283,3	1,5	2,0
	1300	57,3	6,5	-24,7	25,6	284,8	1,4	2,1
	1350	55,3	6,4	-24,4	25,2	284,8	1,6	2,5
	1400	51,7	7,8	-26,1	27,2	286,8	1,6	2,6
	1450	53,6	6,8	-25,1	26,0	285,1	1,9	3,6
CaCl₂·2H₂O	1200	51,3	7,8	-25,4	26,6	287,1	2,1	2,3
	1250	55,4	7,2	-25,5	26,5	285,7	1,1	2,0
	1300	55,6	7,1	-25,1	26,1	285,7	1,2	2,5
	1350	54,2	7,5	-25,8	26,9	286,1	1,3	2,7
	1400	49,3	8,3	-25,8	27,1	287,9	1,1	2,3
	1450	51,2	8,0	-26,1	27,3	287,1	1,2	2,1

Střední velikost připravených pigmentových částic s mineralizátory se pohybovala v rozmezí 1,1 – 3,4 μm. Nebyla prokázána závislost střední velikosti částic na teplotě (Tabulka 31, Tabulka 32). Nejnižší hodnoty d_{50} poskytovaly mineralizátory $MgO-MgCl_2 \cdot 6H_2O$ a $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. V porovnání s pigmenty, které byly připraveny bez využití mineralizátorů, jsou získány pigmenty s nižšími hodnotami střední velikosti částic a také s jejich užší distribucí. Většina pigmentů je vhodná pro aplikaci do organického pojivového systému. Pro uvažované použití do keramických glazur jsou rovněž všechny připravené pigmenty s mineralizátory vhodné.



Obr. 41: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených s využitím mineralizátorů, syntetizovaných při teplotě 1200 °C

3.4.4 Vliv mineralizátorů na fázové složení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

Difraktogramy téměř všech vzorků $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ byly vícefázové (Tabulka 33). Linie monoklinického MnPO_4 byly detekovány vedle linií SnO_2 ve všech XRD záznamech pigmentů připravených v přítomnosti $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ v reakční směsi. Mineralizátory obsahující Li^+ ionty způsobily vznik sekundární fáze orthorhombického LiCoPO_4 . Dvě vedlejší krystalické fáze byly přítomny v případě použití $\text{MgO-MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a to kubický Co_2SnO_4 a monoklinický $\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_8)$. Jedinou výjimku z hlediska počtu fází tvoří pigmenty připravené v prostředí mineralizátoru $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, které byly kalcinovány nad teplotu 1300 °C. Pouze tyto pigmenty byly jednofázové. Při teplotách 1200 a 1250 °C byla navíc detekována přítomnost rhombohedrálního $\text{CaSn}_4(\text{PO}_4)_6$. Hlavní krystalická fáze odpovídala u všech připravených pigmentů tetragonální struktuře SnO_2 s $\text{P4}_2/\text{mnm}$ symetrií. Přítomnost sekundárních, případně terciárních fází ovlivnila také barevné vlastnosti a distribuci velikosti částic.

Tabulka 33: Vliv mineralizátorů na fázové složení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů

Mineralizátor / T_{calc}	Detekované fáze	Krystalová struktura
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ / 1200-1400 °C	SnO_2 MnPO_4	tetragonální monoklinická
Li_2CO_3 / 1200-1400 °C	SnO_2 LiCoPO_4	tetragonální orthorhombická
LiF / 1200-1400 °C	SnO_2 LiCoPO_4	tetragonální orthorhombická
MgO-MgCl_2 / 1200-1400 °C	SnO_2 Co_2SnO_4 $\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_8)$	tetragonální kubická monoklinická
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 1200-1250 °C	SnO_2 $\text{CaSn}_4(\text{PO}_4)_6$	tetragonální rhombohedrální
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 1300-1400 °C	SnO_2	tetragonální

3.4.5 Vliv mineralizátorů na kvalitu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ aplikací do organického pojiva

Barevné souřadnice pigmentů syntetizovaných s využitím mineralizátorů LiF , Li_2CO_3 a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ jsou uvedeny v *Tabulce 34*. Mineralizátor $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ způsobuje vznik sytých modrofialových odstínů při kalcinačních teplotách 1200 a 1250 °C a modrošedé odstíny při vyšších teplotách syntézy. Také při teplotách vyšších než 1250 °C dochází k poklesu sytosti pigmentů. Přídavkem Li_2CO_3 byly získány modrofialové až fialové odstíny ($H^\circ = 280 - 310$). Nejsytější pigment ($S = 31,8$) byl získán při teplotě kalcinace 1200 °C. Připravený pigment měl modrofialovou barvu a fialové zbarvení se objevuje zejména při teplotách nad 1300 °C, kdy výrazněji klesá příspěvek modré složky $-b^*$ než složky červené $+a^*$ a čímž zároveň klesá sytost pigmentu a vznikají odstíny mírně našedlé. Při použití LiF jako mineralizační přísady, jsou získány modré odstíny ($H^\circ = 274,6 - 281,7$), které vykazovaly vyšší sytost při nižších teplotách kalcinace (1200 – 1300 °C). Na nárůstu sytosti má značný podíl vyšší hodnota barevné souřadnice $-b^*$ a jen nepatrně se zde projevuje i příspěvek červené složky $+a^*$. Jasová složka L^* od teploty syntézy 1300 °C klesá, pigmenty se tedy jeví tmavší.

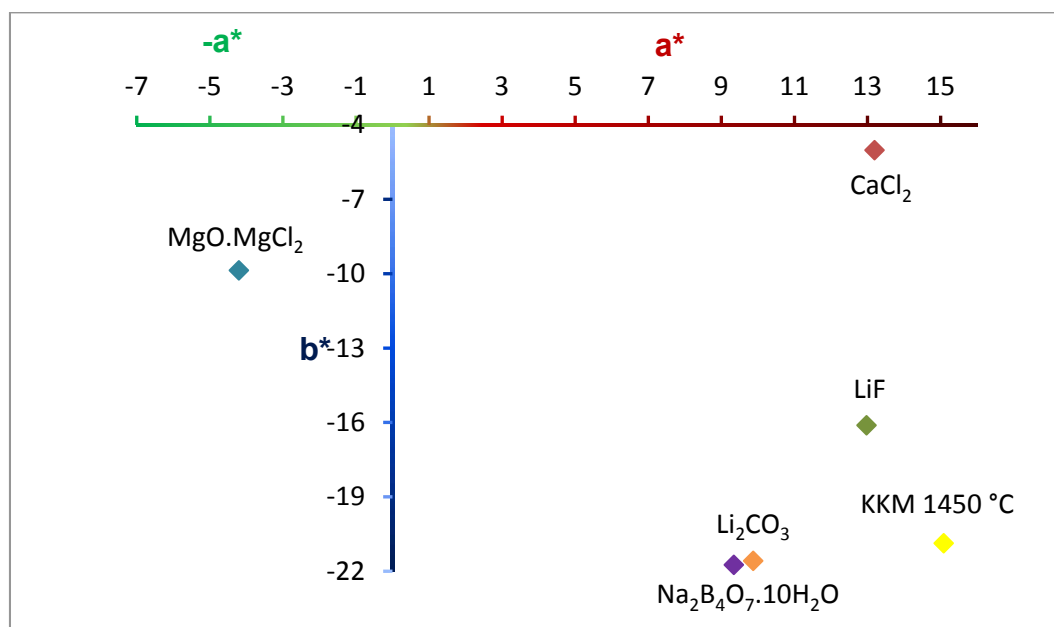
Tabulka 34: Vliv vybraného mineralizátoru na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému

Mineralizátor	T [°C]	L*	a*	b*	S	H°
Na₂B₄O₇.10 H₂O	1200	55,2	7,1	-22,5	23,6	287,6
	1250	54,6	5,8	-18,6	19,5	287,2
	1300	53,4	4,1	-12,1	12,8	288,7
	1350	51,6	4,5	-14,8	15,5	286,7
	1400	52,8	2,4	-11,5	11,7	281,9
	1450	52,0	2,8	-11,2	11,6	284,1
Li₂CO₃	1200	56,5	10,7	-30,0	31,8	289,5
	1250	52,8	3,1	-17,4	17,7	280,1
	1300	61,0	9,6	-11,9	15,1	309,4
	1350	60,4	8,9	-10,5	13,8	310,2
	1400	56,3	5,6	-10,2	11,7	298,5
	1450	54,8	9,6	-13,1	16,2	306,2
LiF	1200	48,7	2,2	-27,5	27,6	274,6
	1250	47,2	4,9	-31,6	32,0	278,8
	1300	50,3	5,5	-30,7	31,2	280,2
	1350	48,4	4,4	-26,4	26,8	279,4
	1400	48,0	2,7	-16,8	17,0	279,0
	1450	47,8	4,2	-20,1	20,6	281,7

Výrazně odlišných barevných odstínů bylo dosaženo při využití mineralizátorů MgO-MgCl₂.6H₂O a CaCl₂.2H₂O (Tabulka 35). MgO-MgCl₂.6H₂O poskytuje v aplikaci do organického pojiva modrozelené odstíny ($H^\circ = 235,6 - 252,1$). Příspěvek zeleného odstínu $-a^*$ však s rostoucí teplotou klesá. S výjimkou pigmentu syntetizovaného při teplotě 1400 °C, který vykazuje nízké hodnoty obou barevných souřadnic, lze obecně konstatovat, že s rostoucí teplotou kalcinace se výsledná barva pigmentu posouvá více do modré oblasti. S nárůstem teploty syntézy dochází rovněž k pozvolnému poklesu jasové složky pigmentů. V případě CaCl₂.2H₂O jako mineralizátoru, byly získány fialové až červenofialové odstíny ($H^\circ = 316,1 - 336,5$). S rostoucí teplotou syntézy docházelo k poklesu modré složky až do teploty 1400 °C. Barva pigmentů se v tomto případě posouvala až do červenofialové oblasti. Nicméně pokles hodnoty barevné souřadnice $-b^*$ zapříčinil výraznou ztrátu sytosti pigmentu. Proto za barevně nejzajímavější lze označit pigment připravený při teplotě syntézy 1200 °C, který se vyznačuje fialovým odstínem s rovnoměrným zastoupením červené i modré složky a rovněž disponuje nejvyšší sytostí ($S = 23,2$).

Tabulka 35: Vliv $MgO-MgCl_2$ a $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ na barevné vlastnosti a $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Mn_{0,008}O_2$ pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému

Mineralizátor	T [°C]	L*	a*	b*	S	H°
MgO-MgCl₂	1200	60,1	-11,1	-18,3	21,3	239,2
	1250	58,2	-11,0	-21,5	24,2	242,9
	1300	55,7	-8,6	-19,7	21,5	246,5
	1350	53,1	-8,3	-20,5	22,1	248,0
	1400	51,9	-6,9	-10,0	12,1	235,6
	1450	48,2	-6,6	-20,4	21,5	252,2
CaCl₂·2H₂O	1200	61,3	16,7	-16,1	23,2	316,1
	1250	60,6	10,9	-6,9	12,9	327,5
	1300	59,9	9,6	-6,5	11,6	325,7
	1350	59,8	11,6	-7,4	13,8	327,5
	1400	60,6	11,5	-5,0	12,5	336,5
	1450	55,8	14,4	-10,5	17,9	323,8



Obr. 43 Porovnání barevných vlastností $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Mn_{0,008}O_2$ pigmentů připravených s využitím mineralizátorů, syntetizovaných při teplotě 1200 °C

3.4.6 Vliv mineralizátorů na kvalitu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ aplikací do keramické glazury

Stejně jako u $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů se vliv mineralizátorů na barevnost projevuje zejména v aplikaci do organického pojiva. Po aplikaci do keramické glazury byly rozdíly v barevnosti minimální (*Tabulka 36*). V případě použití $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, klesá jasová složka L^* s rostoucí teplotou syntézy. Nejsytějších odstínů a nejvyššího příspěvku červené složky je dosaženo u pigmentů syntetizovaných v rozmezí 1350 – 1400 °C. O minimálních rozdílech v barevnosti se lze přesvědčit z hodnot H° , které se nacházely ve velmi úzkém rozmezí ($H^\circ = 286,2 - 286,9$). Je-li jako mineralizační přísada použit Li_2CO_3 či LiF , zvyšuje se s rostoucí teplotou syntézy nepatrně sytost a příspěvek červené i modré složky ve výsledném vybarvení. Tento trend však není za použití mineralizátorů žádoucí, neboť jsou použity za účelem získání žádoucího modrofialového – fialového zbarvení při nižších teplotách kalcinace. V těchto případech se příznivě neprojevila přítomnost sekundární fáze – fialového LiCoPO_4 .

