

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Patrik Vaško

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Směsné oxidické pigmenty pyrochlorového typu

Patrik Vaško

Bakalářská práce

2017

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

Mixed oxide pyrochlore pigments

Patrik Vaško

Bachelor 's thesis

2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Patrik Vaško**
Osobní číslo: **C14149**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Směsné oxidické pigmenty pyrochlorového typu**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Ověřte možnost přípravy uvedeného typu pyrochlorových sloučenin a ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly.

1. Ověřte a rozpracujte podmínky syntézy sloučenin typu $\text{Er}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$, kde $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0$. Pro přípravu vzorků použijte keramický způsob a jako výchozí suroviny CeO_2 , TiO_2 a Er_2O_3 .
2. Prozkoumejte barevné možnosti těchto sloučenin v závislosti na obsahu ceru a titanu a také teplotě výpalu.
3. Objektivně zhodnoťte kvalitu pigmentů a ověřte aplikační vlastnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů, resp. keramických glazur.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.**
Katedra anorganické technologie
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Blanka Hablovičová**
Katedra anorganické technologie
Datum zadání bakalářské práce: **9. února 2017**
Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 9. února 2017

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, 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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 16. 6. 2017

Patrik Vaško

Děkuji prof. Ing. Petře Šulcové, PhD. za cenné rady, připomínky a trpělivost při vypracování této bakalářské práce. Rád bych také poděkoval Ing. Blance Hablovičové za odborné vedení a rady při experimentální části bakalářské práce.

OBSAH

1	ÚVOD	12
2	TEORETICKÁ ČÁST	13
2.1	Pigmenty	13
2.1.1	Anorganické pigmenty.....	13
2.2	Pyrochlorové sloučeniny	15
2.3	Barevné vlastnosti pigmentů	17
2.3.1	Příčiny barevnosti	18
2.3.2	Hodnocení barevnosti	20
2.4	Velikost částic práškových materiálů.....	21
2.5	Rentgenová difrakční analýza	22
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
3.1	Použité chemikálie a zařízení.....	24
3.1.1	Použité chemikálie	24
3.1.2	Použitá zařízení.....	24
3.2	Příprava pigmentů typu $\text{Er}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$	24
3.3	Kalcinace reakční směsí	25
3.4	Zpracování kalcinátu	25
3.5	Aplikace pigmentů	25
3.5.1	Aplikace pigmentů do organického pojivového systému	25
3.5.2	Aplikace pigmentů do keramické glazury	26
3.6	Měření barevnosti aplikovaných pigmentů	26
3.7	Měření velikosti částic připravených pigmentů	27
3.8	Rentgenová difrakční analýza připravených pigmentů	27
4	DISKUZE	28
4.1	Hodnocení barevných vlastností pigmentů typu $\text{Er}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$	28

4.1.1	Vliv složení na barevnost pigmentů při teplotě výpalu 1400 °C	28
4.1.2	Vliv složení na barevnost pigmentů při teplotě výpalu 1500 °C	30
4.1.3	Vliv složení na barevnost pigmentů při teplotě výpalu 1600 °C	32
4.2	Granulometrické složení připravených pigmentů typu $\text{Er}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$	34
4.2.1	Vliv složení na velikost částic pigmentů vypálených při teplotě 1400 °C	34
4.2.2	Vliv složení na velikost částic pigmentů vypálených při teplotě 1500 °C	35
4.2.3	Vliv složení na velikost částic pigmentů vypálených při teplotě 1600 °C	36
4.3	Rentgenová difrakční analýza pigmentů $\text{Er}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$	37
5	ZÁVĚR	40
6	POUŽITÁ LITERATURA.....	41
7	PŘÍLOHA – TABULKY	43
8	PŘÍLOHA – VZORNÍKY	44

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

a^*	barevná souřadnice (zelená – červená)
b^*	barevná souřadnice (modrá – žlutá)
CIE	mezinárodní komise pro osvětlení (Commission International de l'Eclairage)
CPMA	Color Pigments Manufactures Association
d_{10}, d_{50}, d_{90}	velikost částic, která obsahuje 10 %, 50 %, 90 % částic ve vzorku
d_{hkl}	mezirovinná vzdálenost
H°	míra barevného tónu v cylindrické soustavě [$^\circ$]
L^*	souřadnice jasu
Ln	lanthanoidy
n	řád difrakce
$R(\lambda)$	odrazivost zakalené a zbarvené vrstvy (remise)
S	sytost barvy
SOFC	solid-oxide fuel cell
$S(\lambda)$	spektrální složení dopadajícího světla
USD	americký dolar
X, Y, Z	trichromatické složky
YSZ	yttrium stabilized zirkonia
$\beta(\lambda)$	spektrální součinitel odrazu
Θ	difrakční úhel
λ	vlnová délka [nm]
$\varphi(\lambda)$	spektrální složení odraženého světla

ABSTRAKT

Předkládaná bakalářská práce se zabývá syntézou směsných oxidických pigmentů typu $\text{Er}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$, kde $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75; 2,0$. Cílem bylo prozkoumat barevné možnosti těchto sloučenin v závislosti na obsahu ceru a titanu a také teplotě výpalu (1400, 1500, 1600 °C).

Všechny připravené pigmenty byly aplikované do organického pojivového systému a do transparentní keramické glazury P 07410 a ověřeny aplikační vlastnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování těchto systémů. Barevné vlastnosti pigmentů byly objektivně zhodnoceny pomocí barevných souřadnic L^* , a^* , b^* a nejzajímavější pigmenty, podrobeny rentgenové difrakční analýze.

Klíčová slova

Anorganické pigmenty

Pyrochlorové sloučeniny

Barevné vlastnosti pigmentů

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the synthesis of mixed oxides of the type $\text{Er}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$, where $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75; 2,0$. The aim was to explore the colorful possibilities of these compounds depending on the content of cerium, titanium and also on the temperature of firing (1400, 1500, 1600 °C).

All prepared pigments were applied into organic bonding system and into transparent ceramic glaze P 07410. Next, the application characteristics were verified in terms of their use for coloring of these systems. Colorful properties of the pigments were objectively assessed using color coordinates L^* , a^* , b^* and the most interesting pigments were subjected to X-ray diffraction analysis.

Keywords:

Inorganic pigments

Pyrochlore compounds

Color properties of pigments

1 ÚVOD

Anorganické pigmenty jsou aktuálním a zajímavým tématem, především pak v posledních letech, kdy dochází k výrazné spotřebě pigmentů. Je to důsledek stále širšího použití pigmentů pro vybarvování nátěrových hmot, plastů a keramiky, pokud to termická a chemická stabilita pigmentů dovolí. Výrazně přispívá možnost použití v nových aplikacích ve stavebnictví, tj. betony, fasádní hmoty, barevné střešní krytiny, zámková dlažba.¹

V roce 2005 činila světová produkce anorganických pigmentů přibližně 6 milionů tun, což představuje hodnotu asi 14 miliard USD.² Odhadovaná spotřeba pigmentů v roce 2000 činila 69 % oxidu titaničitého, 14 % oxidů železa, 3,5 % litoponu, 1 % oxidu zinečnatého, <1 % oxidy chromu, <0,5 % ultramarínu a další pigmenty, které jsou zastoupeny v množství méně než procento.³

Některé dřívější důležité anorganické pigmenty musely být nahrazeny, a to hlavně kvůli své toxicitě, tedy nežádoucími vlivy na člověka a prostředí, a také novým zákonům o životním prostředí. Jedná se hlavně o pigmenty, kde se vyskytuje Pb, Cr⁶⁺, Cd, As, Hg. Ovšem ochrana životního prostředí není jediná hnací síla při vývoji nových pigmentů. Nalezení nových pigmentů a zlepšení již existujících pigmentů vede ke zlepšení vlastností a objevení nových barevných efektů dostupných pro průmysl. Do této skupiny se řadí tzv. high performance pigmenty.³

Tato bakalářská práce je zaměřena na syntézu pigmentů z lanthanoidů (Er, Ce). Lanthanoidy, respektive jejich oxidy jsou vhodné jako výchozí suroviny, hlavně kvůli své toxické nezávadnosti, kdy u nich není pozorován žádný negativní vliv na člověka. U pigmentu tohoto typu a pigmentů, u kterých se má dosáhnout ekologické přijatelnosti, se musí počítat s vyšší ekonomickou náročností, kdy výchozí suroviny mohou být drahé, tak jako v případě lanthanoidů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Pigmenty

Pigmenty jsou práškové látky, které po rozptýlení ve vhodném prostředí mají krycí nebo vybarvovací schopnosti či jiné speciální vlastnosti, jako například termickou a chemickou odolnost. Aplikují se do tzv. pojiva, což je například plast, pryž, glazura, keramická hmota atd., ve kterém se jemně dispergují, avšak nerozpouštějí se, takže pojivo s aplikovaným pigmentem představuje heterogenní směs. Nanesením heterogenní směsi na vhodný podklad vzniká ochranná vrstva, která prodlužuje životnost a zefektivňuje použití různých výrobků a také příznivě ovlivňuje vzhled. Pigmenty pomáhají dotvářet pracovní a životní prostředí z estetického hlediska.¹

Pigmenty se začaly objevovat už na samém počátku lidstva, neboť jak člověk začal vnímat krásu barev, snažil se získávat látky, kterými by mohl obarvit oděv, něco namalovat nebo ozdobit své tělo. Toto tvrzení dokládají také jeskynní kresby z té doby. Používaly se převážně pigmenty anorganického původu, především hlinky a okry, které po jemném roztlučení a smíšení s tukem, sloužily jako první jednoduché malířské barvy. Žluté okry obsahují oxid-hydroxid železitý, červené oxid železitý. Mezi nejznámější hlinky patří ty, kterým barvu dodávají příměsi železitých rud. V přírodě se hlinky vyskytují žluté, hnědé, černé, červené, bílé a zelené. Pigmenty se také začaly získávat zpracováním různých nerostů, a to pouhou úpravou fyzikálními procesy, jako je mletí, promývání a sušení, či také následnou chemickou úpravou. Nejznámější pigmenty byly z minerálu, jako je auripigment (As_2S_3 , žlutá), malachit ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, zelená), azurit ($Cu(OH)_2 \cdot 2CuCO_3$, modrá) a další.¹

Kromě anorganických existují také organické pigmenty, které nemají tak veliký význam z hlediska výroby a spotřeby a jsou produkovány v několikanásobně menších množstvích. Organické pigmenty vznikají přirozenou proměnou rostlinných nebo živočišných látek, ovšem dnes se nejčastěji vyrábějí uměle. Jsou obvykle méně stálé. V minulosti jako nejznámější a nejpoužívanější organický pigment byl sytě červený karmín, který se vyráběl z košenily. Mezi nejstarší barvivo patří indigo, které má modrou barvu.¹

2.1.1 Anorganické pigmenty

Anorganické pigmenty mají jednoduché chemické složení a většinou se jedná o oxidy, sulfidy či sírany, takže vlastní chemismus jejich přípravy je poměrně jednoduchý. Nicméně při

výrobě pigmentů je kladen důraz na jejich vysokou kvalitu, tzn. čistota, velikost a tvar částic, speciální vlastnosti atd. Technologie výroby anorganických pigmentů patří k těm nejnáročnějším.¹

Pigmenty, které pouze zakalují nebo vybarvují prostředí, ve kterém jsou dispergovány se nazývají základní (klasické) a dělí se podle výsledného barevného odstínu při vybarvování. Nejpoužívanější anorganický pigment je titanová běloba, což je bílý pigment. Existují také barevné pigmenty, kam se řadí například železité pigmenty a oxid chromitý, a jako další jsou černé pigmenty (saze). Jestliže pigmenty kromě vybarvovací schopnosti mají speciální vlastnost, tak jsou označovány jako speciální pigmenty. Mezi tyto vlastnosti patří vysoká termická a chemická stabilita (keramické pigmenty), antikoroziční schopnosti (fosforečnan zinečnatý), kovový lesk (hliníkové bronze), luminiscenční, popřípadě magnetické vlastnosti.¹

Existuje řada klasifikačních systémů pro keramické pigmenty. Jedním z nejrozšířenějších je systém celosvětové organizace CPMA (Color Pigments Manufacturers Association), který klasifikuje keramické barevné pigmenty do 14 kategorií dle jejich struktury. Tento systém také přiřazuje pigmentům označení pomocí kombinace tří čísel. První číslo označuje třídu podle struktury pigmentu (tzn. kterému minerálu struktura odpovídá), druhé dvojcísle je pořadové číslo pigmentu a třetí označuje barevný odstín. Například Neapolská žluť je dle tohoto systému charakterizována číselným označením 10-14-4, kde číslo 10 označuje pyrochlorovou strukturu, 14 pak pořadové číslo a číslo 4 odpovídá žlutému barevnému odstínu. Tento systém také charakterizuje oblast použití z hlediska možných teplot jejich aplikací. Oblast použití Neapolské žluti spadá do kategorie A, která se vyznačuje nejvyšší termickou stabilitou (1000 – 1400 °C) a proto je vhodná pro aplikace do glazur, smaltů a keramických hmot.⁴

Uplatnění a spotřeba anorganických pigmentů je velická. V Evropě se nejvíce spotřebují pigmenty na bázi titanové běloby a směsných pigmentů v oblasti nátěrových hmot a plastů. Barevné železité pigmenty se používají ve stavebních hmotách (zámková dlažba, barvení betonu a střešní krytiny) a také do plastů. Pigmenty nacházejí také své uplatnění v keramickém a gumárenském průmyslu, metalurgii či elektrotechnice.¹

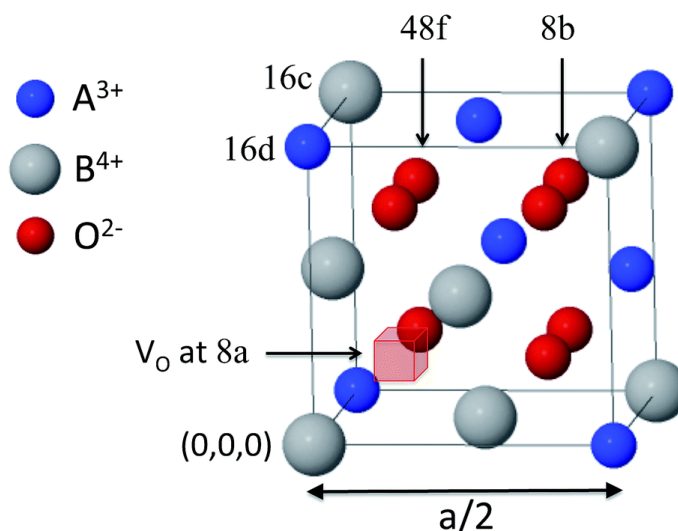
V současnosti je největším výrobcem a dodavatelem anorganických pigmentů v České republice společnost Precheza, a.s. Společnost je významný evropský výrobce titanové běloby. Mezi další produkty patří železité pigmenty.⁵

2.2 Pyrochlorové sloučeniny

Pyrochlorové sloučeniny jsou odvozeny od minerálu pyrochlor vzorce $(\text{NaCa})(\text{NbTa})\text{O}_6\text{F}/(\text{OH})$. Název pyrochlor pochází z řeckého slova pyros – oheň a chlor – zelená, jakmile se totiž zapálí, tak svítí zeleně. Obecný vzorec je $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, krystalizující v kubické plošně centrované prostorové skupině $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ s osmi molekulami na jednotku buňky.^{6,7}

Materiály, které patří do tohoto strukturního typu, mají velký technologický význam a různé fyzikální vlastnosti, což je důsledek široké škály chemické substituce na místech A a B, pokud jsou splněny požadavky na iontový poloměr a neutrální náboj. Na místě A se může objevovat kation alkalických kovů, kovů alkalických zemin nebo ionty vzácných zemin (Ln). Na místě B se vyskytují přechodné kovy. V literatuře se nachází mnoho kombinací sloučenin iontového náboje $(\text{A}^{3+}, \text{B}^{4+})$, $(\text{A}^{2+}, \text{B}^{5+})$, $(\text{A}^+\text{A}'^{2+}, \text{B}^{4+})$, $(\text{A}^+, \text{B}^{6+})$, $(\text{A}^+, \text{B}^{5+}\text{B}'^{6+})$, ale také mnoho dalších kombinací, které mohou vést ke složitější stechiometrii. Toto velké množství kombinací vede k materiálům se zajímavými fyzikálními vlastnostmi, a proto je lze aplikovat jako iontové vodiče, nebo také paramagnetické, feromagnetické až antiferomagnetické látky. Pyrochlorové sloučeniny se používají v oblasti pigmentů, katalyzátorů, nebo jako lapače radioaktivních odpadů, či materiály plynových turbín, diesellových motorů, vysoce tepelně odolných potahových materiálů a další.^{6,7,8}

Ideální pyrochlorová struktura $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ obsahuje čtyři krystalografické neekvivalentní atomy A, B, O a O' uspořádané do vzájemně propojených AO_8 a BO_6 polyedrů. Kationty A jsou větší (iontový poloměr $\sim 1 \text{ \AA}$) a nacházející se na pozici 16d $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Menší B kationty (iontový poloměr $\sim 0,6 \text{ \AA}$) jsou umístěny v poloze 16c (0, 0, 0). Aniont O obsazuje pozici 48f $(x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ a aniont O' polohu 8b $(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8})$. Stabilita pyrochlorové struktury závisí na poměru poloměru kationtů A a B čili r_A/r_B . Soustava za normálního tlaku je stabilní při poměru $r_A/r_B = 1,46$ až $1,78$. Pokud jsou hodnoty r_A/r_B menší, tak to vede obvykle k neuspořádanosti kationtů a aniontů v krystalové mřížce, které tak vytvářejí poruchy fluoritové fáze. Poruchy mohou být vyvolány změnou složení, zvyšujícím se tlakem, teplotou a vysokoenergetickým zářením.^{7,9}



Obrázek 1: Část krystalové mřížky pyrochloru $A_2B_2O_7$ ¹⁰

Pyrochlorové sloučeniny $A_2B_2O_7$ jsou předmětem rozsáhlého výzkumu kvůli jejich širokému spektru fyzikálních, chemických a magnetických vlastností, které závisí na substituci iontů na A a B kationtových místech. Sloučeniny tohoto typu jsou vhodné materiály pro elektrolyty a anody pro aplikaci v palivovém článku s elektrolytem na bázi pevných oxidů (SOFC). Ve skutečnosti při 727 °C může iontová vodivost pyrochlorových sloučenin dosahovat $5 \cdot 10^{-2}$ S/cm, což je hodnota, která je srovnatelná s kubickým zirkonem, který je stabilizovaný ytriem (YSZ) – elektrolyt pro vývoj SOFC.^{11,12}

Titaničitany vzácných zemin $Ln_2Ti_2O_7$ (kde Ln je iont vzácných zemin) s pyrochlorovou strukturou jsou zkoumány pro použití jako potenciální uložení nukleárního a aktinidového odpadu. V současnosti jsou jednou z klíčových fází keramiky založené na Synrocu (syntetický kámen) bohatého na pyrochlor, pro použití jako geologický imobilizér přebytku plutonia z vyřazených nukleárních zbraní. Jednoduché krystaly těchto materiálu tvoří základ pro další zkoumání ozařování těžkými částicemi, jako je aktinidové dopování materiálů.^{12,13}

Magnetické chování titanátových pyrochlorů je také zajímavé kvůli jejich různým a často nekonvenčním magnetickým stavům.¹⁴ V těchto materiálech vytváří magnetické ionty Ln mřížku čtyřúhelníku s rohovým sdílením, což je 3D archetyp pro geometrickou frustraci. Tato frustrace je základem řady zajímavých neregulovaných magnetických stavů při nízkých teplotách, jako jsou spinová kapalina, spinová skla a stav spinového ledu.¹²

U pyrochlorových sloučenin $A_2B_2O_7$ (A = Eu, Dy; B = Ti, Zr) byl sledován vliv složení na chování pyrochloru pod vysokým tlakem. RTG difrakcí bylo zjištěno, že všechny studované

vzorky přechází na vysokotlakou strukturu cotunnitu (minerál PbCl_2). Kation B má větší efekt na tlak přechodu než kation A, kde je náběh fázové transformace při ~ 41 GPa pro $B = \text{Ti}$ a ~ 16 GPa pro $B = \text{Zr}$. Kation A ovlivňuje kinetiku fázové transformace. Pokud má kation A menší poloměr iontu např. $A = \text{Dy}$, tak transformace probíhá rychleji, než při větším poloměru iontu např. $A = \text{Eu}$.¹⁵

Pomocí Ramanové spektroskopie byly zjištěné rozdíly ve stupni uspořádání na krátkou vzdálenost při různých složeních. Díky velké fázové frakci cotunnitu při vysokém tlaku pro složení s $B = \text{Zr}$, bylo toto pozorované i na Ramanových spektrech, avšak ve větším množství pro $A = \text{Eu}$, než pro $A = \text{Dy}$. To je připisované ke zvýšenému uspořádání na krátkou vzdálenost v původní struktuře pyrochloru $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ v porovnání s defektní fluoritovou strukturou $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.¹⁵

Hydrotermální metodou byly připravené oxidy ($\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) za použití povrchově aktivní látky cetyltrimethyl ammonium bromidu. RTG difrakce, termogravimetrická analýza/diferenciální skenovací kalorimetrie, Ramanova spektroskopie a autoemisní rastrovací mikroskopie byly použité k charakterizaci fázové struktury, tepelného rozkladu a morfologie vzniklých materiálů. Kvalitativní analýza indikuje, že takto připravené materiály mají fluoritový typ struktury. Mřížkové parametry a velikost krystalů je spojená s poloměrem iontů. Aktivační energie růstu krystalů má stoupající trend s klesajícím poloměrem iontů. Použitím RTG difrakce a Ramanové spektroskopie bylo zjištěno, že všechny oxidy ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ a $\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$) vykazují fluoritovou strukturu, nikoliv strukturu pyrochloru. Aktivační energie růstu krystalu je v pořadí: $\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 > \text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 > \text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 > \text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$. Vlastnosti spojené s odolností vůči slinování $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ klesají s nárůstem iontového poloměru Ln .¹⁶

2.3 Barevné vlastnosti pigmentů

Barva je definovaná jako vjem, jehož výsledný barevný efekt zprostředkovává lidské oko, které je citlivé na tzv. viditelné oblasti spektra. Oko rozlišuje charakter dopadajícího světla, tj. intenzitu světla a vnímanou barvu a rozeznává také směr dopadajících světelných paprsků. Na vznik barevného vjemu se tedy nepodílí pouze lidské oko, ale velmi důležitou úlohu hraje také dopadající světlo, protože v úplné tmě nelze barvu rozeznat. Oko si také vytváří vjem tvaru pozorovaných předmětů a v lidském mozku se pak vytváří celkový vjem pozorovaného okolí, obohacený o informace získané z ostatních smyslových orgánů.¹

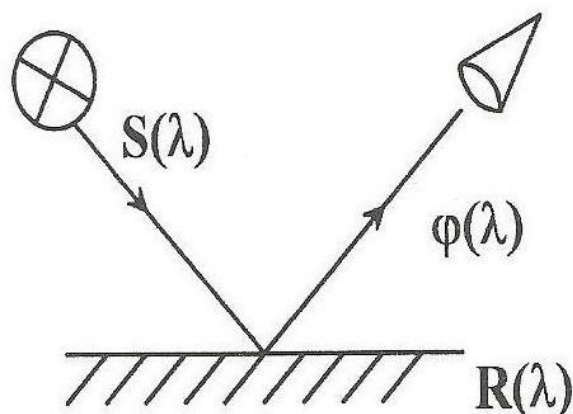
Pod pojmem viditelné světlo se rozumí světelné záření, jehož podstatou je elektromagnetické vlnění o vlnových délkách v rozmezí 380 – 770 nm, které je schopno vyvolat barevný počitek. Bílé denní světlo obsahuje záření s vlnovými délkami v celém vlnovém rozsahu a lze ho rozložit na užší oblasti (barevné spektrum), které mají barevný odstín (tón). Vjemy barevných odstínů se označují jako pestré barvy. Vjemy, které nemají barevný odstín (bílá, černá, šedá), jsou označovány jako nepestré barvy. Viditelné světlo s nejdelší vlnovou délkou je červené a s nejkratší fialové (tab. 1).¹

Tabulka 1: Barevné spektrum bílého denního světla

λ (nm)	Barevný odstín
380 – 440	fialový
440 – 500	modrý
500 - 560	zelený
560 - 590	žlutý
590 - 620	oranžový
620 - 770	červený