Tabulka 36: Vliv vybraného mineralizátoru na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do keramické glazury

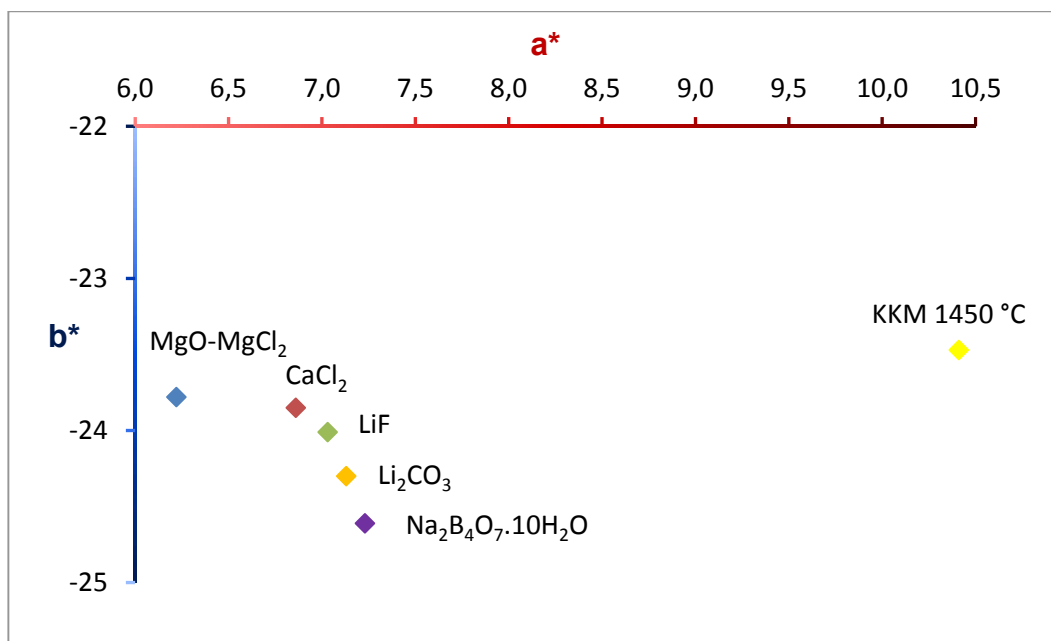
Mineralizátor	T [°C]	L^*	a^*	b^*	S	H°	d_{50} [μm]	span
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	1200	50,0	7,1	-24,3	25,3	286,4	4,2	4,0
	1250	50,6	7,1	-25,6	26,7	286,3	3,9	4,1
	1300	49,8	7,6	-25,6	26,7	286,5	2,1	3,3
	1350	48,3	8,0	-26,1	27,3	286,9	2,8	3,3
	1400	49,0	7,8	-26,1	27,2	286,6	2,2	2,6
	1450	48,6	7,3	-25,3	26,4	286,2	3,6	6,1
Li_2CO_3	1200	51,7	7,2	-24,6	25,7	286,4	1,6	2,2
	1250	48,6	7,8	-24,9	26,1	287,4	1,6	2,5
	1300	50,1	7,7	-24,9	26,1	287,2	1,7	3,3
	1350	47,6	8,5	-26,0	27,3	288,1	1,9	4,0
	1400	46,8	8,6	-26,2	27,6	288,1	1,8	4,0
	1450	45,9	9,0	-26,8	28,3	288,6	2,1	3,1
LiF	1200	55,2	6,2	-23,8	24,6	284,7	1,7	2,5
	1250	51,2	7,2	-24,7	25,7	286,3	1,8	2,7
	1300	50,5	7,0	-24,0	24,9	286,2	1,8	2,9
	1350	51,2	6,8	-24,0	24,9	285,9	1,8	2,5
	1400	46,9	8,1	-25,6	26,8	287,6	1,8	3,6
	1450	47,0	8,1	-25,7	27,0	287,6	2,1	6,7

Nejméně vhodnou mineralizační přísadou pro přípravu keramického pigmentu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ je $\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Tabulka 37*). V případě jeho použití, jsou získány nejsvětější odstíny a příspěvek červené složky je ze všech vybraných mineralizátorů

nejmenší ($a^* = 6,2 - 7,1$). Příspěvek červené i modré složky je téměř konstantní, nejvyšší sytosti je dosaženo u pigmentu syntetizovaného při teplotě 1250 °C. Výsledné barevné odstíny jsou modré až modrofialové. V žádném vzorku se neprojevuje přítomnost sekundární fáze Co_2SnO_4 , jak tomu bylo v případě aplikace do organického pojiva, neboť výsledné vybarvení aplikací neobsahuje příspěvek zelené složky. Je-li použit jako mineralizátor $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, příspěvek červené složky, modré složky a sytosti se zvyšuje s rostoucí teplotou až do teploty 1300 °C. Avšak z hodnot H° je ale zřejmé, že nedochází k výrazným změnám ve finální barvě pigmentu ($H^\circ = 285,4 - 286,9$).

Tabulka 37: *Vliv MgO-MgCl_2 a $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na barevné vlastnosti a velikost částic $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných do keramické glazury*

Mineralizátor	T [°C]	L*	a*	b*	S	H°	d ₅₀ [µm]	span
MgO-MgCl₂	1200	55,2	6,2	-23,8	24,6	284,7	2,1	7,2
	1250	51,2	7,2	-24,7	25,7	286,3	2,1	5,1
	1300	50,5	7,0	-24,0	24,9	286,2	2,4	2,6
	1350	51,2	6,8	-24,0	24,9	285,9	2,9	6,6
	1400	51,1	7,1	-24,5	25,5	286,1	2,1	2,8
	1450	51,9	6,8	-24,4	25,3	285,6	2,1	2,8
CaCl₂·2H₂O	1200	50,7	6,9	-23,9	24,8	286,1	1,9	9,5
	1250	48,5	6,8	-23,2	24,1	286,4	1,8	4,1
	1300	47,7	7,6	-24,8	26,0	286,9	2,6	2,9
	1350	47,8	6,7	-22,7	23,7	286,4	1,8	3,4
	1400	47,9	6,8	-22,9	23,9	286,6	2,0	3,6
	1450	50,2	6,3	-22,9	23,7	285,4	2,0	4,1



Obr. 45: Porovnání barevných vlastností $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených s využitím mineralizátorů, syntetizovaných při teplotě 1200 °C

Střední velikost částic d_{50} připravených pigmentů se pohybovala v rozpětí velikostí 1,6 – 4,2 μm (Tabulka 36 a Tabulka 37). Z hlediska hodnot d_{50} a z parametru *span* lze usoudit, že všechny připravené pigmenty s mineralizátory je možné bezproblémově aplikovat do keramické glazury. Nejužší distribuci velikosti částic poskytují pigmenty s mineralizační přísadou LiF. Pro aplikaci do organického pojivového systému má většina připravených práškových materiálů vhodnou střední velikost částic, ale ve srovnání s obdobně připravenými $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmenty mají širší distribuci velikosti částic. V porovnání s předchozím výzkumem, kde byly pigmenty připravovány klasickou keramickou metodou bez využití mineralizátorů, je možné konstatovat, že z hlediska distribuce velikosti částic se mineralizátory projeví příznivě. Došlo ke zmenšení střední velikosti částic a zúžení její distribuce za současného získání barevně podobných odstínů při nižších teplotách syntézy.

4 ZÁVĚR

Předložená disertační práce se zabývá syntézou a popisem pigmentově-aplikačních vlastností kasiteritových pigmentů. Nejprve byl zkoumán vliv rostoucího množství iontů kobaltu a teploty syntézy na barevné vlastnosti pigmentů obecného vzorce $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$. Množství iontu kobaltu bylo zvoleno jako $x = 0,01 - 0,06$ a $0,08$ a $0,1$. Syntéza výchozích surovin probíhala při teplotách $1200, 1300, 1400$ a 1500 °C s řízenou rychlostí ohřevu 10 °C za minutu a výdrž 3 hodiny na finální teplotě. Způsob přípravy pigmentů byla zvolena klasická keramická metoda. Syntetizované pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému a do transparentní bezolovnaté glazury v množství 10 hm. % pigmentu. Z použitých koncentrací chromoforu – kobaltnatých iontů, se ukázala jako nejvhodnější pro aplikace do keramické glazury koncentrace odpovídající $x = 0,08$. Při této koncentraci chromoforu je výsledný barevný odstín pigmentu posunut nejvíce do modrofialové oblasti ($H^\circ = 290,5$). Aplikací do organického pojivového systému byly získány šedofialové až fialové barevné odstíny ($H^\circ = 290,2 - 305,2$). Fialové odstíny byly získány zejména při koncentracích chromoforu $x \geq 0,05$. Z použitých teplot syntézy se jako vhodný ukázal rozsah teplot $1300 - 1500$ °C. Pigmenty byly rovněž podrobeny rentgenové difrakční analýze. U všech pigmentů, syntetizovaných při teplotách nad 1300 °C se jednalo o jednofázové systémy s krystalickou fází odpovídající tetragonálnímu oxidu cíničitému. Z hlediska velikosti částic byl prokázán vliv rostoucí teploty syntézy na zvyšující se hodnoty d_{50} . Celkový rozsah středních velikostí částic d_{50} se pohyboval v rozmezí $2 - 14$ μm .

V roli druhotných chromoforových složek v pigmentech $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Zr}_{0,008}\text{O}_2$ vystupovaly příměsi oxidů lanthanoidů (ceru, praseodymu, terbia), resp. oxidů přechodných kovů (zirkonia, titanu, manganu) a oxidu křemíku. Na základě výsledků barevnosti $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ pigmentů, byl obsah příměsí iontu kobaltu zvolen jako $x = 0,08$ a druhotné příměsi byly zvoleny v molárním poměru $1:10$ k příměsí iontů kobaltu. Pigmenty byly opět připravovány klasickou keramickou metodou a syntetizovány při teplotách $1350, 1400, 1450$ a 1500 °C. Vliv použité příměsi a teploty syntézy byl zkoumán z pohledu ovlivnění, event. zlepšení barevných vlastností původních pigmentů. Z uvedených příměsí se nejlépe projevil příměsí iontů terbia, titanu a manganu. Aplikací do organického pojivového systému byly získány syté, převážně fialové odstíny. Barevně nejzajímavější se jeví pigment syntetizovaný při teplotě 1450 °C, kde jako příměsí bylo využito podvojného oxidu terbia. Připravený pigment vynikal nejvyšší sytostí ($S = 36,7$) a jeho výsledný barevný odstín byl výrazně posunut do fialové oblasti ($H^\circ = 307,3$). Aplikací do keramické glazury byly získány modrofialové až

fialové odstíny. Při teplotách syntézy 1450°C a 1500°C docházelo k výraznému tmavnutí připravených pigmentů, nárůstu podílu červené složky ve výsledné barvě pigmentů a také k nárůstu sytosti v porovnání s uvažovanými základními pigmenty. Naopak jako nejméně vhodnou příměsí se projevíly ionty $Ce^{3+/4+}$. Pigmenty s touto příměsí nejméně posilují červenou složku v konečné barvě pigmentu a v některých případech poskytují horší výsledky barevnosti, než v případě pigmentů základních. Střední velikost nově syntetizovaných pigmentů se pohybovala v rozmezí 6 - 14 μm , přičemž k nárůstu střední velikosti částic docházelo se vzrůstající teplotou syntézy. Rentgenová difrakční analýza detekovala jedinou krystalickou fázi, tetragonální strukturu oxidu cíničitého.

Práškové materiály o složení $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Z_{0,008}O_2$ (kde $Z = Tb, Ti, Mn$) byly podrobeny dalšímu výzkumu, který se týkal změny způsobu přípravy pro možné dosažení dalšího navýšení podílu červeného odstínu ve výsledném zbarvení pigmentu. K tomuto účelu byla zvolena metoda suché a mokré mechanické aktivace.

Nejprve byly připraveny pigmenty s příměsí iontů Ti^{4+} . Využití metody mechanické aktivace vedlo u těchto pigmentů po aplikaci vzorků do organického pojivového systému ke ztrátě sytosti odstínů při všech teplotách syntézy. Při porovnání s pigmenty o stejném složení připravených klasickou keramickou metodou lze konstatovat, že bylo dosaženo nižšího zastoupení obou barevných složek ($+a^*$, $-b^*$) a rovněž výrazně vyšších hodnot jasové složky L^* . V keramických glazurách byla situace velmi podobná. V porovnání s klasickou keramickou metodou byly získány méně syté odstíny s nižším podílem červené složky. Negativní změny barevných vlastností byly u metody suché mechanické aktivace způsobeny pravděpodobně přítomností sekundární fáze – kubického SnP_2O_7 , který byl prokázán při všech teplotách syntézy. Střední velikost částic nově připravených pigmentů se pohybovala v rozmezí 2 – 14 μm .

U pigmentů s příměsí iontů $Tb^{4+/3+}$ rovněž nebyl prokázán pozitivní vliv přechodu přípravy z klasické keramické metody na metodu mechanické aktivace. Při použití metody mechanické aktivace za sucha i za mokra byly aplikací do organického pojivového systému obdrženy šedé až šedofialové odstíny při všech teplotách syntézy. Šedé zbarvení pigmentů bylo pravděpodobně zapříčiněno nízkou sytostí barvy a přítomností sekundární fáze – kubického SnP_2O_7 , jenž prokázala rentgenová difrakční analýza v rozmezí kalcinačních teplot 1350 – 1450 °C. Aplikací do keramické glazury byly při teplotách syntézy 1400 – 1500 °C získány modrofialové pigmenty s nižší sytostí a výrazně nižším podílem červené barevné složky než u pigmentů připravených klasickou keramickou metodou. Rovněž byly pigmenty

připravené metodami mechanické aktivace světlejší. Střední velikost pigmentových částic nabývala hodnot v rozmezí 5 – 9 μm a měla rostoucí charakter se vzrůstající teplotou syntézy.

U pigmentů s příměsí iontů Mn^{4+} byla situace obdobná jako u předchozích příměsí. Ani u těchto pigmentů se příprava mechanickou aktivací neprojevila příznivě. Aplikací do organického pojivového systému i do keramické glazury byly získány při teplotě syntézy 1350 °C téměř totožné barevné odstíny jako u pigmentů připravených keramickou metodou. V aplikacích v organickém pojivu docházelo s rostoucí teplotou syntézy pigmentů k jejich šednutí. Sytost těchto pigmentů byla velmi nízká, způsobená především velmi nízkými hodnotami barevné souřadnice $+a^*$. Sloučeniny připravené mechanickou aktivací, aplikované v keramických glazurách nabízely modrofialové odstíny, které byly ovšem výrazně světlejší a méně syté než pigmenty připravené keramickou metodou. Rentgenová difrakční analýza prokázala přítomnost hlavní fáze – tetragonálního SnO_2 a v teplotním rozmezí 1350 – 1400 °C také přítomnost sekundární fáze, kubického SnP_2O_7 . Střední velikost pigmentových částic byla 4 – 8 μm . U všech uvedených příměsí došlo k zúžení distribuce velikosti částic.

Syntéza kasiteritových pigmentů probíhá nejefektivněji při vysokých teplotách kalcinace (1350 – 1600 °C) a proto jejich výroba může být energeticky a ekonomicky náročná. Za účelem snížení teploty syntézy a podpory reakce v tuhé fázi byly v rámci výzkumu do reakční směsi přidávány látky s mineralizačním účinkem, tzv. mineralizátory. Pigmenty typu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ byly připraveny klasickým keramickým způsobem. Při přípravě pigmentů bylo využito vybraných mineralizátorů ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\text{-MgO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (v poměru 1:1), LiF , Li_2CO_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) v množství 5 hm. %. Reakční směsi byly kalcinovány v elektrické peci při teplotách 1200 – 1450 °C po dobu 3 hodin. Po kalcinaci byly připravené pigmenty mlety ve vibračním mlýnu po dobu 30 sekund.

S využitím mineralizátorů byly klasickou keramickou metodou nejprve připraveny pigmenty typu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$. V porovnání s pigmenty připravenými bez mineralizátoru lze konstatovat, že přídavek mineralizační přísady více ($\text{MgCl}_2\text{-MgO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - modrozelené, event. červenofialové odstíny) či méně (Li_2CO_3 - modrofialové až fialové odstíny) ovlivnil barevnost pigmentu v organickém pojivovém systému. Z hlediska barevnosti lze kladně hodnotit zejména mineralizátory $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 a LiF . Poskytovaly syté odstíny s požadovaným modrofialovým až fialovým zbarvením. Zároveň bylo získání požadovaných barevných parametrů pigmentů dosaženo již při kalcinační teplotě 1200 °C. Pouze při použití MgO-MgCl_2 bylo nutné zvolit teplotu kalcinace reakční směsi 1250 °C.

Připravené pigmenty s mineralizátory byly rovněž aplikovány do keramické glazury. U jednotlivých mineralizačních přísad nedocházelo k tak výrazným změnám v barevnosti, jak je tomu u aplikace do organického pojiva. Při teplotě kalcinace 1200 °C poskytoval $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ nejlepší výsledky ze všech vybraných mineralizátorů. Tento mineralizátor způsoboval vznik nejtmaivšího odstínu s nejvyšší sytostí a s žádaným příspěvkem červené složky. Pozitivně se teplota kalcinace 1200 °C projevila u všech mineralizačních přísad. To lze hodnotit kladně především z ekonomického hlediska. Tyto pigmenty poskytovaly modrofialové odstíny, s vyšším podílem červené složky. Práškové materiály syntetizované s využitím mineralizačních přísad poskytují nižší střední velikosti částic, než pigmenty připravené bez jejich využití a rovněž dochází k zúžení distribuce velikosti pigmentových částic. Hodnoty středních velikostí částic se ve většině případů pohybovaly do 2 μm a lze konstatovat, že připravené pigmenty jsou vhodné jak pro aplikace do keramické glazury, tak pro aplikace do organického pojivového systému.

Klasickou keramickou metodou byly s využitím mineralizačních přísad připraveny pigmenty typu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$. Přídavek mineralizátoru výrazněji ovlivnil barevnost pigmentu zejména v organickém pojivovém systému. Pozitivně se při nejnižších teplotách syntézy projevily především mineralizátory $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ a Li_2CO_3 , které poskytovaly v aplikaci do organického pojivového systému fialové popř. levandulově fialové pigmenty. Naopak jako nejméně vhodný se v této aplikaci prokázal mineralizátor $\text{MgO-MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:1), neboť poskytuje modrošedé odstíny s nízkou sytostí. Pigmenty aplikované do keramické glazury, připravené s využitím $\text{MgO-MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ poskytovaly modrofialové odstíny s nejnižším podílem červené složky ve výsledné barvě pigmentu, naopak u pigmentů připravených s využitím $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, LiF a Li_2CO_3 byl příspěvek červené složky nejvyšší. Hodnoty středních velikostí částic připravených pigmentů nabývaly hodnot od 1 do 5 μm , avšak distribuce velikosti pigmentových částic byla vyšší než u $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů. Rentgenová difrakční analýza prokázala přítomnost hlavní fáze – tetragonálního SnO_2 a sekundárních, případně terciárních fází. Přítomnost těchto fází ovlivnila barevnost finálních aplikací a rovněž ovlivnila velikost pigmentových částic. Výjimku tvořily pigmenty s využitím mineralizátoru $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ syntetizované v teplotním rozmezí 1350 – 1450 °C, které prokázaly jedinou krystalickou fázi.

5 LITERATURA

- [1] FINLAY, Victoria. *The brilliant history of color in art*. 1. vyd. Los Angeles: The J. Paul Getty Museum, 2014. ISBN 9781606064290.
- [2] ŠOLC, Zdeněk a Miroslav TROJAN. *Speciální anorganické pigmenty*. 1 vyd. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1987.
- [3] BARNETT, J. R., S. MILLER a E. PEARCE. Colour and art: A brief history of pigments. *Optics & Laser Technology* [online]. 2006, **38**(4-6), 445-453 [cit. 2018-11-04]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030399205001076>. ISSN 00303992.
- [4] HAYDEN, B. a S. VILLENEUVE. American Antiquity. *American Antiquity* [online]. 2005, **70**(2), 384–388 [cit. 2017-12-12]. Dostupné z: <https://www.jstor.org/stable/pdf/40035710.pdf>. ISSN 00027316.
- [5] TROJAN, Miroslav, Petr KALENDA a Zdeněk ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů*. 1. vyd. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-85113-39-2.
- [6] KIPLIK, Dmitrij Iosifovič. *Technika malby*. 1. vyd. Praha: Orbis, 1952.
- [7] ŠIMŮNKOVÁ, Eva a Tatiana BAYEROVÁ. *Pigmenty*. 1. vyd. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek – Stop, 1999. ISBN 80-902668-1-9.
- [8] JAKSCH, H., W. SEIPEL, K. L. WEINER a A. EL GORESY. Egyptian blue - Cuprorivaite a window to ancient Egyptian technology. *Naturwissenschaften* [online]. Springer-Verlag, 1983, **70**(11), 525–535 [cit. 2017-12-13]. Dostupné z: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00376668.pdf>. ISSN 1432-1904.
- [9] PFAFF, Gerhard. *Inorganic pigments*. 1. vyd. Boston: Walter de Gruyter, 2017, ISBN 9783110484502.
- [10] AUER, G., P. WODITSCH, A. WESTERHAUS, J. KISCHKEWITZ, W. D. GRIEBLER a M. DE LIEDEKERKE. Pigments, Inorganic, 2. White Pigments. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag 2000, [cit. 2018-06-06]. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.n20_n01.pub2. ISBN 3527306730.
- [11] SLÁNSKÝ, Bohuslav. *Technika v malířské tvorbě: (malířský a restaurátorský materiál)*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1976.
- [12] SEIDEL, A. *Kirk-Othmer chemical technology and the environment*. Hoboken.: John Wiley, 2007. ISBN 978-0-470-10540-5.
- [13] The history of Bismuth Vanadates. *Nubiola* [online]. 2003 [cit. 2018-10-12]. Dostupné z: http://www.nubiola.net/bismuth_vanadate-history.asp.
- [14] *Classification and Chemical Description of the Complex Inorganic Pigments*. 4. vyd. Alexandria: Color Pigments Manufacturers Associations, 2013.

- [15] KONEČNÝ, Martin. Co je luminiscence? 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2008, ISBN 978-80-7043-728-5.
- [16] BECIDYAN, A. N. Luminescent pigments in security applications. *Color Research & Application* [online]. 1995, **20**(2), 124–130 [cit. 2018-06-07]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/col.5080200208>. ISSN 03612317.
- [17] ETZRODT, G. Pigments, Inorganic, Anticorrosive Pigments. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2000, [cit. 2018-06-08]. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.n20_n04. ISBN 3527306730.
- [18] STREITBERGER, H. J. a A. GOLDSCHMIDT. *BASF Handbook Basics of Coating Technology*. 3. vyd., Hannover: European Coatings, 2018. ISBN 978-3-86630-336-2.
- [19] GAEDCKE, H. Pigments, Inorganic, Transparent Pigments. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2000, [cit. 2018-06-08]. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.n20_n06. ISBN 3527306730.
- [20] SMITH, Hugh. *High performance pigments*. 2. vyd., Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN 978-3527314058.
- [21] MAILE, F., G. PFAFF a P. REYNDERS. Effect pigments-past, present and future. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2005, **54**(3), 150–163 [cit. 2018-06-07]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944005001608>. ISSN 03009440.
- [22] BENDIGANAVALE, A. K. a V. C. MALSHE. Infrared reflective inorganic pigments. *Recent Patents on Chemical Engineering* [online]. 2008, **1**(1), 67–79 [cit. 2018-06-11]. Dostupné z: <https://www.eurekaselect.com/92389/article/infrared-reflective-inorganic-pigments>. ISSN 1874-4788.
- [23] YANG, R., A. HAN, M. YE, X. CHEN a L. YUAN. Synthesis, characterization and thermal performance of Fe/N co-doped MgTiO₃ as a novel high near-infrared reflective pigment. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2017, **160**(1), 307–318 [cit. 2018-10-14]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024816304639>. ISSN 09270248.
- [24] IANOȘ, R., E. MUNTEAN, R. BĂBUȚĂ, R. LAZĂU, C. PĂCURARIU a C. BANDAS. Combustion synthesis of pink chromium-doped alumina with excellent near-infrared reflective properties. *Ceramics International* [online]. 2017, **43**(2), 2568–2572 [cit. 2018-10-14]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421632065X>. ISSN 02728842.
- [25] YANG, R., A. HAN, M. YE, X. CHEN a L. YUAN. The influence of Mn/N-codoping on the thermal performance of ZnAl₂O₄ as high near-infrared reflective inorganic pigment. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **696** (1), 1329–1341 [cit. 2018-10-14]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881634018X>. ISSN 09258388.

- [26] MEENAKSHI, P. a M. SELVARAJ. Bismuth titanate as an infrared reflective pigment for cool roof coating. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2018, **174**(1), 530–537 [cit. 2018-06-10]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024817305433>. ISSN 09270248.
- [27] SCHILDHAMMER, D., G. FUHRMANN, L. PETSCHNIG, N. WEINBERGER, H. SCHOTTENBERGER a H. HUPPERTZ. Synthesis and characterization of a new high NIR reflective ytterbium molybdenum oxide and related doped pigments. *Dyes and Pigments* [online]. 2017, **138** (1), 90–99 [cit. 2018-06-11]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720816307756>. ISSN 01437208.
- [28] EPPLER, Richard A. Colorants for Ceramics. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. Hoboken: John Wiley, 2000, [cit. 2017-12-15]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/0471238961.0315121505161612.a01.pub3>. ISBN: 9780471238966.
- [29] DZIUBAK, C. Colour modifiers of zirconium-vanadium pigments on a ZrO₂ basis. *Materials Science-Poland* [online]. 2012, **30**(4), 398–405 [cit. 2018-06-11]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.2478/s13536-012-0050-z>. ISSN 2083-1331.
- [30] WEYL, W. A. *Ceramic pigment*. USA. US2875086A. Uděleno 24. 02. 1959.
- [31] EPPLER, R. A. Zirconia-based colors for ceramic glazes. *American Ceramic Society Bulletin* [online]. 1977, **56**(2), 213–215 [cit. 2018-06-11]. Dostupné z: <https://inis.iaea.org/search/searchsinglerecord.aspx?recordsFor=SingleRecord&RN=9362489>. ISSN 0002-7812.
- [32] DONDI, M., G. CRUCIANI, G. GUARINI, F. MATTEUCCI a M. RAIMONDO. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments. *Ceramics International* [online]. 2006, **32**(4), 393–405 [cit. 2018-06-12]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884205000970?via%3Dihub>. ISSN 02728842.
- [33] OZEL, E. a S. TURAN. Production of coloured zircon pigments from zircon. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2007, **27**(2–3), 1751–1757 [cit. 2018-06-12]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/Production-of-coloured-zircon-pigments-from-zircon-Ozel-Turan/bb0d47ae4927b6951778613781bdfa978600dfec>. ISSN 09552219.
- [34] PANTIĆ, J., M. PREKAJSKI, M. DRAMIĆANIN, N. ABAZOVIĆ, N. VUKOVIĆ, A. KREMENOVIĆ a B. MATOVIĆ. Preparation and characterization of chrome doped sphene pigments prepared via precursor mechanochemical activation. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2013, **579**, 290–294 [cit. 2018-06-12]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813014448>. ISSN 09258388.
- [35] STOYANOVA LYUBENOVA, T., F. MATTEUCCI, A. COSTA, M. DONDI a J. CARDA. Ceramic pigments with sphene structure obtained by both spray- and freeze-drying techniques. *Powder Technology* [online]. 2009, **193**(1), 1–5 [cit. 2018-06-12]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591009000977>. ISSN 00325910.
- [36] CANDEIA, R. A., M. I. B. BERNARDI, E. LONGO, I. M. G. SANTOS a A. G. SOUZA. Synthesis and characterization of spinel pigment CaFe₂O₄ obtained by the polymeric

precursor method. *Materials Letters* [online]. 2004, **58**(5), 569–572 [cit. 2018-06-12]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X03005639>. ISSN 0167577X.