2.3.1 Příčiny barevnosti

Nanášením heterogenní směsi (pigment dispergovaný v pojivu) na vhodný podkladový materiál vznikají vrstvy, které jsou zhotovovány z důvodu ochrany materiálu (nátěry kovových konstrukcí či různých keramických materiálů), z důvodu zlepšení vlastností nebo pro estetické úpravy různých výrobků. Tyto vrstvy jsou pigmentem zakaleny a působí na pozorovatele odraženým světlem. Barva tohoto odraženého světla je určena jeho spektrálním složením $\varphi(\lambda)$, které závisí na spektrálním složení dopadajícího světla $S(\lambda)$ a na odrazivosti zakalené a zbarvené vrstvy $R(\lambda)$ (obr. 2). Předpokladem je, že vrstva je vždy natolik silná, aby se neuplatňoval odraz od materiálu pod krycí vrstvou.¹



Obrázek 2: Odraz paprsků na barevné vrstvě¹

Měřítkem remise (odrazu) je tzv. spektrální součinitel odrazu $\beta(\lambda)$, který je definován jako poměr odraženého světla předmětem při určité vlnové délce ku světlu odraženému od ideálně bílé plochy reprezentované vrstvou BaSO_4 nebo MgO , pak platí $\beta(\lambda) = R(\lambda)/100$. Vynesením hodnot $\beta(\lambda)$ či $R(\lambda)$ v závislosti na vlnové délce se získají remisní křivky.¹

Vjem ideálně bílého pigmentu by vznikl, kdyby docházelo k odrazu bílého denního světla v celém rozsahu jeho vlnových délek. Jako absolutně černý pigment by se jevil ten, který by světlo všech vlnových délek absorboval. Ve skutečnosti se běloby a černě pouze přibližují těmto barvám. Pokud dochází k neúplnému, ale vždy stejnému odrazu při všech vlnových délkách, jeví se pigment jako šedý. Pestré pigmenty odrážejí jen určitou část spektra bílého denního světla, které odpovídá jejich barevnému odstínu a zbylou část spektra absorbují. Barevné pigmenty nemají absolutně čistý barevný odstín, neboť neodráží světlo jen jedné vlnové délky.¹

Absorbuje-li částice pigmentu určité vlnové délky, jeví se v barvě doplňkově. Absorpce viditelného světla je spojena s excitací elektronů. Atomy či ionty lze dělit a čtyři skupiny podle uspořádání elektronů:

1. Atomy, jejichž orbitaly jsou elektrony zcela obsazeny a nedochází tedy ke zbarvení (k absorpci ve viditelné části spektra). Patří sem oxidy a soli anorganických kyselin (ZnO , BaSO_4 , litopon).
2. Atomy, které nemají zcela zaplněný jen poslední orbital. Jsou obvykle bezbarvé.
3. Atomy s ne zcela zaplněnými d-orbitaly, tj. přechodné prvky a jejich ionty (Ni , Fe , Co , Mn), které vytvářejí energetické možnosti pro absorpci ve viditelné části spektra.

4. Další skupinu tvoří atomy a ionty s ne zcela zaplněnými f-orbitaly, které obvykle způsobují barevnost. Patří sem prvky vzácných zemin.

Z hlediska barevnosti jsou tedy významné hlavně přechodné prvky, které jsou vestavěny ve vhodné struktuře, buď jako její součást nebo jako její příměs.¹

2.3.2 Hodnocení barevnosti

Barevnost lze vizuálně hodnotit porovnáním vzorku se standardy. To je však ovlivněno subjektivními vlastnostmi hodnotitele. Aby bylo možné pro jakýkoliv barevný odstín nalézt dostatečně blízky standard, je třeba vytvořit systematické soubory, tj. atlasy barev, které obsahují několik set až tisíc standardů. Mezi nejznámější patří Munsellův atlas barev, dále pak Ostwaldův. Dalším systémem pro uspořádání barev je systém DIN 6164.¹

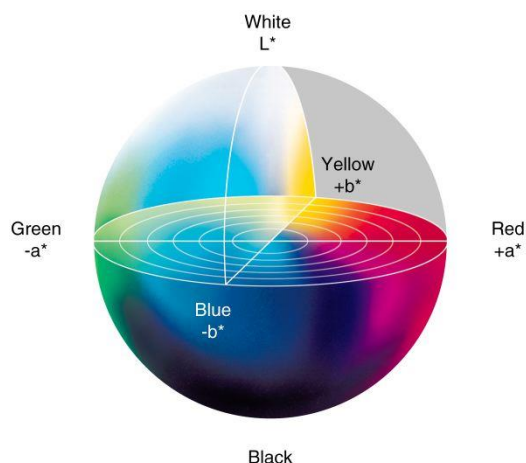
Barvu je však nutné vyjádřit a zaznamenat takovým způsobem, který by byl nezávislý na individuálním posudku a byl by použitelný a srovnatelný na různých pracovištích a laboratořích. Dnes je nejrozšířenějším způsobem hodnocení barevnosti tzv. prostor stejných barevných diferencí CIE $L^*a^*b^*$. Souřadnice L^* odpovídá jasů, souřadnice a^* a b^* vyjadřují barevný tón.¹

Pravoúhlé souřadnice L^* , a^* , b^* lze převést do cylindrických souřadnic L^* , S , H° a platí:

$$S = (a^{*2} + b^{*2})^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$H^\circ = \arctg(b^*/a^*) \quad (2)$$

kde L^* je souřadnice jasů, S míra sytosti barvy a H° je míra barevného tónu. H° je úhel, který svírá přímka procházející místem vzorku v a^* , b^* diagramu a bodem $a^* = b^* = 0$ s kladnou osou a^* . Červený, žlutý, zelený a modrý tón jsou umístěny přibližně pod úhly 0° , 90° , 180° a 270° (obr. 3).¹



Obrázek 3: Rozmístění barev v Hunterově diagramu¹⁷

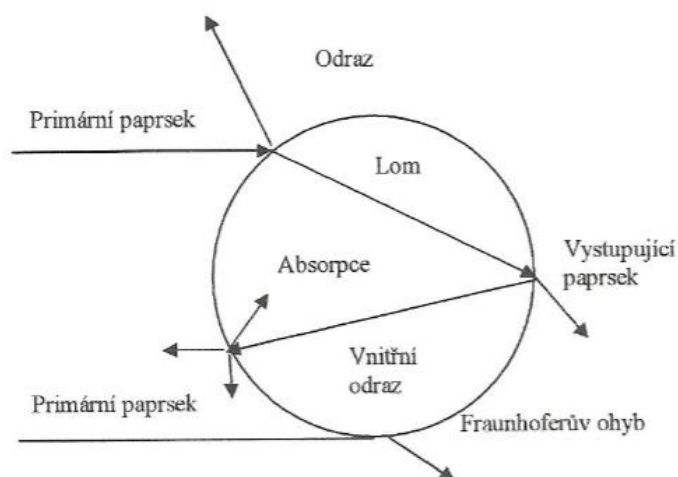
2.4 Velikost částic práškových materiálů

Jednou z nejsledovanějších charakteristik je velikost částic práškových materiálů, respektive distribuce velikosti částic, neboť zrnitost soustavy je jedním z rozhodujících parametrů, které ovlivňují její technologické vlastnosti. Velikost částic úzce souvisí s optickými vlastnostmi pigmentů, a to hlavně mechanismem rozptylu světla v pigmentové aplikaci, a tedy jeho kryvostí a barvivostí.¹

Optimální velikost částic pigmentů se pro většinu aplikací pohybuje v intervalu 0,1 – 10 μm . Při měření velikosti částic se nejvíce uplatňují metody sedimentační, mikroskopické, metody založené na ohybu a rozptylu světla a také síťová analýza. Mezi moderní a široce využívané metody patří sedimentační metody s využitím fotodetektorů nebo detektorů rentgenového záření, metody využívající rozptylu světla částicemi s vyhodnocením na základě Mieho teorie nebo Fraunhoferovy aproximace. Technický rozvoj v oblasti laserové a mikropočítačové techniky vedl k výrobě zařízení, které ke zjišťování distribuce velikosti částic využívá ohybu a rozptylu monochromatického světla na částicích pohybujících se volně v tekutině.¹

Pokud dopadne světlo na kulovou částici, částečně se absorbuje a částečně se různými mechanismy rozptýlí do prostoru kolem částice (obr. 4). Intenzita rozptýleného světla do prostoru je závislá na vlnové délce světla a průměru částice. Rozdělení intenzity světla se mění podle toho, zda je průměr částice ve srovnání s vlnovou délkou dopadajícího světla větší nebo menší. Pokud je průměr kulových částic srovnatelný s vlnovou délkou dopadajícího světla, dochází k Mieho rozptylu. Úhlové rozdělení intenzit světla ztrácí svoji nezávislost na průměru

kulové částice a objevují se maxima a minima, ze kterých se dají matematickým postupem odvodit počty a průměry částic. Ke stanovení distribuce velikosti částic pigmentů se používá tento způsob, ovšem je nutná znalost indexu lomu materiálu i kapaliny, absorpčního indexu materiálu a přístroj musí být vybaven příslušnými detektory pro snímání rozptýleného světla.¹



Obrázek 4: Rozptyl a ohyb světla na kulové částici¹

2.5 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza slouží ke studiu krystalických i nekrystalických materiálů. Je to optická metoda chemické analýzy, která využívá dvou vlastností vlnového záření, a to jeho rozptylu a interference rozptýleného záření.¹⁸

Rentgenové záření je elektromagnetické vlnění o vlnové délce 0,01 až 4,5 nm. Vzniká dopadem rychle letících částic nebo kvant záření na látku nebo při ohybu dráhy elektronů pohybujících se rychlostí blízkou rychlosti světla v synchronu. Při dopadu rentgenových paprsků na krystalovou strukturu se jednotlivé atomy stanou zdroji rentgenového záření stejné vlnové délky. Paprsky, které takto vznikají, začnou navzájem interferovat a vytvářet paprsky difraktované, jejichž směr je odlišný od směru paprsků dopadajících. Prostorové rozložení difraktovaných vln vytváří difrakční obraz krystalu.¹⁸

Detekce rentgenového záření se provádí různými typy detektorů. Nejčastěji jsou používány scintilační, polovodičové a plynové detektory. Úloha detektorů je převést dopadající fotony rentgenova záření na paměťové pulsy, které jsou dále zpracovány vhodnou vyhodnocovací technikou.¹⁸

K vysvětlení difrakce rentgenového záření na krystalu byly vypracovány dvě teorie, kinematická Lauem a dynamická Darwinem a Ewaldem. Geometrickou distribuci difrakcí lze ekvivalentně popsat pomocí Braggovy rovnice:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (3)$$

kde n je celé číslo, které vyjadřuje řád difrakce, d_{hkl} je mezivrstevná vzdálenost, λ je vlnová délka záření a θ je difrakční úhel. Aby došlo interferencí k zesílení odraženého paprsku musí být splněna podmínka, že dráhový rozdíl paprsků musí být roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření.¹⁸

Rentgenová difrakční analýza se využívá pro kvalitativní a kvantitativní fázovou analýzu. Fázová analýza je založena na tom, že každá krystalická látka poskytuje unikátní difraktogram (tj. polohy a intenzity difrakčních čar). V případě stejného chemického složení lze jednoznačně rozlišit krystalové modifikace látky. Pokud má směs více fází, potom každá fáze difraktuje nezávisle na ostatních. Intenzity difrakčních čar každé fáze jsou úměrné její koncentraci ve směsi. Polohy difrakcí se vyjadřují v mezivrstevných vzdálenostech.¹⁸

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie a zařízení

3.1.1 Použité chemikálie

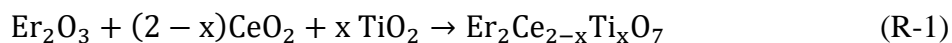
Oxid ceričitý (99,5%)	CeO ₂	ML – Chemica, ČR
Oxid erbitý (99,9%)	Er ₂ O ₃	Alfa Aesar, USA
Oxid titaničitý (99%)	TiO ₂	Precheza, a.s., ČR
Difosforečnan tetrasodný (p.a.)	Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	Pliva – Lachema, a.s., ČR
Transparentní bezolovnatá glazura	P 074 10	Glazura, s.r.o., ČR
Disperzní akrylátový lak	Parketol	Balakom, a.s., ČR

3.1.2 Použitá zařízení

Elektrická laboratorní pec (do 1600 °C)	Clasic CZ, s.r.o., ČR
Spektrofotometr ColorQuest XE	HunterLab, USA
Mastersizer 2000/MU	Malvern Instruments Ltd., VB
Laboratorní váhy KERN EG 420	KERN&Sohn, GmbH, SRN
Birdův aplikátor	
Neglazovaný keramický střep	
Lesklý bílý neabsorbující papír	
Běžné laboratorní vybavení	

3.2 Příprava pigmentů typu Er₂Ce_{2-x}Ti_xO₇

Směsné oxidické pigmenty typu Er₂Ce_{2-x}Ti_xO₇, kde pro x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1; 1,25; 1,50; 1,75; 2, byly připraveny keramickým způsobem podle rovnice:



Jako výchozí suroviny byly použity CeO₂ (99,5%), TiO₂ (99%), Er₂O₃ (99,9%). Navážky byly vypočítány na celkové množství 8 g pigmentu. Stechiometrická množství

výchozích surovin byla navažována na analytických vahách s přesností na tři desetinná místa. U navážených surovin byla provedena homogenizace v porcelánové třecí misce, a to tak dlouho, dokud nebyla směs ve všech místech stejně barevná. Takto upravené vzorky byly převedeny do korundových kelímků a podrobeny výpalu v elektrické peci při požadovaných teplotách.

3.3 Kalcinace reakční směsí

Kalcinace je pro přípravu pigmentů nesmírně důležitá, neboť při zahřívání reakční směsi za vysokých teplot, dochází k odstranění chemicky vázané vody a k rozkladu některých látek na oxidy. Tyto oxidy spolu reagují za vzniku produktu. Proces kalcinace je z celé přípravy pigmentů energeticky nejnáročnější.¹⁹

Reakční směsi byly kalcinovány při teplotách 1400 °C, 1500 °C, 1600 °C. Pigmenty byly vypáleny v elektrické peci po dobu pěti hodin a rychlost ohřevu byla 10 °C/min.

3.4 Zpracování kalcinátu

Po vychladnutí byly pigmenty vyjmuty z pece a rozetřeny v porcelánové misce, i když se trochu spékaly, tak nemusely být podrobeny mletí. Jednotlivé vzorky byly poté převedeny do označených obalů.

3.5 Aplikace pigmentů

3.5.1 Aplikace pigmentů do organického pojivového systému

Mezi nejdůležitější fyzikálně-optické vlastnosti pigmentů se řadí krycí schopnost a barevnost. Pro posouzení těchto vlastností se používá stahovací zkouška, ke které jsou potřeba jednoduché nástroje. Poskytuje přijatelné výsledky, pokud jde o barvu i kryvost pigmentu.¹

Na špičku kopisty bylo odebráno 0,1 g pigmentu a vložen do achátové misky, kde byl rozetřen. Poté k němu bylo přidáno 0,5 cm³ akrylátového disperzního laku. Pomocí tloučku byl pigment s lakem převeden na hustou pastu schopnou tečení. Takto připravená pasta byla nanášena na neabsorbující bílý lesklý papír, a to tak, aby vytvořila tenkou linii na okraji. Následně pomocí Birdova aplikátoru tažením přes pastu se vytvořila hladká vrstva nátěrové

hmoty. Šířka štěrbin Birdova aplikátoru byla 100 μm . Po zaschnutí na vzduchu byl nátěr připraven podrobit se zkoušce barevných vlastností na přístroji ColorQuest XE.¹⁹

3.5.2 Aplikace pigmentů do keramické glazury

Keramická glazura, která byla použita při této aplikaci, je transparentní bezolovnatá glazura P 074 10. Při aplikaci pigmentů do keramické glazury se posuzují barevné vlastnosti, ale také chemická a termická stabilita.

Na vahách bylo naváženo 0,1 g pigmentu a 0,9 g glazury (s přesností 0,01 g), což odpovídá 10 hmot. % pigmentu v celé směsi. Směs byla smíchána v keramické misce a po zhomogenizování bylo přidáno 1,25 ml destilované vody. Směs byla opět zhomogenizovaná pomocí štětce a rovnoměrně nanášena na suchý bílý keramický střepek o rozměrech 2,5 x 2,5 cm. Po zaschnutí nanesené vrstvy při laboratorní teplotě byly keramické střepky vloženy do elektrické pece a vypáleny při teplotě 1050 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min po dobu 15 minut. Po zchladnutí keramického střepku byl barevný odstín pigmentu proměřen pomocí přístroje ColorQuest XE.

3.6 Měření barevnosti aplikovaných pigmentů

Barevnost byla měřena pomocí spektrofotometru ColorQuest XE, který poskytuje hodnoty spektrálních dat i trichromatických hodnot. Měřicí otvor u přístroje je 16 mm široký a geometrie měření je $d/8^\circ$, což znamená, že měřený vzorek byl osvětlován difúzně a odražené světlo bylo pozorováno pod úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice. Jako smluvní bílé světlo bylo použito mezinárodně doporučené normalizované světlo s označením D65. Barva vzorku byla vyhodnocena v barevném prostoru CIE $L^*a^*b^*$.¹

Před každým měřením je nutné přístroj kalibrovat, kde se jako standard používá bílá kachle, která je dodávána výrobcem s cejchovanými hodnotami trichromatických složek X, Y, Z ($X = 80,21$; $Y = 85,07$; $Z = 89,63$ pro podmínky měření D65/10°) a také světelná past (černé těleso).⁹

3.7 Měření velikosti částic připravených pigmentů

Velikost částic pigmentů byla měřena pomocí přístroje Mastersizer 2000/MU. Jedná se o kompaktní a vysoce integrovaný laserový měřicí systém pro analýzu velikosti částic. Tento přístroj využívá rozptylu dopadajícího světla a umožňuje vyhodnotit měřený signál na základě Mieho rozptylu nebo Fraunhoferova ohybu. Velikost částic je vyhodnocována pomocí tzv. červeného světla o vlnové délce 633 nm a tzv. modrého světla o vlnové délce 466 nm. Rozptýlené světlo je snímáno před měřicí celou, za měřicí celou a pro měření laserem i bočně. Přístroj měří velikost částic v rozsahu 0,02 až 2000 μm . Ke správnému vyhodnocení je nutná znalost indexu lomu. Přístroj je vybaven vlastní rozsáhlou databází indexů lomu řady sloučenin.¹

Pro vlastní měření bylo naváženo 0,4 – 0,45 g vzorku pigmentu a přidáno 40 ml roztoku difosforečnanu tetrasodného o koncentraci 0,15 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Vzniklá suspenze byla po dobu 2 minut podrobena dispergaci v ultrazvukové komoře. Takto upravený vzorek se dávkoval do 800 ml roztoku destilované vody obsahující 4,8 ml roztoku difosforečnanu tetrasodného o koncentraci 3 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Vhodnou koncentraci vzorku pigmentu v dispergační kapalině vyhodnotil přístroj automaticky. Poté vzorek proudil do měřicí cely, kde probíhalo měření ve třech cyklech po dvaceti čtyřech sekundách.

Přístroj je propojen s počítačem a lze tak hned získat informace o velikosti částic v systému, a to v podobě hodnot d_{10} , d_{50} , d_{90} .

3.8 Rentgenová difrakční analýza připravených pigmentů

Rentgenová difrakční analýza byla provedena doc. Ing. L. Benešem, CSc. jako servisní měření na katedře obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice. Proměřeny byly barevně nejzajímavější pigmenty $\text{Er}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ kalcinované při teplotách 1400, 1500 a 1600 $^\circ\text{C}$.

Vzorky byly měřeny pomocí difraktometru D8 Advance (poloměru goniometru 17 cm), který využívá rentgenového záření mědi a sekundárního monochromátoru. Vlnová délka použitého záření byla $K_{\alpha 1} = 0,15418$ nm pro úhly $2\Theta < 35^\circ$ a $K_{\alpha 2} = 0,15405$ nm pro úhly $2\Theta > 35^\circ$. Měření bylo provedeno v rozsahu od 10° do 80° (pro úhel 2Θ) při nulovém pohybu vzorku. K detekci rentgenového záření byl použit scintilační detektor a jako vnější standard polykrystalický křemen.⁹

4 DISKUZE

V následujících kapitolách jsou zhodnoceny barevné vlastnosti pigmentů a jejich velikost částic. Jedná se o směsné oxidické pigmenty pyrochlorového typu $\text{Er}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$, kde $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1; 1,25; 1,50; 1,75; 2$. Všechny pigmenty byly připraveny keramickým způsobem, kdy jako výchozí suroviny byly použity CeO_2 , TiO_2 , Er_2O_3 .

Pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému a do transparentní bezolovnaté keramické glazury P 07410. Barevné vlastnosti všech pigmentů byly posuzovány subjektivně a také objektivně na základě hodnot barevných souřadnic L^* , a^* , b^* , které byly získány pomocí spektrofotometru ColorQuest XE. Ze souřadnic byly zhotoveny a^*b^* diagramy.

Všechny naměřené hodnoty barevných souřadnic L^* , a^* , b^* včetně cylindrických souřadnic S (sytylost) a H° (barevný odstín) jsou uvedeny v tabulkách v přílohové části.

4.1 Hodnocení barevných vlastností pigmentů typu $\text{Er}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$

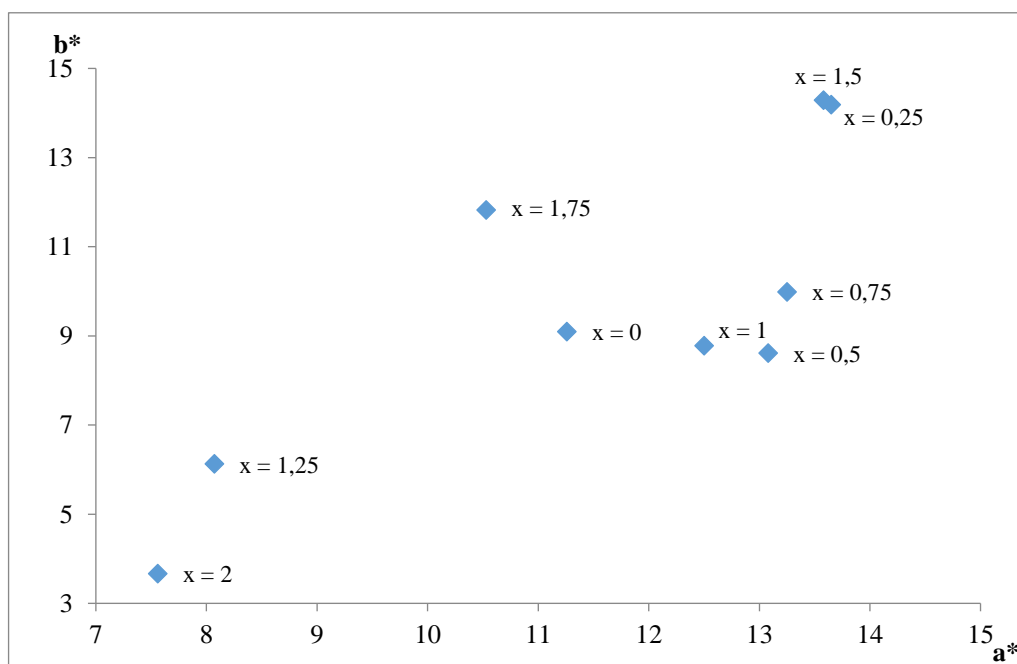
4.1.1 Vliv složení na barevnost pigmentů při teplotě výpalu 1400 °C

Celá řada pigmentů vypálených při 1400 °C a aplikovaných do organického pojivového systému je zobrazena na a^*b^* diagramu v obr. 5, z kterého je vidět, že uvedená řada pigmentů nevykazuje žádný trend, a proto je lze rozdělit do tří skupin.

První skupinu tvoří pigmenty $x = 1,25; x = 2$. Oproti ostatním pigmentům z celé řady se vyznačují nejnižšími hodnotami souřadnic a^* i b^* . Z celé řady pigmentů vypálených při teplotě 1400 °C jsou nejsvětějšími pigmenty s hodnotami jasů $L^* = 88,27$ pro $x = 1,25$ a $L^* = 88,75$ pro $x = 2$. Zároveň mají nejnižší sytylost S (8,40; 10,13). Hodnoty barevných souřadnic jsou uvedeny v tabulce 5 v příloze.