[37] CHAVARRIAGA, E. A., L. J. JARAMILLO a O. J. RESTREPO. Ceramic Pigments with Spinel Structure Obtained by Low Temperature Methods. [cit. 2018-06-12]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118371305.ch19>. ISBN 9781118371305.

[38] Kasiterit. In: *Czech fossils and minerals* [online]. Czech fossils and minerals, 2014 [cit. 2018-06-14]. Dostupné z: <http://www.czechfossilsandminerals.com/minerals/cassiterite>.

[39] CAIRNCROSS, B. *Field guide to rocks & minerals of Southern Africa*. Cape Town: Struik, 2004. ISBN 1868729850.

[40] VELEBIL, Dalibor. Kasiterit. In: *Velebil.net* [online]. Praha, 2008 [cit. 2018-06-14]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/mineraly/kasiterit>

[41] ANDRLE, Michal. 8 nejslavnějších mineralogických lokalit aneb Kam v Česku za kameny? Praha: RF HOBBY, 2011 [cit. 2018-06-14]. Dostupné z: <https://21stoleti.cz/2011/06/22/8-nejslavnejsich-mineralogickych-lokalit-aneb-kam-v-cesku-za-kameny/>

[42] KOŽÍŠEK, Josef. *Nerostné suroviny pro 21. století*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.

[43] *Cassiterite* [online]. Mineral Data Publishing, 2005 [cit. 2018-06-14]. Dostupné z: <http://rruff.info/doclib/hom/cassiterite.pdf>.

[44] BURIVAL, Z. a A. RUSS. *Mineral Expert* [online] [cit. 2018-01-22]. Dostupné z: <http://www.mineralexpert.org/cassiterite-tin-ore-oxide-mineral>.

[45] GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.

[46] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000 [cit. 2018-06-14]. ISBN 9783527306732.

[47] BATZILL, M. a U. DIEBOLD. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science* [online]. 2005, **79**(2–4), 47–154 [cit. 2018-01-23]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007968160500050X>. ISSN 00796816.

[48] ZAINULLINA, V. M. Electronic structure, chemical bonding and properties of $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{M}=\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.25$). *Physica B: Condensed Matter* [online]. 2007, **391**(2), 280–285 [cit. 2018-06-13]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/journal/physica-b-condensed-matter/vol/391/issue/2>. ISSN 09214526.

[49] JOO, I., D. HWANG, H. LEE, J. PARK a B. LEE. Synthesis of $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ System Yellow Pigment. *Journal of the Korean Ceramic Society* [online]. 2009, **46**(6), 639–642 [cit. 2018-01-25]. Dostupné z: <https://www.jkcs.or.kr/journal/view.php?doi=10.4191/kcers.2009.46.6.639>. ISSN 1229-7801.

- [50] TROJAN, Jakub. *Kasiteritová žlut' s lanthanoidy*. Pardubice, 2011. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [51] TENA, M. A., S. SORLÍ, M. LLUSAR, J. A. BADENES, A. FORÉS a G. MONRÓS. Study of Sb-doped SnO₂ Gray Ceramic Pigment with Cassiterite Structure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [online]. 2005, **631**(11), 2188–2191 [cit. 2018-01-25]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.200570038>. ISSN 0044-2313.
- [52] DE MELO, D. S., M. R. C. SANTOS, I. M. G. SANTOS, L. E. B. SOLEDADE, M. I. B. BERNARDI, E. LONGO a A. G. SOUZA. Thermal and structural investigation of SnO₂/Sb₂O₃ obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2007, **87**(3), 697–701 [cit. 2018-10-17]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-006-7778-9>. ISSN 1388-6150.
- [53] BERNARDI, M. I. B., E. R. LEITE, E. LONGO, M. M. CONCEIÇÃO a A. G. SOUZA. Development of SnO₂/Sb-based ceramic pigments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*[online]. 2004, **75**(2), 481–486 [cit. 2018-10-17]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1023/B:JTAN.0000027136.19692.b5>. ISSN 1388-6150.
- [54] HURD, B. M. Chrome-tin pinks and maroons. *Ceramic Bulletin*. 1961, **40**(1), 11–12. ISSN 0002-7812.
- [55] ESCRIBANO, P., C. GUILLEM a J. ALARCON. Solid-state reaction of Cr₂O₃ and SnO₂. *Ceramics International* [online]. 1984, **10**(4), 153–156 [cit. 2018-01-29]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0272884284900063>. ISSN 02728842.
- [56] LOPEZ-NAVARRETE, E., A. CABALLERO, V. M. ORERA, F. J. LÁZARO a M. OCAÑA. Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite. *Acta Materialia* [online]. 2003, **51**(8), 2371–2381 [cit. 2018-01-29]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/229313163_Oxidation_State_and_Localization_of_Chromium_Ions_in_Cr-Doped_Cassiterite_and_Cr-Doped_Malayaite. ISSN 13596454.
- [57] TENA, M. A., S. MESEGUER, C. GARGORI, A. FORÉS, J. A. BADENES a G. MONRÓS. Study of Cr-SnO₂ ceramic pigment and of Ti/Sn ratio on formation and coloration of these materials. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2007, **27**(1), 215–221 [cit. 2018-01-29]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221906004043>. ISSN 09552219.
- [58] MESSING, G. L., S. ZHANG a G. V. JAYANTHI. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1993, **76**(11), 2707–2726 [cit. 2018-01-29]. Dostupné z: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x>. ISSN 0002-7820.
- [59] LÓPEZ-NAVARRETE, E., A. R. GONZÁLEZ-ELIPE a M. OCAÑA. Non-conventional synthesis of Cr-doped SnO₂ pigments. *Ceramics International* [online]. 2003, **29**(4), 385–392 [cit. 2018-01-29]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884202001499>. ISSN 02728842.

- [60] KIM, B. C., J. I. JUNG, J. H. LEE a J. J. KIM. Precipitate concentration of Co_2SnO_4 in CoO-doped SnO_2 ceramics at different oxygen chemical potentials. *Solid State Ionics* [online]. 2001, **144**(3-4), 321–327 [cit. 2018-02-01].
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273801009791>. ISSN 01672738.
- [61] AGUILAR-MARTÍNEZ, J. A., M. I. PECH-CANUL, M. ESNEIDER, A. TOXQUI a S. SHAJI. Synthesis, structure parameter and reaction pathway for spinel-type Co_2SnO_4 . *Materials Letters*[online]. 2012, **78**, 28–31 [cit. 2018-02-05].
Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/234080673_Synthesis_structure_parameter_and_reaction_pathway_for_spinel-type_Co2SnO4. ISSN 0167577x.
- [62] AL-SHAHRANI, A. A. Sintering behavior and thermal property of Mg_2SnO_4 . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2005, **16**(4), 193–196 [cit. 2018-10-27].
Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-005-0764-3>. ISSN 0957-4522.
- [63] XIAO, T., Y. TANG, Z. JIA a S. FENG. Synthesis of $\text{SnO}_2/\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ nanoparticles and their electrochemical performance for use in Li-ion battery electrodes. *Electrochimica Acta* [online]. 2009, **54**(8), 2396–2401 [cit. 2018-10-27].
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608012802>. ISSN 00134686.
- [64] AZAD, A. M. a Liew JING MIN. Mg_2SnO_4 ceramics I. Synthesis–processing–microstructure correlation. *Ceramics International* [online]. 2001, **27**(3), 325–334 [cit. 2018-10-27]. Dostupné z: <http://www.eng.utoledo.edu/~aazad/pdf/Mg2SnO4-I.pdf>. ISSN 02728842.
- [65] BOTELHO, G. L. G. T., J. A. N. DE OLIVEIRA, M. R. CÁSSIA-SANTOS, G. P. CASALI a E. LONGO. *Pigments based on the $\text{Co}_x\text{Mg}_{2-x}\text{SnO}_4$* [online]. 2010 [cit. 2018-10-27]. Dostupné z: https://www.sbpomat.org.br/9encontro/especific_files/papers/A1030.pdf.
- [66] DE OLIVEIRA, J. A. N., G. L. G. T. BOTELHO, M. R. CÁSSIA-SANTOS, G. P. CASALI, E. LONGO a J. A. VARELA. *Pigments based on the $\text{Ni}_x\text{Mg}_{2-x}\text{SnO}_4$* [online]. 2010 [cit. 2018-10-27].
Dostupné z: https://www.sbpomat.org.br/9encontro/especific_files/papers/A1026.pdf.
- [67] DOHNALOVÁ, Ž., P. ŠULCOVÁ a M. TROJAN. Synthesis and colour properties of pigments based on terbium-doped Mg_2SnO_4 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2010, **101**(3), 973–978 [cit. 2018-10-27]. Dostupné z: <https://akademai.com/doi/abs/10.1007/s10973-010-0701-4>. ISSN 1388-6150.
- [68] RAJ, A. K. V., P. PRABHAKAR RAO, S. DIVYA a T. R. AJUTHARA. Terbium doped Sr_2MO_4 [M = Sn and Zr] yellow pigments with high infrared reflectance for energy saving applications. *Powder Technology*[online]. 2017, **311**, 52–58 [cit. 2018-10-27].
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591017301080>. ISSN 00325910.
- [69] LUXOVÁ, J., P. ŠULCOVÁ a M. TROJAN. Study of perovskite compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2008, **93**(3), 823–827 [cit. 2018-10-27].
Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-008-9329-z>. ISSN 1388-6150.

- [70] AZAD, A. M., L. L. W. SHYAN a P. T. YEN. Synthesis, processing and microstructural characterization of CaSnO_3 and SrSnO_3 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 1999, **282**(1-2), 109–124 [cit. 2018-10-27]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838898008081>. ISSN 09258388.
- [71] BERRY, F. J., P. WYNN, J. JIANG a S. MØRUP. Formation of perovskite-related structures CaMO_3 (M = Sn, Ti) by mechanical milling. *Journal of Materials Science* [online]. 2001, **36**(15), 3637–3640 [cit. 2018-10-27]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1017940809565>. ISSN 00222461.
- [72] LU, Z., L. CHEN, Y. TANG a Y. LI. Preparation and luminescence properties of Eu^{3+} -doped MSnO_3 (M = Ca, Sr and Ba) perovskite materials. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2005, **387**(1-2), 1–4 [cit. 2018-10-27]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838804008370>. ISSN 09258388.
- [73] ALVES, M. C. F., S. C. DE SOUZA, A. L. M. DE OLIVEIRA, et al. $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}$ obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2009, **97**(1), 185–190 [cit. 2018-10-27]. Dostupné z: http://www.cmdmc.com.br/redecmdmc/lab/arquivos_publicacoes/3240_SrSnO3%20Nd%20obtained%20by%20the%20polymeric%20precursor%20method.pdf. ISSN 1388-6150.
- [74] DOHNALOVÁ, Ž., P. ŠULCOVÁ a M. TROJAN. Preparation and selected properties of pigments on base of Ln-doped CaSnO_3 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2008, **93**(3), 857–861 [cit. 2018-10-28]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-008-9305-7>. ISSN 1388-6150.
- [75] ADOLFOVÁ, L., Ž. DOHNALOVÁ a P. ŠULCOVÁ. New inorganic pigments based on SrSnO_3 doped by V_2O_5 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2013, **113**(1), 161–167 [cit. 2018-10-28]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-012-2931-0>. ISSN 1388-6150.
- [76] UDAWATTE, C., M. KAKIHANA a M. YOSHIMURA. Low temperature synthesis of pure SrSnO_3 and the $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{SnO}_3$ solid solution by the polymerized complex method. *Solid State Ionics* [online]. 2000, **128**(1-4), 217–226 [cit. 2018-10-28]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273899003069>. ISSN 01672738.
- [77] LUŇÁKOVÁ, P., M. TROJAN, J. LUXOVÁ a J. TROJAN. $\text{BaSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$: A new yellow pigment based on a perovskite structure. *Dyes and Pigments* [online]. 2013, **96**(1), 264–268 [cit. 2018-10-28]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720812002197>. ISSN 01437208.
- [78] MUTHURAMAN, M. a K. C. PATIL. Synthesis, Properties, Sintering and Microstructure of Sphene, CaTiSiO_5 : A comparative Study of Coprecipitation, Sol-Gel and Combustion Processes. *Materials Research Bulletin* [online]. 1998, **33**(4), 655–661 [cit. 2018-10-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540898000051>. ISSN 00255408.
- [79] YONGVANICH, N., N. WANGWANICH a N. PHOMWANA. Sol-gel Synthesis and Optical Properties of Malayaite Ceramic Colour Pigments. *Sains Malaysiana* [online]. 2018, **47**(3), 581–587 [cit. 2018-10-30].

Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/324612745_Sol-gel_Synthesis_and_Optical_Properties_of_Malayaite_Ceramic_Colour_Pigments. ISSN 01266039.

[80] PANTIĆ, J., M. PREKAJSKI, M. DRAMIĆANIN, N. ABAZOVIĆ, N. VUKOVIĆ, A. KREMENOVIĆ a B. MATOVIĆ. Preparation and characterization of chrome doped sphenes pigments prepared via precursor mechanochemical activation. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2013, **579**, 290–294 [cit. 2018-10-30]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/248393062_Preparation_and_characterization_of_chrome_doped_sphenes_pigments_prepared_via_precursor_mechanochemical_activation. ISSN 09258388.

[81] ZHANG, L., Z. PI, C. YANG, X. TIAN a S. ZHANG. Synthesis of Chromium-Doped Malayaite Pigments from Wastewater Containing Low Chromium(VI). *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. 2012, **60**(10), 1257–1261 [cit. 2018-10-30]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/49621891_Synthesis_of_Chromium-Doped_Malayaite_Pigments_from_Wastewater_Containing_Low_ChromiumVI. ISSN 1096-2247.

[82] LUXOVÁ, J., M. ŠINKOVSKÁ a M. TROJAN. Využití mechanické aktivace při přípravě malayaitů s kobaltem. In: *Sborník příspěvků 17. ročníku konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015, s. 93–98. ISBN 978-80-7395-886-2.

[83] Color of the Year. *Pantone* [online]. Pantone, 2017 [cit. 2018-01-05]. Dostupné z: <https://www.pantone.com/color-of-the-year-2018>.

[84] Barvou roku 2018 se stává Ultra Violet. [online]. Burda International, 2017, [cit. 2018-01-05]. Dostupné z: <http://www.elle.cz/kontakt/barvou-roku-2018-se-stava-ultra-violet?start=1>.

[85] PLESKOTOVÁ, Petra. *Svět barev*. 1. vyd. Praha: Albatros, 1987.

[86] VYSEKALOVÁ, Jitka. *Psychologie reklamy: nové trendy a poznatky*. 3. vyd. Praha: Grada, 2007. ISBN 978-80-247-2196-5.

[87] KAROLOVÁ, Lucie. *Kasiteritová violeť s příměsemi*. Pardubice, 2014. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.

[88] LI, J., S. LORGER, J. K. STALICK, A. W. SLEIGHT a M. A. SUBRAMANIAN. From Serendipity to Rational Design: Tuning the Blue Trigonal Bipyramidal Mn³⁺ Chromophore to Violet and Purple through Application of Chemical Pressure. *Inorganic Chemistry* [online]. 2016, **55**(19), 9798–9804 [cit. 2018-10-30]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.6b01639>. ISSN 0020-1669.

[89] JONYNAITĖ, D., J. SENVAITIENĖ, J. KIUBERIS, A. KAREIVA, R. JUŠKĖNAS a R. RAMANAUSKAS. XRD characterization of cobalt-based historical pigments and glazes. *Chemija* [online]. 2009, **20**(1), 10–18 [cit. 2018-01-08]. Dostupné z: <http://elibrary.lt/resursai/LMA/Chemija/che78/10-18.pdf>. ISSN 2424-4538.

- [90] KIM, J. H., B. R. SON, D. H. YOON, K. T. HWANG, H. G. NOH, W. S. CHO a U. S. KIM. Characterization of blue CoAl_2O_4 nano-pigment synthesized by ultrasonic hydrothermal method. *Ceramics International* [online]. 2012, **38**(7), 5707–5712 [cit. 2018-06-13]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/257107116_Characterization_of_blue_CoAl2O4_na_no-pigment_synthesized_by_ultrasonic_hydrothermal_method. ISSN 02728842.
- [91] MESEGUER, S., M. A. TENA, C. GARGORI, J. A. BADENES, M. LLUSAR a G. MONRÓS. Structure and colour of cobalt ceramic pigments from phosphates. *Ceramics International* [online]. 2007, **33**(5), 843–849 [cit. 2018-06-13]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884206000757>. ISSN 02728842.
- [92] ANDERSON, J. B., E. KOSTINER a F. A. RUSZALA. Crystal structure of cobalt(II) orthophosphate monohydrate, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry* [online]. 2002, **15**(11), 2744–2748 [cit. 2019-01-19]. DOI: 10.1021/ic50165a035. ISSN 0020-1669.
- [93] THEJUS, P. K., B. KOLEY a K. G. NISHANTH. An intense purple chromophore based on Co^{2+} in distorted tetrahedral coordination. *Dyes and Pigments* [online]. 2018, **158**, 267–276 [cit. 2019-01-19]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720818300317>. ISSN 01437208.
- [94] CHANG, W. K., C. S. WUR, S. L. WANG a R. K. CHIANG. Hydrothermal synthesis and characterization of two cobalt phosphates based on double-four-ring units with fluorine-occlusion and phosphite-substitution modifications. *Inorganic Chemistry* [online]. 2006, **45**(17), 6622–6627 [cit. 2019-01-19]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic051634f>. ISSN 0020-1669.
- [95] MESEGUER, S., M. A. TENA, C. GARGORI, R. GALINDO, J. A. BADENES, M. LLUSAR a G. MONRÓS. Development of blue ceramic dyes from cobalt phosphates. *Ceramics International* [online]. 2008, **34**(6), 1431–1438 [cit. 2019-01-19]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884207000946>. ISSN 02728842.
- [96] GORODYLOVA, N., V. KOSINOVÁ, Ž. DOHNALOVÁ, P. BĚLINA a P. ŠULCOVÁ. New purple-blue ceramic pigments based on $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$. *Dyes and Pigments* [online]. 2013, **98**(3), 393–404 [cit. 2018-06-14]. Dostupné z : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720813000855>. ISSN 01437208.
- [97] *Preparative methods* [online]. UNF [cit. 2018-06-25]. Dostupné z: https://www.unf.edu/~michael.lufaso/chem4627/ch3_solid_state.pdf.
- [98] DZIUBAK, Cecylia. Rola mineralizatorów w procesie wytwarzania pigmentów ceramicznych. *Szkło i Ceramika*. Warszawa: Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 2004, **55**, 8–11. ISSN 0039-8144.
- [99] PISHCH, I. V., G. N. MASLENNIKOVA, K. B. POBLOTOV, Y. A. KARIZNA a I. V. BELYAKOVICH. Silica based pigments. *Glass and Ceramics* [online]. 2011, **68**(3-4), 71–75 [cit. 2019-01-20]. Dostupné z:

https://www.researchgate.net/publication/257565694_Silica_based_pigments. ISSN 0361-7610.

[100] *Ceramic powder preparation* [online]. NPTEL [cit. 2018-06-25]. Dostupné z: <http://nptel.ac.in/courses/112107085/module3/lecture4/lecture4.pdf>.

[101] Ceramic Methods. RAO, C. N. R. a K. BISWAS. *Essentials of Inorganic Materials Synthesis* [online]. Hoboken, NJ: John Wiley, 2015, 2015-04-18, s. 17–21 [cit. 2018-06-14]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118892671.ch3>. ISBN 9781118892671.

[102] HÁJKOVÁ, Drahomíra. *Spinelové pigmenty s obsahem lanthanoidů*. Pardubice, 2006. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.

[103] WANG, J., S. YIN, M. KOMATSU, Q. ZHANG, F. SAITO a T. SATO. Photo-oxidation properties of nitrogen doped SrTiO₃ made by mechanical activation. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2004, **52**(1), 11–21 [cit. 2018-06-20]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/336333767_Visible-Light-Active_Noble-Metal_Photocatalysts_for_Water_Disinfection_A_Review8. ISSN 09263373.

[104] LI, K., H. WANG a Hui YAN. Hydrothermal preparation and photocatalytic properties of Y₂Sn₂O₇ nanocrystals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2006, **249**(1-2), 65–70 [cit. 2018-06-20]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/244278308_Hydrothermal_Preparation_and_Photocatalytic_Properties_of_Y2Sn2O7_Nanocrystals. ISSN 13811169.

[105] ATKINSON, A., J. DOORBAR, D. L. SEGAL a P. J. WHITE. Sol-Gel Ceramic Pigments. *Key Engineering Materials* [online]. 1998, **150**, 15–20 [cit. 2018-06-11]. Dostupné z: <https://www.scientific.net/KEM.150.15>. ISSN 1662-9795.

[106] MONROS, G., J. CARDA, M. TENA, P. ESCRIBANO a J. ALACRÓN. Unconventional methods of obtaining ceramic pigments from gels. *Tile & Brick International* [online]. 1990, **6**(4), 39–40 [cit. 2018-06-11]. Dostupné z: <http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/9003021e.pdf>. ISSN 0938-9806.

[107] MASON, Thomas O. Advanced Ceramics. *Encyclopedia Britannica* [online]. Encyclopedia Britannica, 2016, [cit. 2018-06-18]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/advanced-ceramics#ref609281>.

[108] RUZIMURADOV, O., G. HASEGAWA, K. KANAMORI a K. NAKANISHI. Preparation of Hierarchically Porous Nanocrystalline CaTiO₃, SrTiO₃ and BaTiO₃ Perovskite Monoliths. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2011, **94**(10), 3335–3339 [cit. 2018-06-18]. Dostupné z: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2011.04613.x>. ISSN 00027820.

[109] GAMA, L., M. A. RIBEIRO, B. S. BARROS, R. H. A. KIMINAMI, I. T. WEBER a A. C. F. M. COSTA. Synthesis and characterization of the NiAl₂O₄, CoAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ spinels by the polymeric precursors method. *Journal of Alloys and*

- Compounds* [online]. 2009, **483**(1–2), 453–455 [cit. 2018-06-18]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838808018203>. ISSN 09258388.
- [110] PISHCH, I. P. a E. V. RADION. Use of the Precipitation Method in the Synthesis of Ceramic Pigments. *Glass and Ceramics* [online]. 2005, **62**(5–6), 189–191 [cit. 2018-06-18]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10717-005-0069-2>. ISSN 0361-7610.
- [111] AHMADI, S., A. AGHAEI a B. EFTEKHARI YEKTA. Synthesis of Y(Al,Cr)O₃ red pigments by co-precipitation method and their interactions with glazes. *Ceramics International* [online]. 2009, **35**(8), 3485–3488 [cit. 2018-06-18]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.04.029. ISSN 02728842.
- [112] TROJAN, J., L. KAROLOVÁ, J. LUXOVÁ a M. TROJAN. Synthesis of SnO₂/Cr pigments doped by praseodymium prepared by different methods and their pigmentary properties. *Ceramics - Silikaty* [online]. 2016, **60**(3), 234–242 [cit. 2018-06-25]. Dostupné z: http://www.ceramics-silikaty.cz/index.php?page=cs_detail_doi&id=477. ISSN 0862-5468.
- [113] STRÁNSKÁ, L., P. ŠULCOVÁ a M. VLČEK. Synthesis and properties of inorganic pigments based on pyrochlore compounds with different lanthanides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2013, **113**(1), 127–135 [cit. 2019-01-20]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-013-3037-z>. ISSN 1388-6150.
- [114] BURKOVIČOVÁ, Aneta. *Perovskitové sloučeniny typu SrV_xTb_ySn_{1-(x+y)}O₃*. Pardubice, 2013. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [115] ČSN EN 23270. *Nátěrové hmoty a jejich suroviny. Teploty a vlhkosti vzduchu pro kondicionování a zkoušení*. Praha: Český normalizační institut, 1994.
- [116] ČSN EN ISO 15528. *Nátěrové hmoty a jejich suroviny – Vzorkování*. Praha: Český normalizační institut, 2014.
- [117] *ColorQuest XE User's Manual* [online]. Reston: Hunter Associates Laboratory, 2013 [cit. 2018-06-26]. 1–161. Dostupné z: <https://www.hunterlab.com/colorquest-xe-user-manual.pdf>
- [118] ČSN 01 1718. *Měření barev*. Praha: Vydavatelství norem, 1990.
- [119] ŠULCOVÁ, Petra a Žaneta DOHNALOVÁ. *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 9788073959470.
- [120] RAWLE, Alan. *Basic principles of particle size analysis*. 1. vyd. Worcestershire: Malvern Instruments, 1993.
- [121] *Návody k Laboratořím oboru I.: Měření barevnosti pigmentů a ochranných vrstev*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2017.
- [122] *Miniflex* [online]. Kyoto: Rigaku Corporation, 2018 [cit. 2018-06-26]. Dostupné z: <https://www.rigaku.com/en/products/xrd/miniflex>.