Další skupina pigmentů se vyznačuje malým rozpětím souřadnice b^* (žlutý odstín) a to 8,66 – 9,99. Do této skupiny patří pigmenty: $x = 0; x = 0,5; x = 0,75; x = 1$. Řadí se sem také pigment $x = 1,75$, který je blízko souřadnicemi a^* i b^* , ale výrazně se liší hodnotou H° (48,33), což je maximum z celé řady. Barevně je tento odstín vnímán jako růžově hnědý. Celá skupina pigmentů má sytylost v rozmezí 14,48 – 16,59 a hodnoty H° se pohybují od 33,39 do 48,33. Jedná se o velmi světlé pigmenty, což dokládají také hodnoty jasů od 82,86 po 85,33. Všechny pigmenty, až na výše zmíněný $x = 1,75$, mají světle růžový odstín.

Do poslední skupiny se řadí pigmenty, které jsou nejtmaší. Jde o pigment $x = 0,25$ s hodnotou jasu 81,96 a $x = 1,5$, pro který je jas 72,61, což je zároveň nejnižší hodnota z celé řady. Tento pigment současně dosahuje nejvyšší hodnoty souřadnice b^* (14,29) a barva se po aplikaci do organického pojivového systému jeví jako růžově hnědá. Oba pigmenty dosahují i nejvyšších hodnot souřadnice a^* . Tyto pigmenty jsou vhodné pro aplikaci, neboť mají nejvyšší hodnoty sytosti $S = 19,70$. Pigmenty jsou charakterizovány stejnými hodnotami H° a S .



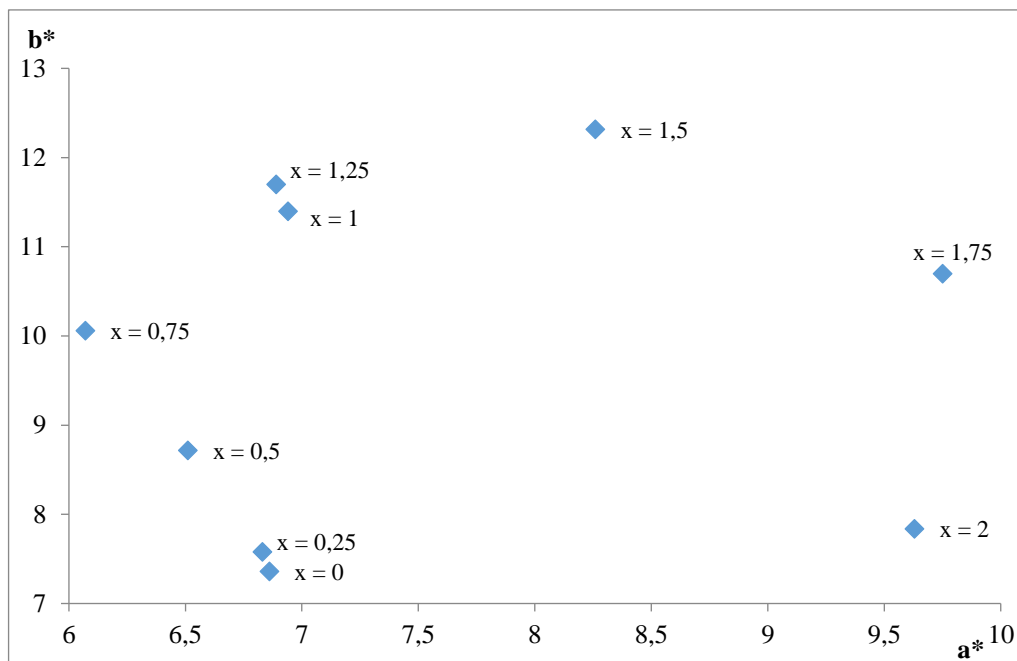
Obrázek 5: Vliv složení na barevnost pigmentů $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ vypálených při teplotě $1400\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do organického pojivového systému

Všechny pigmenty vypálené při teplotě $1400\text{ }^\circ\text{C}$ byly také aplikované do keramické glazury. Na obr. 6 jsou znázorněny souřadnice barevnosti pro jednotlivé pigmenty, přičemž z obrázku je zřejmý trend mezi složením vzorků a barevným odstínem

U pigmentů s rostoucí hodnotou x od 0 do 1,5 se zvyšuje barevná souřadnice b^* až do nejvyšší hodnoty 12,32 ($x = 1,5$). Pro další zvýšení hodnoty x ($x = 1,75$ a $x = 2$) hodnota b^* klesá. Souřadnice a^* nejprve se zvyšujícím se zastoupením titanu klesá, a to v rozmezí od $x = 0$ až $x = 0,75$ a poté postupně narůstá do červenějších odstínů od $x = 1$ do 2. Nejvyšší hodnota barevné souřadnice a^* je u pigmentu $x = 1,75$ (9,75).

Hodnota jasu L^* se s rostoucím x zmenšuje a pigmenty tmavnou. Nejtmaší pigment je $x = 1,75$ (77,88), naopak nejsvětější je pigment bez obsahu titanu $x = 0$ (86,69). Sytost S se postupným přidáváním titanu zvětšuje a nejvyšší hodnoty dosahuje pigment typu $x = 1,5$

(14,83). Hodnoty H° jsou v rozmezí 39,15 až 59,51. Pigmenty mají světle růžový odstín, s výjimkou dvou nejtmavších pigmentů, které jsou růžově hnědé.



Obrázek 6: Vliv složení na barevnost pigmentů $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ vypálených při teplotě $1400\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do keramické glazury P 074 10

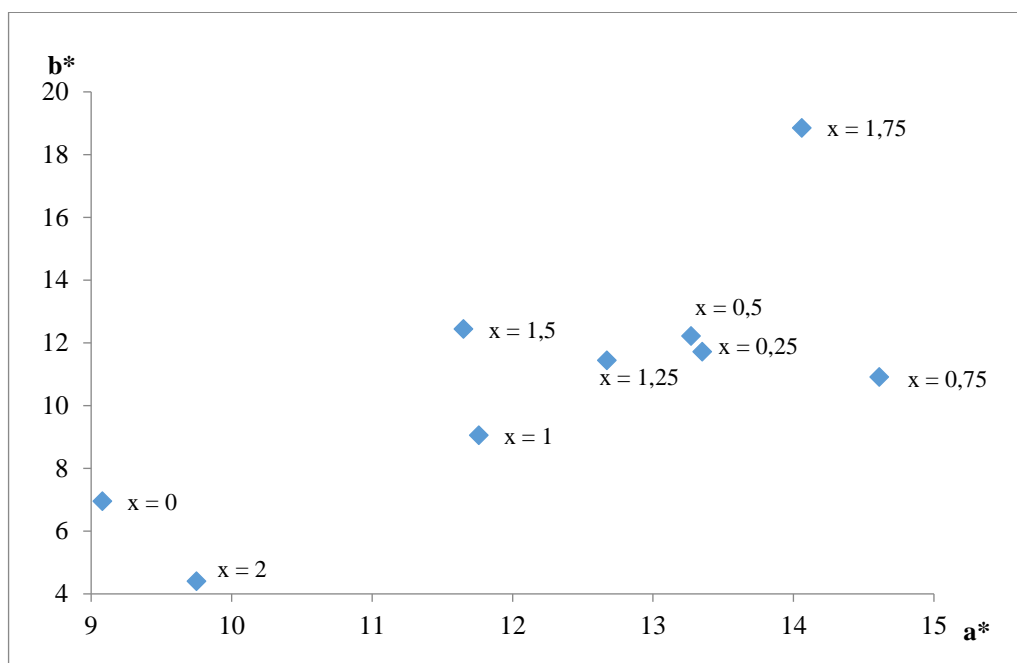
4.1.2 Vliv složení na barevnost pigmentů při teplotě výpalu $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Na obr. 7 je zobrazen a^*b^* diagram, který znázorňuje vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů vypálených při teplotě $1500\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do organického pojivového systému. Pigmenty jsou rozděleny do několika skupin.

Pigmenty, u kterých je zastoupeno největší množství ceru ($x = 0$) nebo titanu ($x = 2$), disponují nejvyššími hodnotami jasu (88,39; 85,86). Sytost u těchto pigmentů je velmi nízká (11,44; 10,70). Barevné souřadnice a^* i b^* jsou z celé řady nejnižší. U pigmentu $x = 0$ je hodnota barevného odstínu $H^\circ = 37,47$. Subjektivně je tento pigment vnímán jako světle růžový. Pigment $x = 2$ má podobný odstín a hodnota H° je 24,34.

Pro skupinu pigmentů, které mají interval souřadnice a^* od 11,65 do 14,61 a souřadnice b^* 9,06 – 12,45, je charakteristický světle růžový odstín. Jsou to pigmenty $x = 0,25$ až $x = 1,5$. U pigmentu $x = 1,5$ je barevný odstín spíše růžově hnědý. Hodnoty H° se pohybují od 37,61 do 46,90 a hodnoty jasu jsou v intervalu 79,61 – 86,05.

Poslední pigment je $x = 1,75$. Má nejvyšší hodnotu b^* (18,86), zároveň nejvyšší H° (53,30) a barevný odstín v organickém pojivovém systému je vnímán jako růžově hnědý. Z celé řady je to nejtmaší ($L^* = 75,62$) a nejsytější ($S = 23,52$) pigment. Barevně je tedy nejzajímavější.

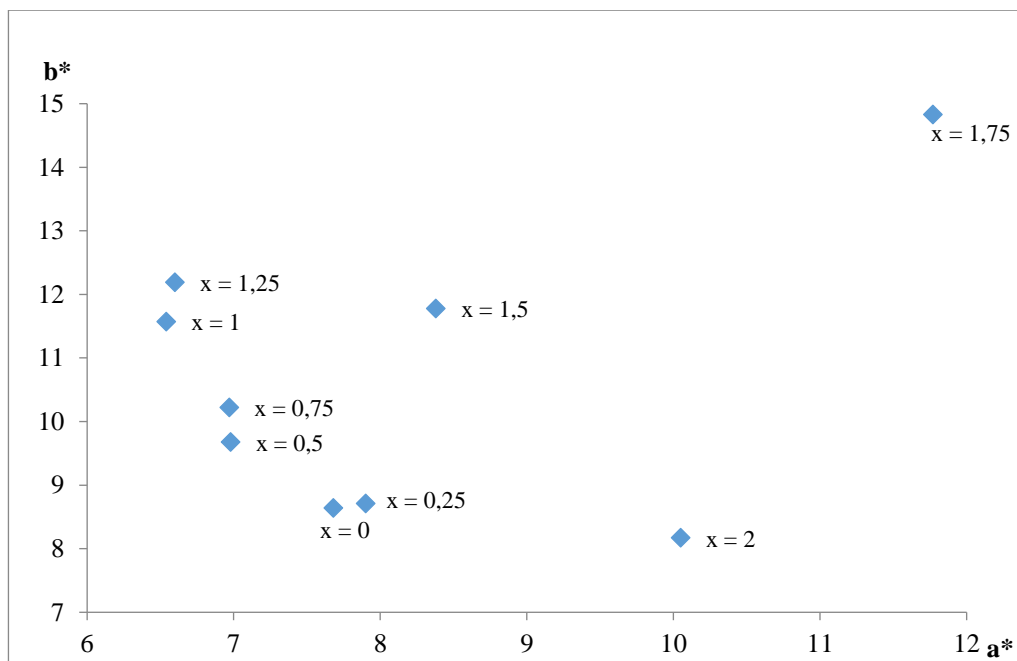


Obrázek 7: Vliv složení na barevnost pigmentů $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ vypálených při teplotě $1500\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do organického pojivového systému

Pigmenty připravené výpalem při $1500\text{ }^\circ\text{C}$ a následně aplikované do keramické glazury vystihuje obr. 8, na kterém lze popsat závislost vlivu složení na barevnost pigmentů.

Barevná souřadnice a^* s rostoucím zastoupením titanu pozvolna klesá od $x = 0$ až po $x = 1,25$ a pro pigmenty $x = 1,5$ a $x = 2$ souřadnice a^* roste. U souřadnice b^* je tento trend opačný. V intervalu $x = 0$ až $x = 1,25$ souřadnice roste a pro pigmenty $x = 1,5$ a $x = 2$ souřadnice b^* klesá. Výjimkou je pigment $x = 1,75$, který má ze všech pigmentů této řady nejvyšší hodnotu a^* (11,77) i b^* (14,83).