- [123] ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. 2. vyd, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
- [124] POLANSKÝ, Radek. Diferenční termická analýza a její využití v elektrotechnologické diagnostice. *Elektorevue*. 2008, (12), 1–9. ISSN 1213-1539.
- [125] MOSKALÍK, J., O. ŠTELCL a L. ŠNAJDÁREK. Využití termogravimetrické analýzy pro zjišťování vlastností paliv. *Sborník přednášek z konference Energie z biomasy XIV* [online]. 2013, 55–59 [cit. 2018-03-27]. Dostupné z: <https://eu.fme.vutbr.cz/sborniky-enbio-201>. ISBN 978-80-214-4775-2.
- [126] VARELA, J. A., J. A. CERRI, E. R. LEITE, E. LONGO, M. SHAMSUZZOHA a R. C. BRADT. Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics. *Ceramics International* [online]. 1999, **25**(3), 253-256 [cit. 2019-07-06]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-013-3037-z>. ISSN 02728842.
- [127] TROJAN J., J. LUXOVÁ, M. TROJAN, P. LUŇÁKOVÁ. Cíničité kasiteritové pigmenty s příměsí Cu a Co. *Chemické listy* [online]. 2012, **106** (1), 541 [cit. 2019-07-06]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_06_541-544.pdf. ISSN 1213-7103.
- [128] TORIJANO, E., R. A. VARGAS, J. E. DIOSA a B. E. MELLANDER. High temperature phase transition of NH₄H₂PO₄. *Physica Status Solidi B* [online]. 2000, **220** (1), 659-662 [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-3951%28200007%29220%3A1%3C659%3A%3AAID-PSSB659%3E3.0.CO%3B2-Y>. ISSN 15213951.
- [129] ZHANG, G., Z. PENG a Ch. LI. A study of thermal behavior of cesium phosphate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2016, **124**(2), 1063-1070 [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-015-5192-x>. ISSN 1388-6150.
- [130] ABDEL-KADER, A., A. A. AMMAR a S. I. SALEH. Thermal behaviour of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the temperature range 25-600° C. *Thermochimica Acta* [online]. 1991, **176**, 293-304 [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060319180285Q>. ISSN 00406031.
- [131] NICHOLLS, David. *The chemistry of iron, cobalt and nickel*. 2. vyd. New York: Pergamon Press, 1975. ISBN 9780080188744.
- [132] SAID, A. A. , K. M. ABD EL-SALAAM, E. A. HASSAN. A study on the thermal decomposition of iron-cobalt mixed hydroxides. *Journal of Thermal Analysis* [online]. 1993, **39**, 309-321 [cit. 2018-05-04] . Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01983530>. ISSN 1588-2926.
- [133] SHEN, Yanbai, Masakazu NISHIDA, Wataru KANEMATSU a Takashi HIBINO. Synthesis and characterization of dense SnP₂O₇-SnO₂ composite ceramics as intermediate-temperature proton conductors. *J. Mater. Chem* [online]. 2011, **21**(3), 663-670 [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/264615110_Synthesis_and_characterization_of_den

se_SnP2O_7-SnO2_composite_ceramics_as_intermediateerature_proton_conductors. ISSN 0959-9428.

[134] AVERBUCH-POUCHOT, Marie-Thérèse a Ande DURIF. *Topics in phosphate chemistry*. 1. vyd. River Edge: World Scientific, 1996. ISBN 981-02-2634-9.

[135] YANG, M., H. YOU, Y. SONG a Y. HUANG. Synthesis and Luminescence Properties of Sheaflike TbPO₄ Hierarchical Architectures with Different phase Structures. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2009, **113**(47), 20173-20177 [cit. 2020-01-20. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp908697t>. ISSN 1932-7447.

[136] MATRASZEK, A. a E. RADOMIŃSKA. The revised phase diagram of the Ca₃(PO₄)₂-YPO₄ system. The temperature and concentration range of solid-solution phase fields. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2014, **117**(1), 101-108 [cit. 2020-02-06]. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-014-3662-1>. ISSN 1388-6150.

6 SEZNAM AUTOROVÝCH PUBLIKACÍ

6.1 Seznam autorových publikací jako hlavního autora

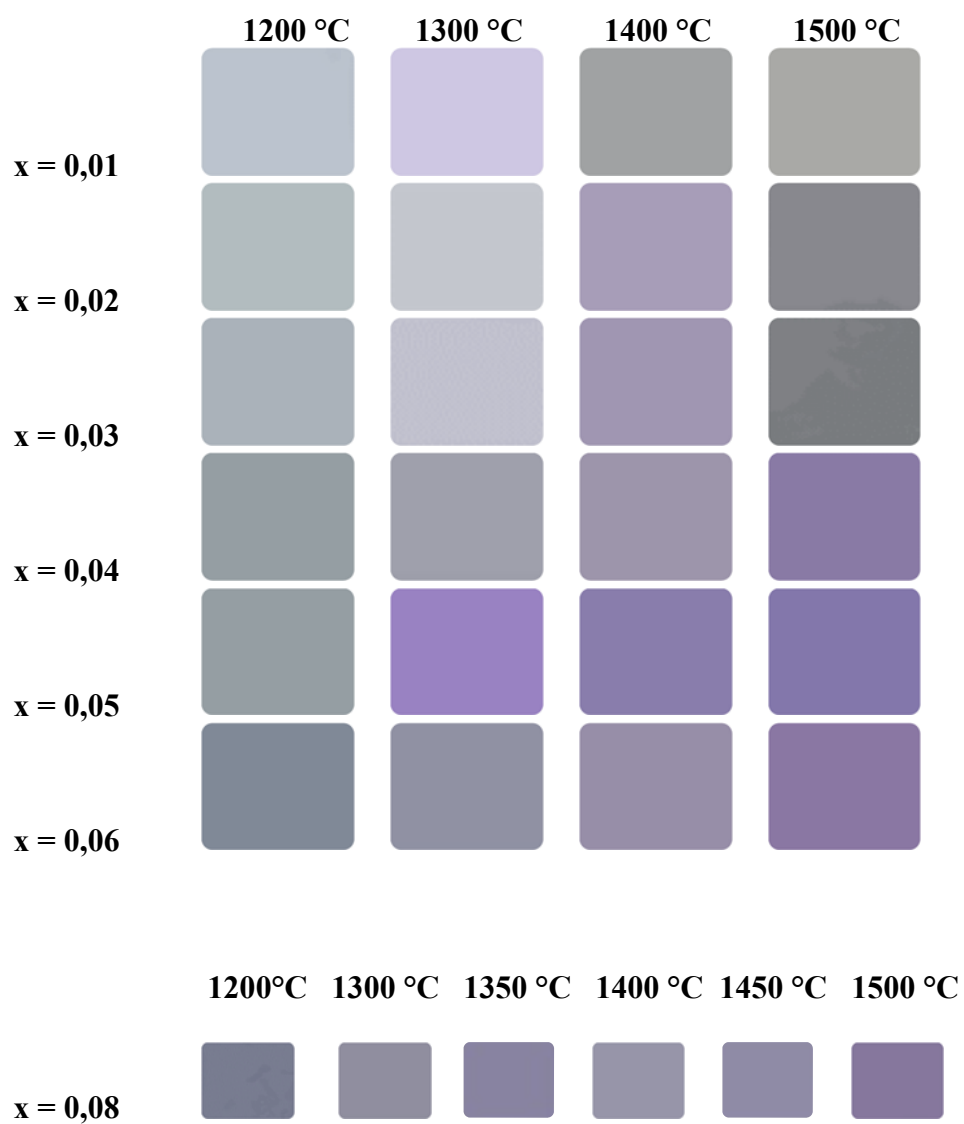
1. L. Karolová, Ž. Dohnalová, J. Trojan: *Synthesis and colour properties of blue-violet cassiterite pigments doped by terbium ions*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 131 (2) (2018).
2. L. Karolová, Ž. Dohnalová, J. Luxová, J. Trojan: *Vliv způsobu přípravy na barevné vlastnosti modrofialových kasiteritových pigmentů*. Sklář a keramik, 66 (2016) 147–152.
3. L. Karolová, Ž. Dohnalová, J. Luxová: *The effect of preparation method on pigmentary properties of manganese doped cassiterite pigments*. Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials, 68 (2016) 4–8.
4. L. Karolová, J. Trojan, M. Trojan: *Studium barevných vlastností kasiteritových pigmentů dopovaných ionty kobaltu (přednáška)*. Studentská vědecká konference – Věda má budoucnost, Ostrava, ČR, 2015.
5. L. Karolová, M. Trojan, J. Trojan: *Vliv příměsí na barevné vlastnosti modrofialových kasiteritových pigmentů (poster)*. 17. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2015, str. 77–81.
6. L. Karolová, M. Trojan, J. Trojan, J. Luxová: *Studium barevných vlastností modrofialových kasiteritových pigmentů (přednáška)*. 62. Konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2015, Seč, ČR, 2015, elektronický sborník.
7. L. Karolová, M. Trojan, J. Trojan: *Synthesis and colour properties of blue-violet cassiterite pigments (přednáška)*. 4th Electronic International Interdisciplinary Conference 2015, Žilina, Slovensko, 2015, str. 175–178.
8. L. Karolová, J. Trojan, M. Trojan, J. Luxová: *Vliv příměsí Ti a Zr na barevné vlastnosti kasiteritových pigmentů dopovaných Cr (poster)*. 3rd International Conference on Chemical Technology, Mikulov, ČR, 2015, str. 214–217.
9. L. Karolová, Ž. Dohnalová, J. Luxová: *Vliv způsobu přípravy na barevné vlastnosti modrofialových kasiteritových pigmentů (přednáška)*. Anorganické nekovové materiály – odborný seminář doktorandů, Praha, ČR, 2016, str. 51–52.
10. L. Karolová, Ž. Dohnalová, J. Luxová: *Vliv mineralizátorů na pigmentově – aplikační vlastnosti kasiteritových pigmentů (poster)*. 68. sjezd chemiků, Praha, ČR, 2016, str. 204.

11. L. Karolová, Ž. Dohnalová, J. Luxová: *Syntéza kasiteritových pigmentů s využitím mineralizátorů (poster)*. 18. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2016, str. 79–83.
12. L. Karolová, J. Luxová, Ž. Dohnalová: *The effect of preparation method on colour properties of terbium doped cassiterite pigments (poster)*. 4th International Conference of Chemical Technology, Mikulov, ČR, 2016, (USB flash disk).
13. L. Karolová, Ž. Dohnalová, J. Luxová: *The effect of preparation method on colour properties of manganese doped pigment (poster)*. IX International Scientific & Technological Conference, Krakow, Polsko, 2016, str. 199–203.
14. L. Karolová, K. Těšitelová, Ž. Dohnalová, P. Šulcová: *Syntéza a studium perovskitových pigmentů dopovaných příměsemi (poster)*. 19. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2017, str. 60–65.
15. L. Karolová, Ž. Dohnalová: *Syntéza kasiteritových pigmentů s využitím mineralizátorů (poster)*. 19. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2017, str. 56–59.
16. L. Karolová, Ž. Dohnalová: *The preparation of blue – violet ceramic pigments using mineralizers (poster)*. XIIth International Conference – Preparation of Ceramics Materials, Jahodná, Slovensko, 2017, str. 172–173.
17. L. Karolová, Ž. Dohnalová: *Příprava kasiteritových pigmentů dopovaných ionty kobaltu (poster)*. Moderní trendy v anorganických technologiích, Banská Štiavnica, Slovensko, 2018, str. 30 – 31.
18. L. Karolová, Ž. Dohnalová: *Metody přípravy a hodnocení pigmentově aplikačních vlastností kasiteritových pigmentů (přednáška)*. 20. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2018, str. 15–19.