Sytost pigmentů se postupným přidávkem titanu ($x = 0 - 1,75$) zlepšuje a maximální hodnota je $S = 14,83$. U pigmentu, který neobsahuje cer ($x = 2$), je sytost $S = 12,95$. Nejsvětlejší pigment je $x = 0,5$ (85,15), naopak nejtmaší je $x = 1,75$ (76,76). Barva pigmentů je světle růžová, pouze u dvou nejtmaších pigmentů ($x = 1,5; 1,75$) se výrazně mění a posouvá do hnědého odstínu. Všechny hodnoty souřadnic a^* , b^* , jasu, sytosti a odstínu jsou uvedeny v tabulce 6 v příloze (kap. 7).



Obrázek 8: Vliv složení na barevnost pigmentů $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ vypálených při teplotě $1500\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do keramické glazury P 074 10

4.1.3 Vliv složení na barevnost pigmentů při teplotě výpalu $1600\text{ }^\circ\text{C}$

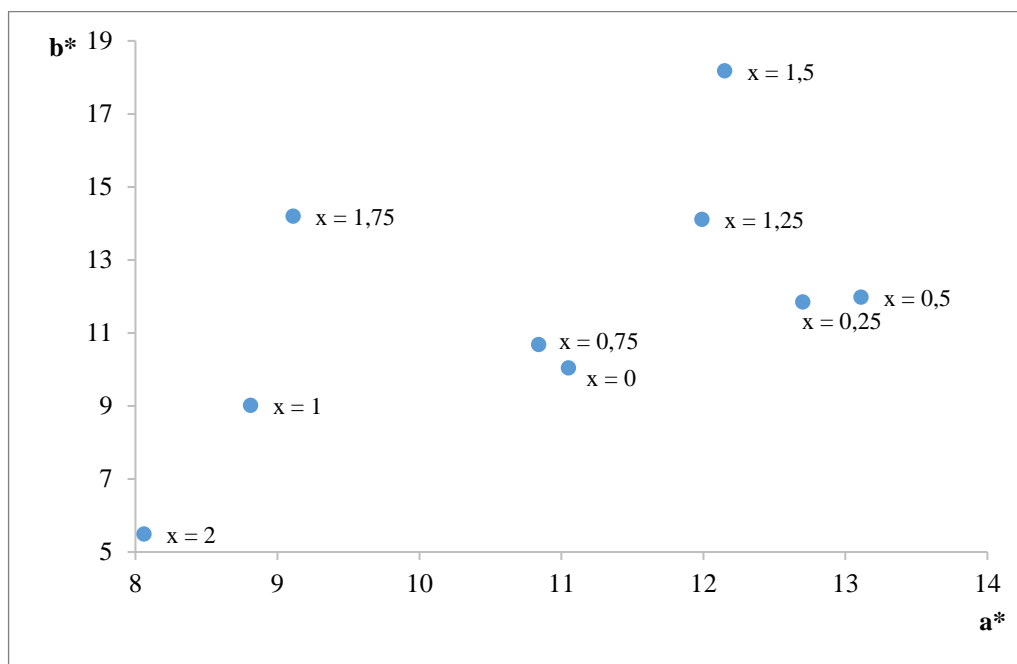
Vliv složení na barevnost pigmentů při teplotě výpalu $1600\text{ }^\circ\text{C}$ a po aplikaci do organického pojivového systému je zobrazen na obr. 9. Pigmenty v a^*b^* diagramu jsou rozděleny do několika skupin.

Pigmenty $x = 1$ a $x = 2$ mají podobnou hodnotu L^* ($87,40$) a také souřadnici a^* . Liší se v souřadnici b^* , kdy pigment $x = 1$ má větší hodnotu této souřadnice a má také větší sytost. Důsledkem toho je rozdílný barevný odstín tohoto pigmentu. Pigment $x = 1$ ($H^\circ = 45,67$) je světle růžový, pigment $x = 2$ ($H^\circ = 34,26$) má vybledle růžovou barvu.

Další skupina pigmentů ($x = 0; 0,75$) má téměř stejné hodnoty souřadnic a^* i b^* . Jsou stejně syté a jejich barevný odstín je světle růžový. Největší rozdíl je v jasnosti. Světlejší je pigment $x = 0,75$ ($86,04$), naopak tmavší je $x = 0$ ($83,12$).

Pigmenty, kde je velmi malé množství titanu ($x = 0,25; 0,50$), se barevně neliší a všechny hodnoty jejich barevných souřadnic jsou velmi podobné. Barevně to jsou světle růžové pigmenty. Do této skupiny se řadí také pigment $x = 1,25$, který se liší v souřadnici b^* a také v souřadnici a^* . Jeho barevný odstín je $H^\circ = 49,64$. Sytost má podobnou jako předchozí dva pigmenty ($S = 18,52$).

Barevně nejzajímavější jsou pigmenty $x = 1,5$ a $x = 1,75$. Prvně zmíněný je nejtmaší pigment z celé řady ($L^* = 77,09$) a kromě nejvyšší hodnoty souřadnice b^* (18,18) dosahuje největší sytosti ($S = 21,87$). Pigment $x = 1,75$ má jas 83,08 a jeho sytost je 16,87. Barevný odstín obou pigmentů je $H^\circ = 56,24$ ($x = 1,5$) a $H^\circ = 57,32$ ($x = 1,75$). Oba pigmenty jsou světle růžově hnědé.

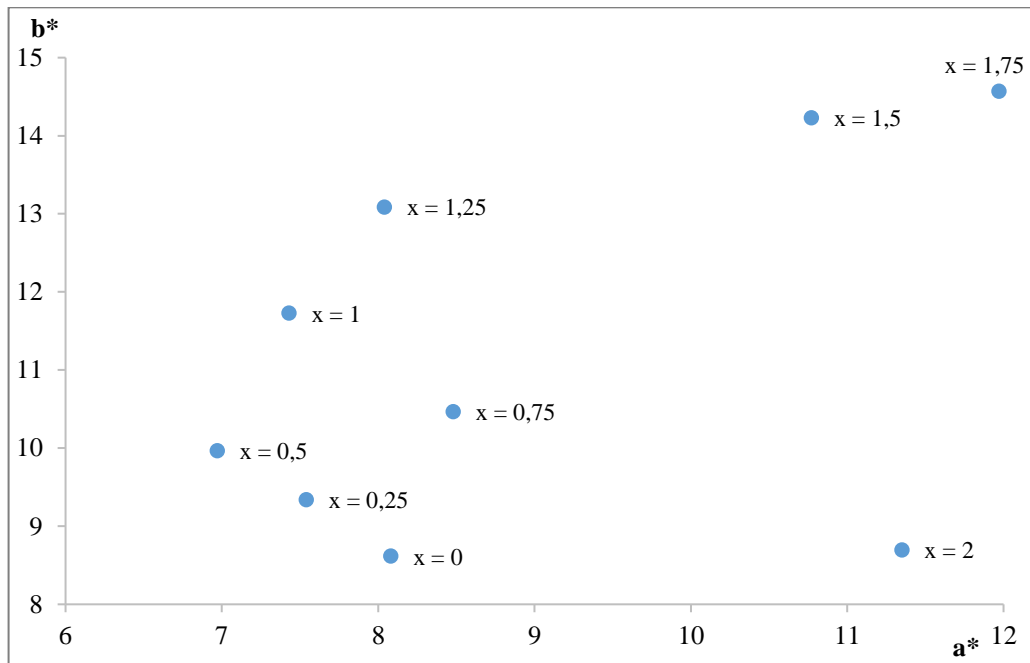


Obrázek 9: Vliv složení na barevnost pigmentů $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ vypálených při teplotě $1600\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do organického pojivového systému

Obr. 10 zobrazuje a^*b^* diagram, ve kterém je patrné, jak složení ovlivňuje barevnost pigmentů aplikovaných do keramické glazury. Všechny pigmenty byly vypáleny při teplotě $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

U pigmentu $x = 0$ až $x = 1,75$ se s rostoucím zastoupením titanu zvyšuje souřadnice b^* , tedy žlutý odstín, od 8,62 po 14,57. Souřadnice a^* nejprve pro x (0; 0,25; 0,50) klesá a poté se zvyšuje v červené oblasti odstínu až do nejvyšší hodnoty 11,97 ($x = 1,75$). Pigmenty s postupným snižováním obsahu ceru ve vzorku zvyšují svou sytost od 11,81 ($x = 0$) po 18,86 ($x = 1,75$). Barevný odstín těchto pigmentů je růžový a hodnoty H° jsou v intervalu 46,85 – 57,65. Výjimku tvoří dva nejtmaší pigmenty ($x = 1,5$; $x = 1,75$), které se vizuálně jeví jako růžově hnědé. Pro všechny pigmenty jsou hodnoty jasu uvedeny v tabulce 7 v příloze (kap. 7).

Barevně odlišný je pigment $x = 2$. Tento pigment má velmi nízkou hodnotu b^* (8,70) a naopak vysokou a^* (11,35). To, že pigment neobsahuje žádný cer, se promítlo do jeho barevného odstínu ($H^\circ = 37,47$). Barva tohoto pigmentu je růžová, avšak světlá ($L^* = 83,19$) a má menší sytost ($S = 14,30$).



Obrázek 10: Vliv složení na barevnost pigmentů $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ vypálených při teplotě $1600\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do keramické glazury P 074 10

4.2 Granulometrické složení připravených pigmentů typu $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$

4.2.1 Vliv složení na velikost částic pigmentů vypálených při teplotě $1400\text{ }^\circ\text{C}$

V tabulce 2 je uvedena závislost vlivu složení na velikost částic pigmentů vypálených při teplotě $1400\text{ }^\circ\text{C}$, a to v podobě hodnot d_{10} , d_{50} , d_{90} . U pigmentu od $x = 0,50$ až po pigment $x = 2$ je zřejmé, že s rostoucím zastoupením titanu ve vzorku se také zvyšuje velikost částic. Z tabulky 2 je patrné, že hodnoty d_{10} se pohybují v intervalu od $0,85$ do $3,22\text{ }\mu\text{m}$, hodnoty d_{90} jsou v intervalu $14,85$ až $22,58\text{ }\mu\text{m}$. Hodnoty span, které charakterizují monodisperzitu vzorků, se nachází pro teplotu výpalu $1400\text{ }^\circ\text{C}$ v intervalu $1,8$ až $2,4$.

Největší velikost pigmentových částic je zřejmá pro pigment $x = 2$, tedy pigment, který ve složení neobsahuje žádný cer. Střední velikost částic d_{50} pro všechny pigmenty se pohybuje v intervalu $5,80\text{ }\mu\text{m}$ – $9,52\text{ }\mu\text{m}$, z toho vyplývá, že pigmenty vypálené při této teplotě se hodí pro aplikaci do keramické glazury.

Tabulka 2: Vliv složení na velikost částic pigmentů typu $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ vypálených při teplotě 1400 °C

x	Velikost částic [μm]			span
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	
0	1,85	7,77	16,92	1,94
0,25	1,64	8,79	21,54	2,26
0,50	0,85	5,80	14,85	2,41
0,75	0,95	6,33	15,35	2,27
1	1,66	7,52	16,60	1,99
1,25	2,20	8,07	16,93	1,83
1,50	2,32	8,49	18,81	1,94
1,75	2,71	8,67	18,68	1,84
2	3,22	9,52	22,58	2,03

4.2.2 Vliv složení na velikost částic pigmentů vypálených při teplotě 1500 °C

Vliv složení na velikost částic pigmentů zobrazuje tabulka 3. Pigmenty byly vypáleny při teplotě 1500 °C. Oproti jiným teplotám výpalu pigment $x = 0$ má v tomto případě největší hodnotu střední velikosti částic $d_{50} = 10,73 \mu\text{m}$ ze všech. Pigment s tímto složením také dosahuje nejlepší monodisperzity, což je zřejmé z hodnoty span.

Monodisperzita všech částic je lepší, než při teplotě výpalu 1600 °C ale horší než u pigmentů vypálených při teplotě 1400 °C. Interval span je 1,85 – 3,04. Střední velikost částic má hodnotu od 7,67 μm do 10,73 μm . Z uvedených hodnot střední velikosti částic je zřejmé, že pigmenty se hodí pro aplikaci do keramické glazury. Nejmenší velikost částic má pigment $x = 0,75$ a je nejméně monodisperzní.