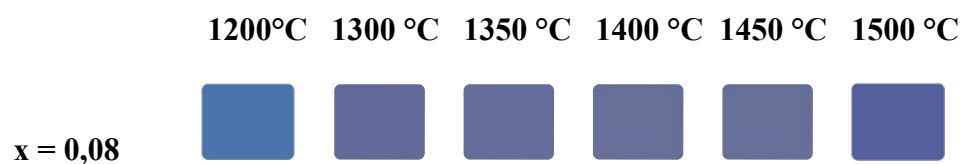
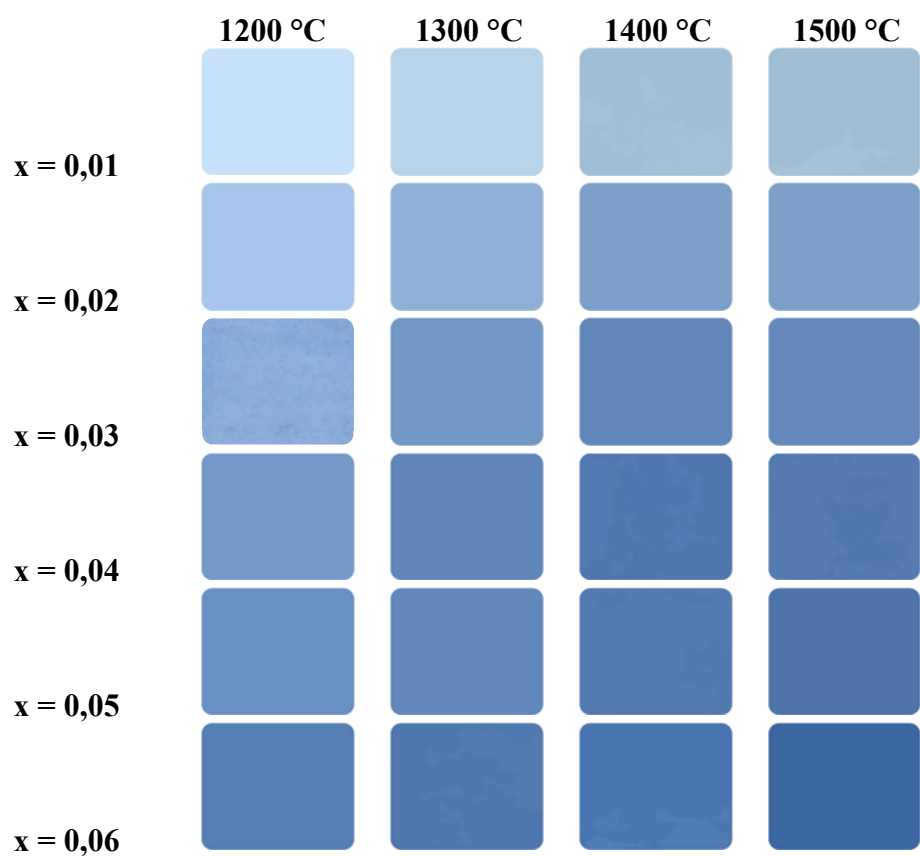
6.2 Seznam autorových publikací jako spoluautora

19. J. Trojan, L. Karolová, J. Luxová, M. Trojan: *Synthesis of SnO₂/Cr pigments doped by praseodymium prepared by different methods and their pigmentary properties*. *Ceramics-Silikáty*, 60 (2016) 234–242.

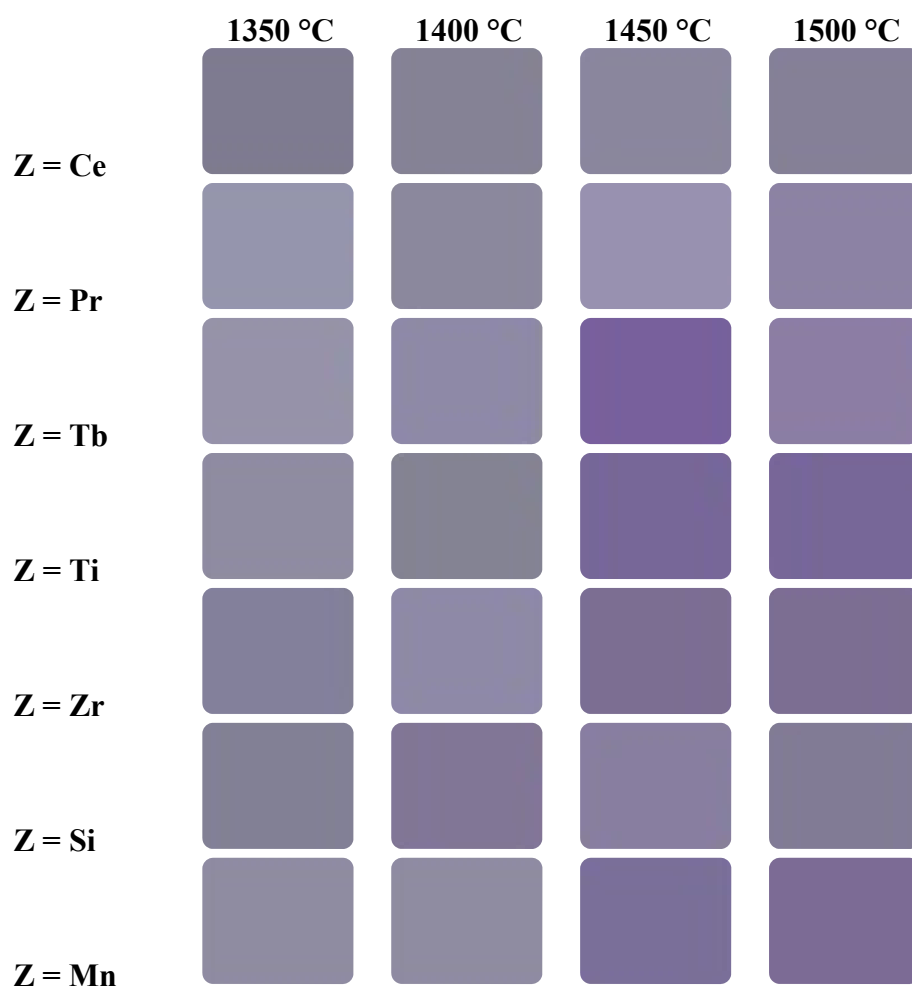
7 PŘÍLOHY – VZORNÍKY



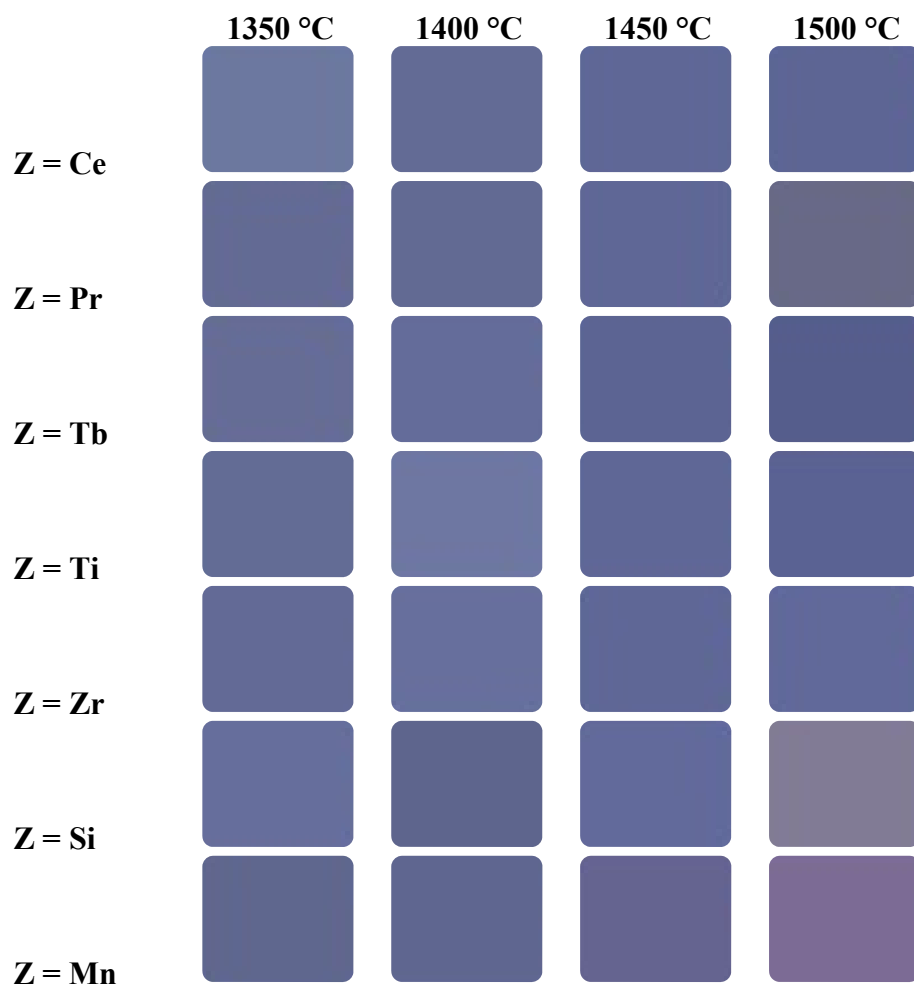
Vzorník 1: Vliv rostoucího obsahu Co iontů a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $Sn_{1-(x+y)}Co_xP_yO_2$ připravených klasickou keramickou metodou po aplikaci do organického pojivového systému



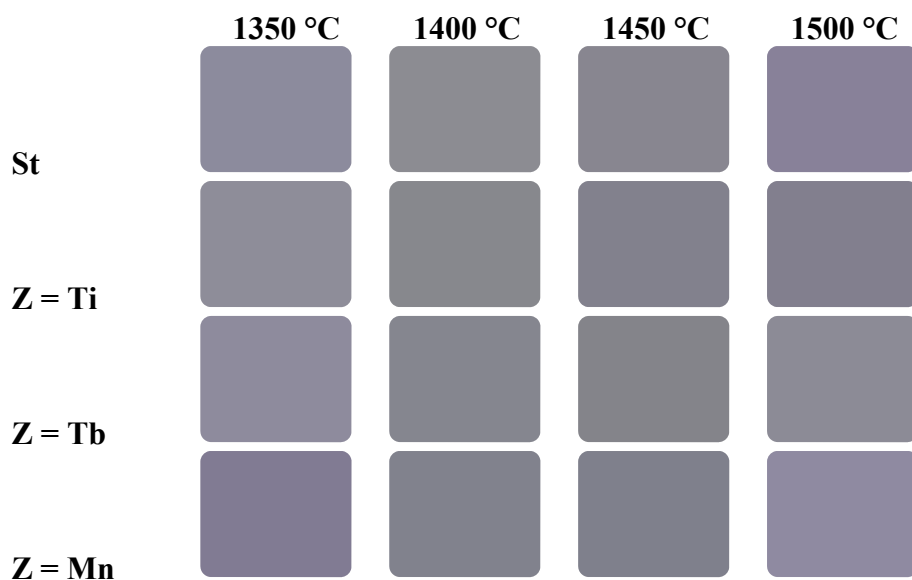
Vzorník 2: *Vliv rostoucího obsahu Co iontů a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $Sn_{1-(x+y)}Co_xP_yO_2$ připravených klasickou keramickou metodou po aplikaci do keramické glazury*



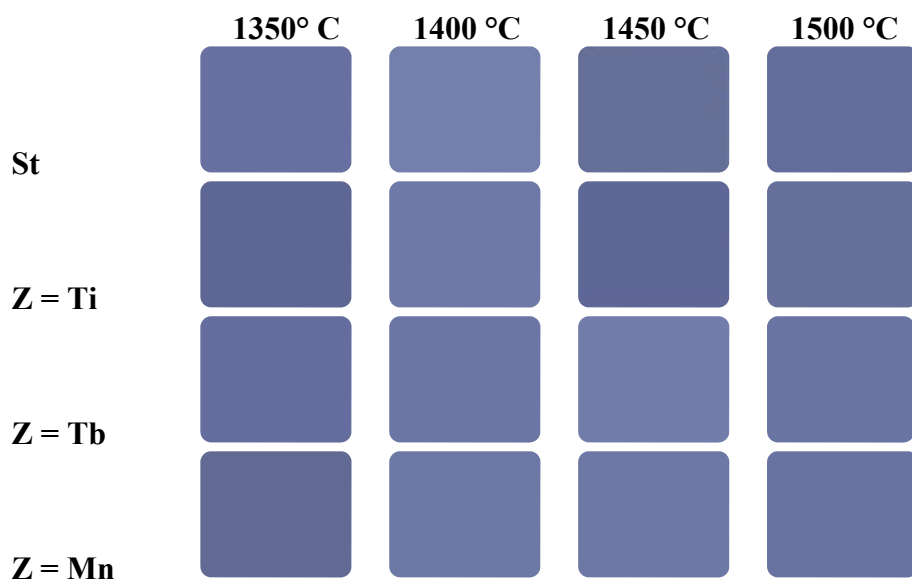
Vzorník 3: *Vliv chromoforu Z a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ připravených klasickou keramickou metodou po aplikaci do organického pojivového systému*



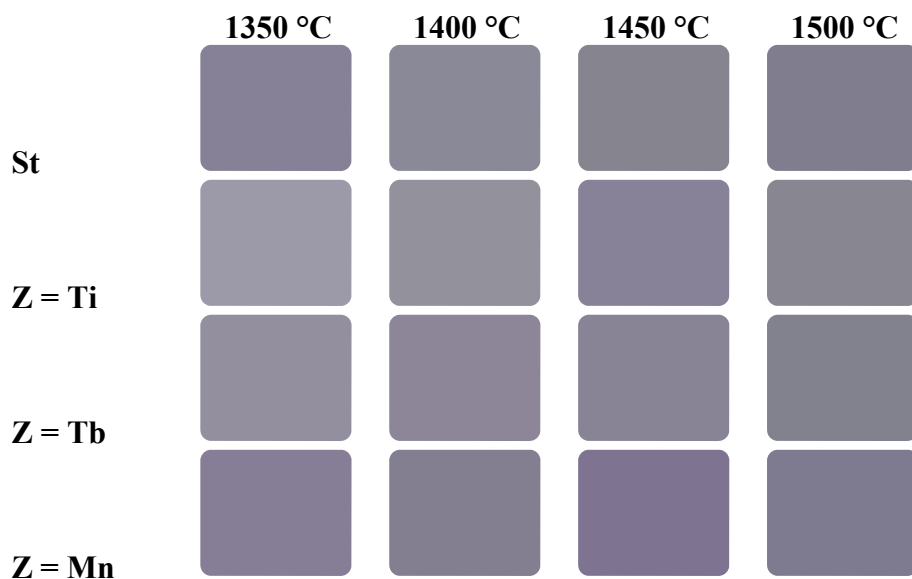
Vzorník 4: Vliv chromoforu Z a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ připravených klasickou keramickou metodou po aplikaci do keramické glazury