Tabulka 3: Vliv složení na velikost částic pigmentů typu $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ vypálených při teplotě 1500 °C

x	Velikost částic [μm]			span
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	
0	2,20	10,73	22,09	1,85
0,25	0,97	8,07	23,08	2,74
0,50	1,35	9,56	26,82	2,66
0,75	0,98	7,67	24,32	3,04
1	1,51	9,09	25,69	2,66
1,25	1,61	8,56	21,53	2,33
1,50	1,86	8,48	22,21	2,40
1,75	2,41	9,17	22,06	2,14
2	1,99	8,38	21,26	2,30

4.2.3 Vliv složení na velikost částic pigmentů vypálených při teplotě 1600 °C

Tabulka 4 znázorňuje vliv složení na velikost částic pigmentů vypálených při teplotě 1600 °C. Pigment $x = 2$, který obsahuje nejvíce titanu, má největší velikost částic, jak vyplývá z hodnot d_{10} , d_{50} a d_{90} . Naopak nejmenší velikost částic má pigment, kde $x = 0,25$ a jeho střední hodnota částic je $d_{50} = 5,96 \mu\text{m}$. Interval hodnot d_{90} (21,37 – 38,51 μm) je oproti pigmentům vypáleným při nižších teplotách širší. Naopak hodnoty d_{10} mají nižší interval od 0,66 do 1,77 μm .

Hodnoty span mají oproti ostatním teplotám výpalu pigmentů větší interval od 2,28 po 3,68. Pigmenty vypálené při teplotě 1600 °C jsou méně monodisperznější než při teplotě výpalu 1500 °C. Střední hodnota velikosti částic je 5,96 až 10,57 μm . Pigmenty jsou vhodné pro aplikaci do keramické glazury.

Tabulka 4: Vliv složení na velikost částic pigmentů typu $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ vypálených při teplotě 1600 °C

x	Velikost částic [μm]			span
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	
0	1,07	8,89	21,37	2,28
0,25	0,66	5,96	22,62	3,68
0,50	0,91	7,80	26,70	3,31
0,75	0,80	6,94	25,96	3,63
1	1,14	9,54	32,43	3,28
1,25	1,09	8,33	27,18	3,13
1,50	1,22	9,08	29,30	3,09
1,75	1,74	9,46	28,32	2,81
2	1,77	10,57	38,51	3,48

4.3 Rentgenová difrakční analýza pigmentů $Er_2Ce_{0,25}Ti_{1,75}O_7$

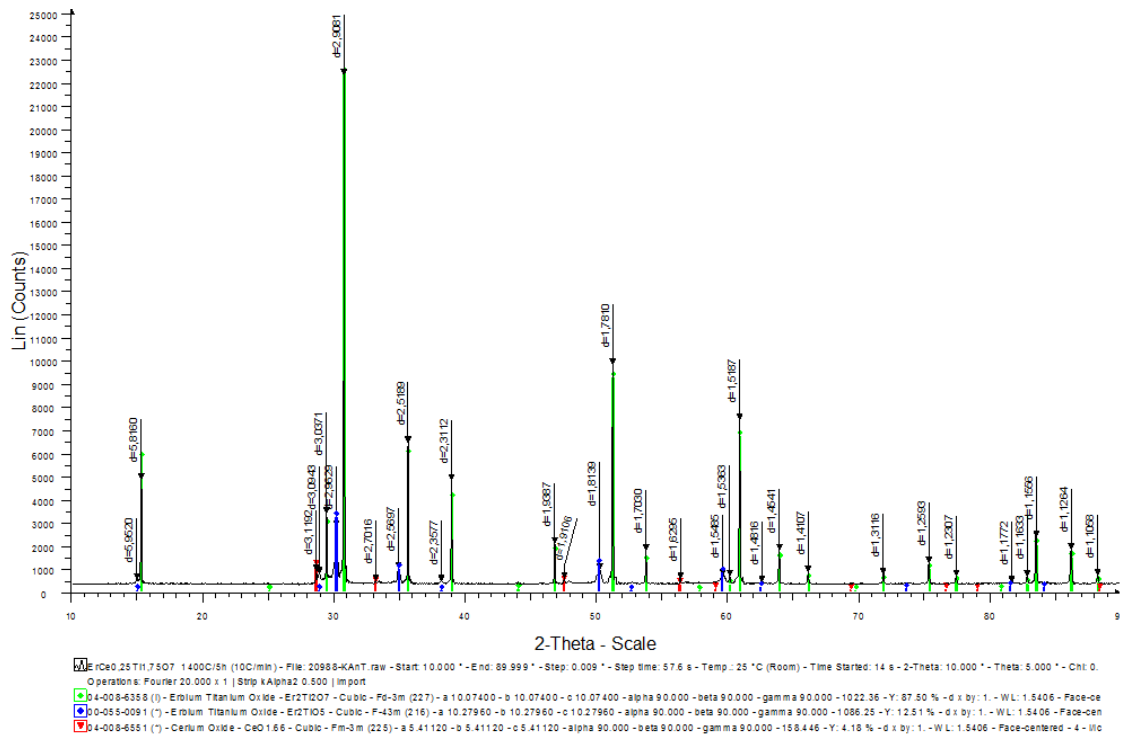
Barevně nejzajímavější pigment $Er_2Ce_{0,25}Ti_{1,75}O_7$ byl podroben rentgenové difrakční analýze. Cílem této analýzy bylo ověřit, zda se podařilo připravit jednofázový práškový materiál.

Na obr. 11 je znázorněn difraktogram pigmentu $Er_2Ce_{0,25}Ti_{1,75}O_7$ vypáleného při teplotě 1400 °C. Z difraktogramu je patrné, že byl připraven třífázový systém, který obsahuje převážně $Er_2Ti_2O_7$ (zelená linie) s kubicky centrovanou mřížkou Fd-3m a Er_2TiO_5 (modrá linie), který je zastoupen s intenzitou 12,54 %. V systému je také minoritní množství $CeO_{1,66}$ (červená linie, s intenzitou 4,18 %), což může být důsledek nezreagovaného CeO_2 .

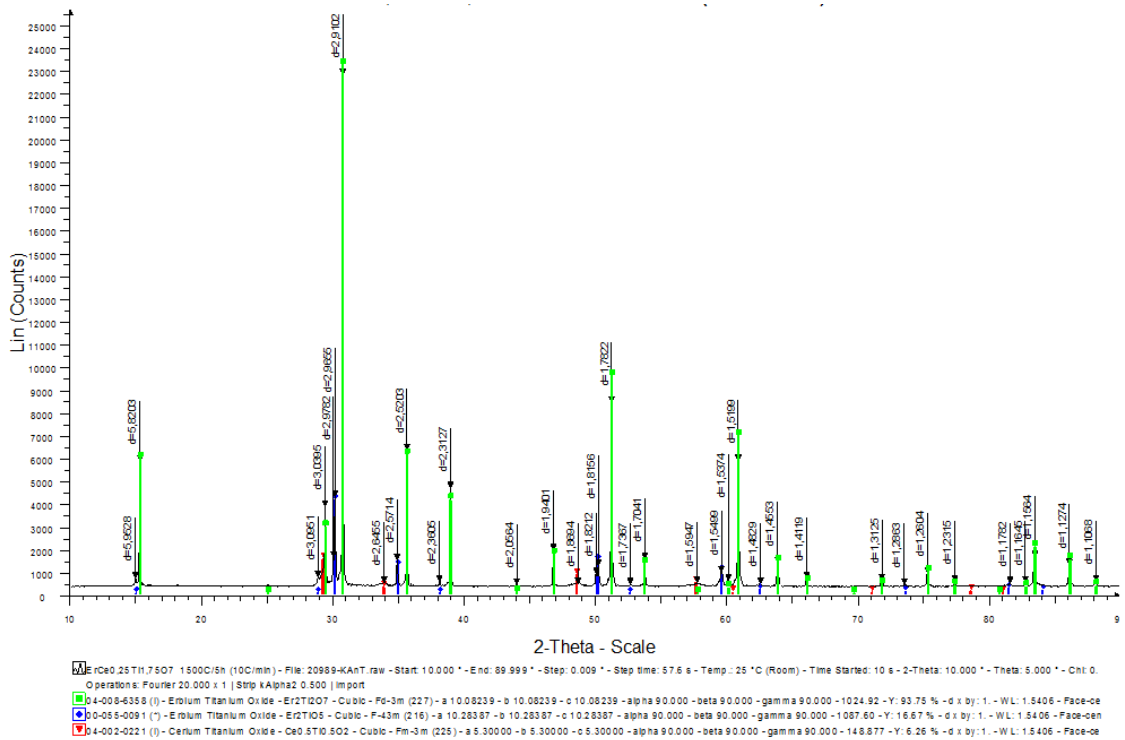
Pigment vypálený při teplotě 1500 °C obsahuje také tři složky, jak je patrné z difraktogramu (obr. 12). Nejvíce je zastoupen $Er_2Ti_2O_7$ s intenzitou 93,75 %. V malých intenzitách je zastoupen Er_2TiO_5 (16,67 %) a $Ce_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ (6,26 %), přičemž oba mají kubickou krystalovou mřížku.

Obr. 13 znázorňuje difraktogram pigmentu $Er_2Ce_{0,25}Ti_{1,75}O_7$ vypáleného při teplotě 1600 °C. Tento pigment obsahuje pouze dvě složky. Nejvíce je zastoupen $Er_2Ti_2O_7$ (87,5 %). S nižší intenzitou lze v systému pozorovat opět přítomnost Er_2TiO_5 (27,09 %).

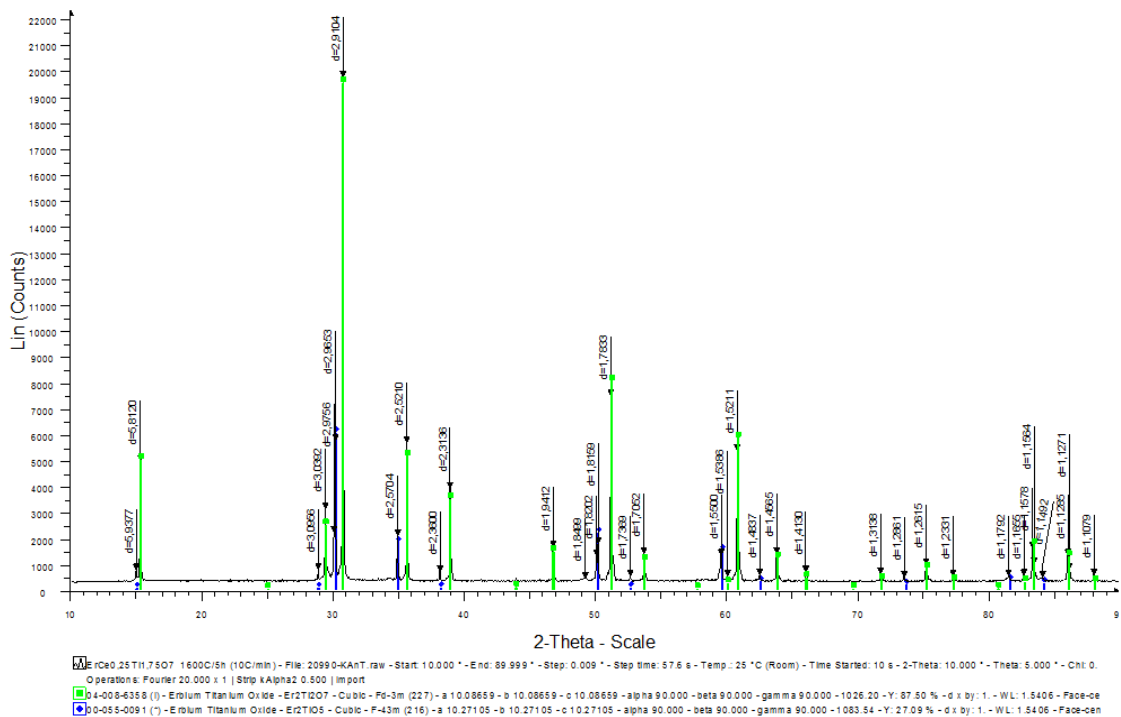
Z výsledků rentgenové difrakční analýzy vyplývá, že se nepodařilo připravit jednofázovou sloučeninu, nicméně je možno sledovat, jak s rostoucí teplotou výpalu se zlepšuje složení tohoto systému, kdy při nejvyšší možné teplotě výpalu (1600 °C) je systém pouze dvoufázový a obsahuje požadovanou sloučeninu s pyrochlorovou strukturou.