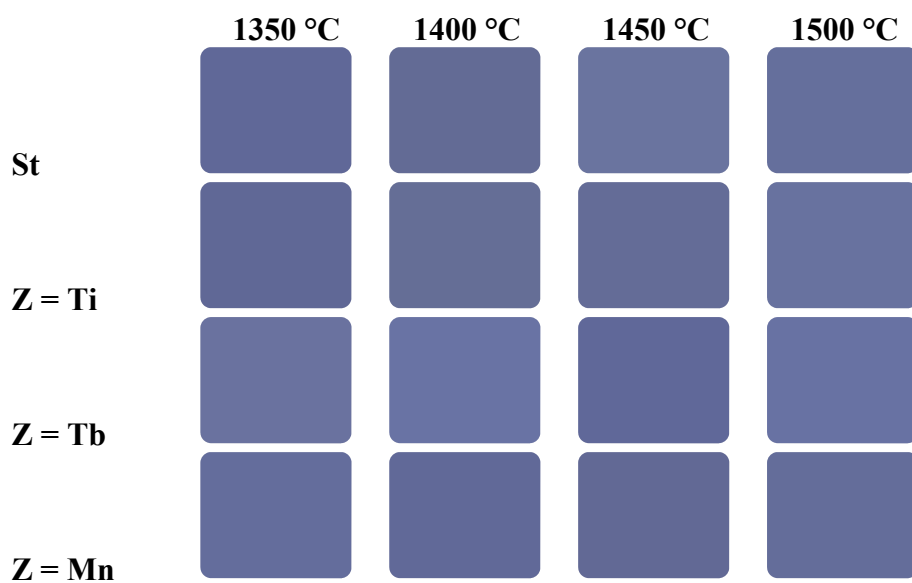
Vzorník 5: Vliv chromoforu Z a teploty výpalu na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ (St) a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených suchou mechanickou aktivací po aplikaci do organického pojivového systému



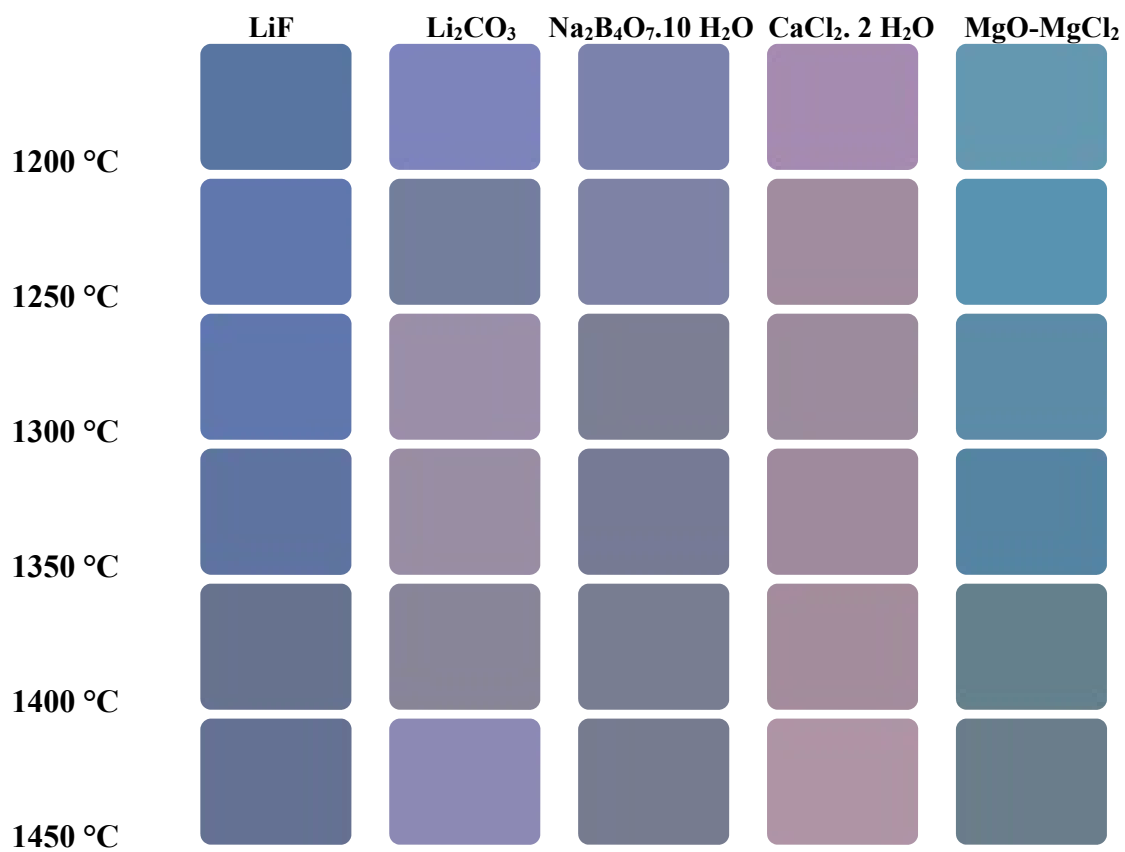
Vzorník 6: Vliv chromoforu Z a teploty výpalu na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ (St) a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených suchou mechanickou aktivací po aplikaci do keramické glazury



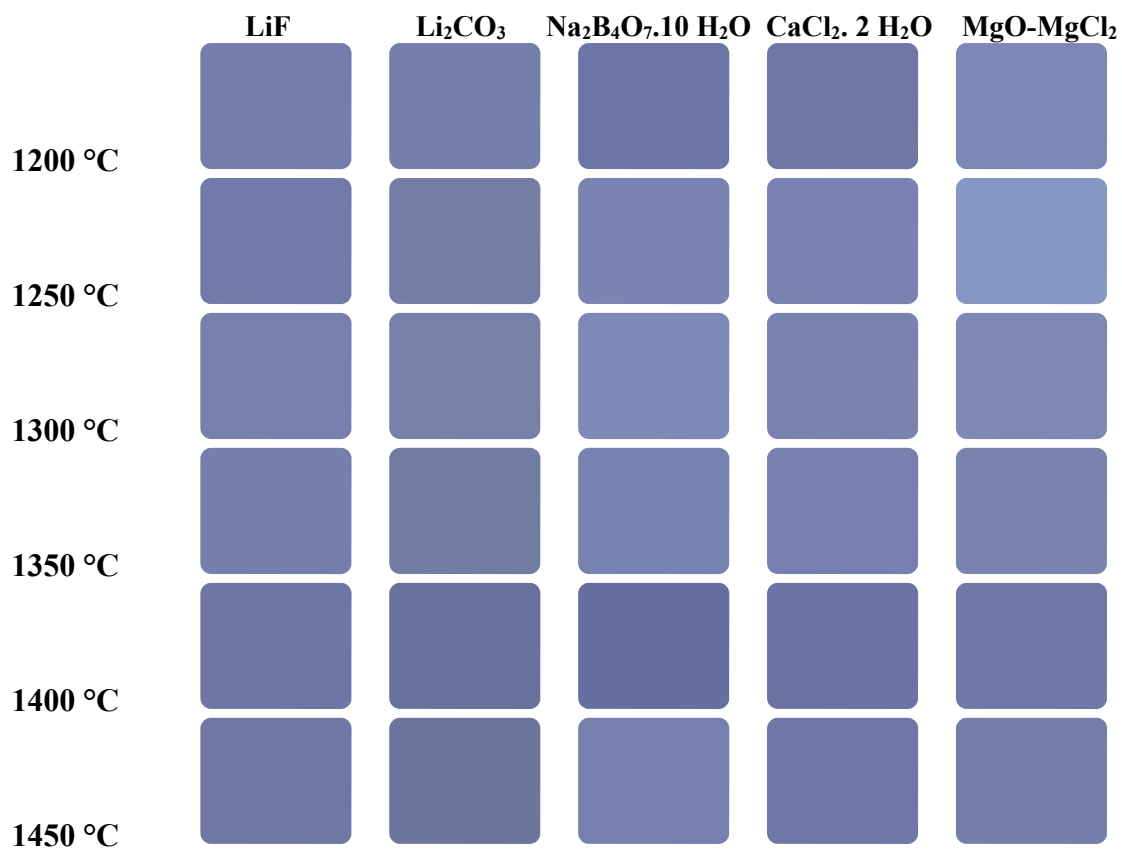
Vzorník 7: Vliv chromoforu Z a teploty výpalu na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ (St) a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mokrou mechanickou aktivací po aplikaci do organického pojivového systému



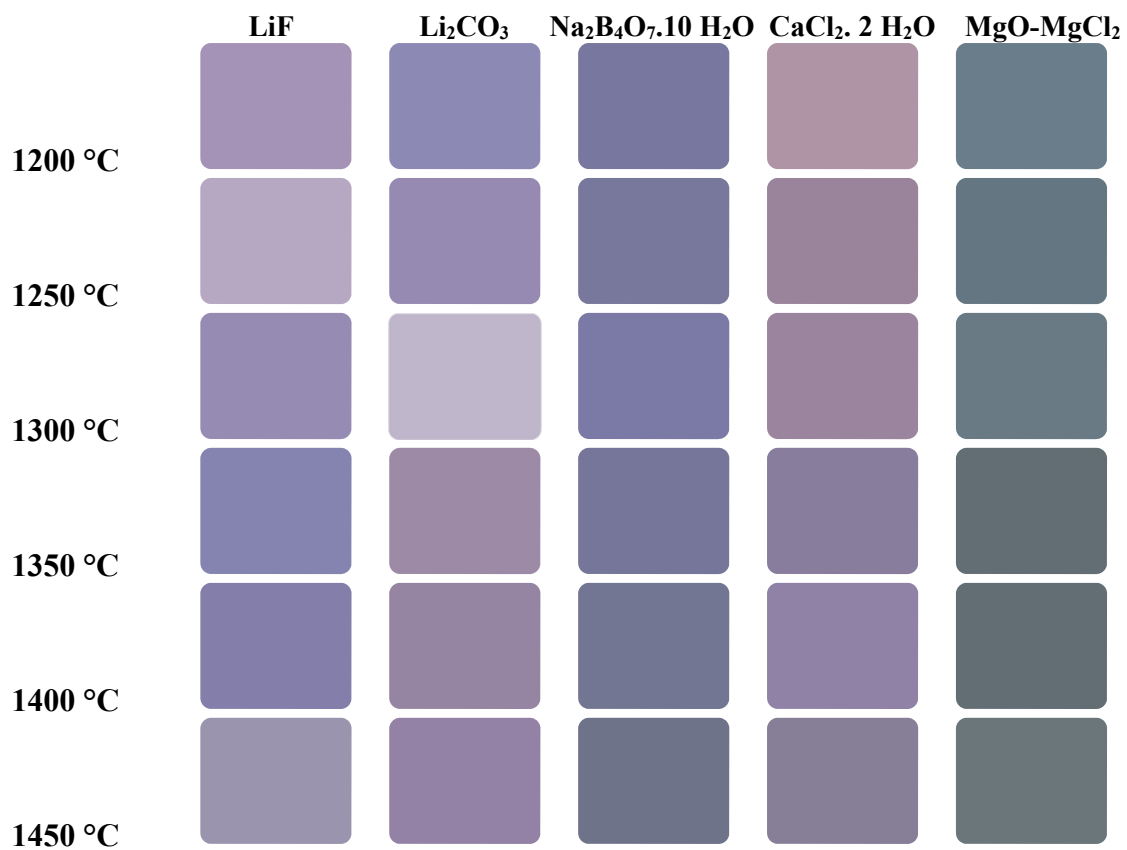
Vzorník 8: Vliv chromoforu Z a teploty výpalu na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,76}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{O}_2$ (St) a $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů připravených mokrou mechanickou aktivací po aplikaci do keramické glazury

































Vzorník 9: *Vliv vybraného typu mineralizátoru teploty výpalu na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů po aplikaci do organického pojivového systému*



Vzorník 10: *Vliv vybraného typu mineralizátoru teploty výpalu na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů po aplikaci do keramické glazury*



Vzorník 11: *Vliv vybraného typu mineralizátoru teploty výpalu na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů po aplikaci do organického pojivového systému*

	LiF	Li ₂ CO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O	CaCl ₂ ·2 H ₂ O	MgO-MgCl ₂
1200 °C					
1250 °C					
1300 °C					
1350 °C					
1400 °C					
1450 °C					

Vzorník 12: *Vliv vybraného typu mineralizátoru teploty výpalu na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmentů po aplikaci do keramické glazury*