Obrázek 11: Difraktogram pigmentu $Er_2Ce_{0,25}Ti_{1,75}O_7$ vypáleného při teplotě 1400 °C



Obrázek 12: Difraktogram pigmentu $\text{Er}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ vypáleného při teplotě 1500 °C



Obrázek 13: Difraktogram pigmentu $\text{Er}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ vypáleného při teplotě 1600 °C

5 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo ověřit možnosti syntézy pigmentů typu $\text{Er}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$, kde $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75; 2,0$. Pigmenty byly připraveny keramickým způsobem při teplotách výpalu 1400, 1500 a 1600 °C a aplikovány do organického pojivového systému a transparentní keramické glazury P 07410. Poté byly objektivně vyhodnoceny barevné vlastnosti pigmentů pomocí spektrofotometru ColorQuest XE.

Všechny připravené pigmenty po aplikaci do pojiva lze označit za světlé, což dokazují i hodnoty jasů L^* , které jsou v tabulkách v příloze. Barevný odstín pigmentů je světle růžový, ovšem u některých pigmentů je tento odstín tmavší a jde spíše do hněda, a to zejména u pigmentů $x = 1,50; 1,75$. S rostoucí teplotou výpalu se barevné odstíny pigmentů příliš nemění (obr. I a II). Pigmenty nejsou syté, dokazují to nízké hodnoty S , které jsou v intervalu 11 – 23.

Z celé řady připravených pigmentů je barevně nejzajímavější pigment $\text{Er}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$. Barevný odstín pigmentu je růžově hnědý. Sytost tohoto pigmentu je ze všech pigmentů největší, což dokazují hodnoty sytosti S v tabulkách v přílohouvé části. Střední velikost částic d_{50} je v intervalu 8,67 – 9,46 μm (podle teploty výpalu), takže z hlediska velikosti je vhodný pro aplikaci do keramické glazury. Pigment je termicky velice stabilní, takže ho lze považovat za vhodný keramický pigment pro aplikace. Jako jediný byl tento pigment podroben rentgenové difrakční analýze, která prokázala vznik požadované pyrochlorové struktury, i když vzorek se nepodařilo připravit jako jednofázový.

Cíl bakalářské práce byl splněn, vzhledem k tomu, že se podařilo připravit pigmenty, které se dají aplikovat do organického pojivového systému i do keramické glazury. Zároveň tyto pigmenty jsou termicky stabilní a jsou schopné vybarvovat pojiva. Vzhledem k tomu, že se používaly jako vstupní suroviny lanthanoidy, tak pigmenty lze označit za ekologicky nezávadné. Největší problém u těchto pigmentů bude jejich cena, protože lanthanoidy se pohybují ve vyšší cenové hladině. Pozitivní je však zjištění, že nejlepší barevný odstín poskytuje pigment s vyšším stupněm substituce ($x = 1,75$) a dochází tak ve složení ke snížení obsahu ceru.

6 POUŽITÁ LITERATURA

1. ŠULCOVÁ, Petra. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-057-6.
2. SMITH, Hugh M. *High performance pigments*. 2nd, completely rev. and extended ed. Weinheim: Wiley-VCH, c2009. ISBN 978-3-527-31405-8.
3. ED. BY GUNTER BUXBAUM. *Industrial inorganic pigments*. 3., completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. ISBN 9783527303632.
4. Classification and chemical description of the complex inorganic color pigments (DCMA), Dry Color Manufacturers' Association, Third Edition, 1991.
5. <https://www.precheza.cz>
6. GALATI, Rosa. *Synthesis, Structure and Properties of Heavy Metal Pyrochlore Oxides*. University of Southampton, 2010.
7. SUBRAMANIAN, M. A., G. ARAVAMUDAN a G. V. SUBBA RAO. Oxide pyrochlores – A review. *Progress in Solid State Chemistry*. 1983, **15**(2), 55-143.
8. CHAMKOUMAKOS, Bryan C. Systematics of the Pyrochlore Structure Type, Ideal $A_2B_2X_6Y$. *Journal of Solid State Chemistry*. 1984, **53**, 120-129.
9. TĚŠITELOVÁ, Kateřina. *Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Ce-Nb*. Univerzita Pardubice, 2014. Diplomová práce.
10. http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2015/TA/c5ta01692d/c5ta01692d-f1_hi-res.gif
11. MOON, P.K. a H.L. TULLER. Ionic conduction in the $Gd_2Ti_2O_7$ – $Gd_2Zr_2O_7$ system. *Solid State Ionics* [online]. 1988, **28-30**, 470-474 [cit. 2017-06-11].
12. FARMER, J. Matt, Lynn A. BOATNER, Bryan C. CHAKOUMAKOS, Mao-Hua DU, Michael J. LANCE, Claudia J. RAWN a Jeff C. BRYAN. Structural and crystal chemical properties of rare-earth titanate pyrochlores. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2014, **605**, 63-70 [cit. 2017-06-11]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.153. ISSN 09258388.
13. DOSCH, R. G., T. J. HEADLEY a P. HLAVA. Crystalline Titanate Ceramic Nuclear Waste Forms: Processing and Microstructure. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1984, **67**(5), 354-361 [cit. 2017-06-11]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1984.tb19536.x. ISSN 0002-7820.
14. BRAMWELL, S.T. a M.J.P. GINGRAS. Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials. *Science* [online]. 2001, (5546), 1495-1501 [cit. 2017-06-11].

15. RITTMAN, Dylan R., Katlyn M. TURNER, Sulgiye PARK, Antonio F. FUENTES, Jinyuan YAN, Rodney C. EWING a Wendy L. MAO. High-pressure behavior of $A_2B_2O_7$ pyrochlore (A=Eu, Dy; B=Ti, Zr). *Journal of Applied Physics* [online]. 2017, **121**(4), 045902- [cit. 2017-06-11]. DOI: 10.1063/1.4974871. ISSN 0021-8979.
16. WANG, Chunjie, Yue WANG, Aihua ZHANG, Yongliang CHENG, Feng CHI a Zhen YU. The influence of ionic radii on the grain growth and sintering-resistance of $Ln_2Ce_2O_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd). *Journal of Materials Science* [online]. 2013, **48**(23), 8133-8139 [cit. 2017-06-11]. DOI: 10.1007/s10853-013-7625-x. ISSN 0022-2461.
17. <http://4.bp.blogspot.com/-ptCTwRd5HYQ/UeiH3gV43rI/AAAAAAAAAQ4/nlftpKrrqYE/s1600/VNMX.png>
18. ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
19. KAUFMANNOVÁ, Milena. *Rutilové pigmenty dopované wolframem*. Univerzita Pardubice, 2013. Bakalářská práce.

7 PŘÍLOHA – TABULKY

Tabulka 5: Vliv složení na barevnost pigmentů $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ vypálených při 1400 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury

x	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	85,33	11,26	9,10	14,48	38,94	86,69	6,86	7,36	10,06	47,01
0,25	81,96	13,65	14,19	19,70	46,11	85,07	6,83	7,58	10,20	47,98
0,5	84,39	13,08	8,62	15,67	33,39	84,78	6,51	8,72	10,88	53,26
0,75	82,95	13,25	9,99	16,59	37,01	84,91	6,07	10,06	11,75	58,89
1,0	83,99	12,50	8,78	15,28	35,08	83,20	6,94	11,40	13,35	58,67
1,25	88,27	8,07	6,13	10,13	37,22	83,42	6,89	11,70	13,58	59,51
1,5	72,61	13,58	14,29	19,71	46,46	78,81	8,26	12,32	14,83	56,16
1,75	82,86	10,53	11,83	15,84	48,33	77,88	9,75	10,70	14,48	47,66
2,0	88,75	7,56	3,67	8,40	25,89	82,38	9,63	7,84	12,41	39,15

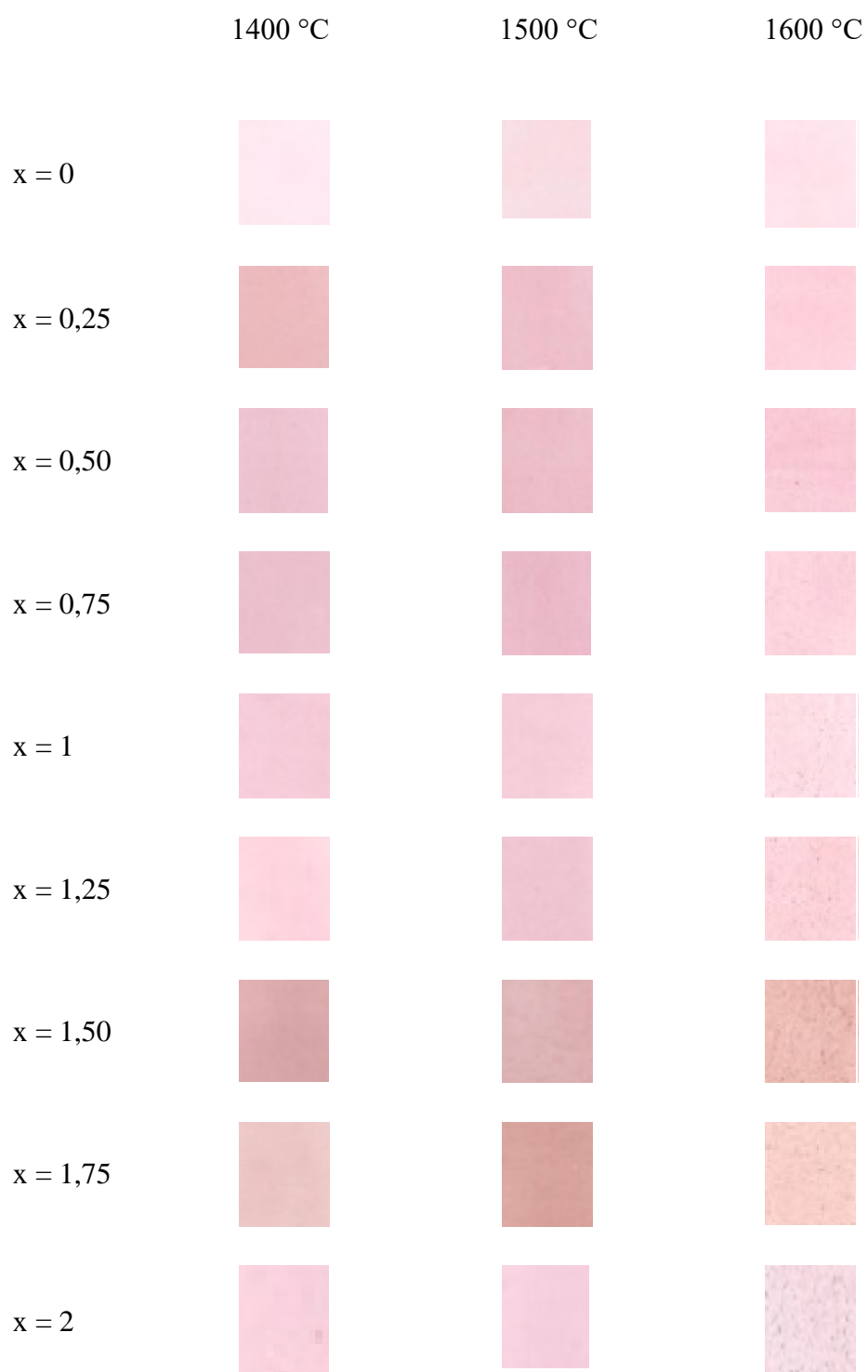
Tabulka 6: Vliv složení na barevnost pigmentů $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ vypálených při 1500 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury

x	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	88,39	9,08	6,96	11,44	37,47	83,30	7,68	8,64	11,56	48,37
0,25	83,04	13,35	11,72	17,76	41,28	84,46	7,90	8,71	11,76	47,79
0,5	82,41	13,27	12,22	18,04	42,64	85,15	6,98	9,68	11,93	54,21
0,75	81,72	14,61	10,92	18,24	36,78	83,38	6,97	10,22	12,37	55,71
1,0	86,05	11,76	9,06	14,85	37,61	83,88	6,54	11,57	13,29	60,52
1,25	83,00	12,67	11,45	17,08	42,10	83,20	6,60	12,19	13,86	61,57
1,5	79,61	11,65	12,45	17,05	46,90	79,44	8,38	11,78	14,46	54,57
1,75	75,62	14,06	18,86	23,52	53,30	76,76	11,77	14,83	18,93	51,56
2,0	85,86	9,75	4,41	10,70	24,34	82,92	10,05	8,17	12,95	39,11

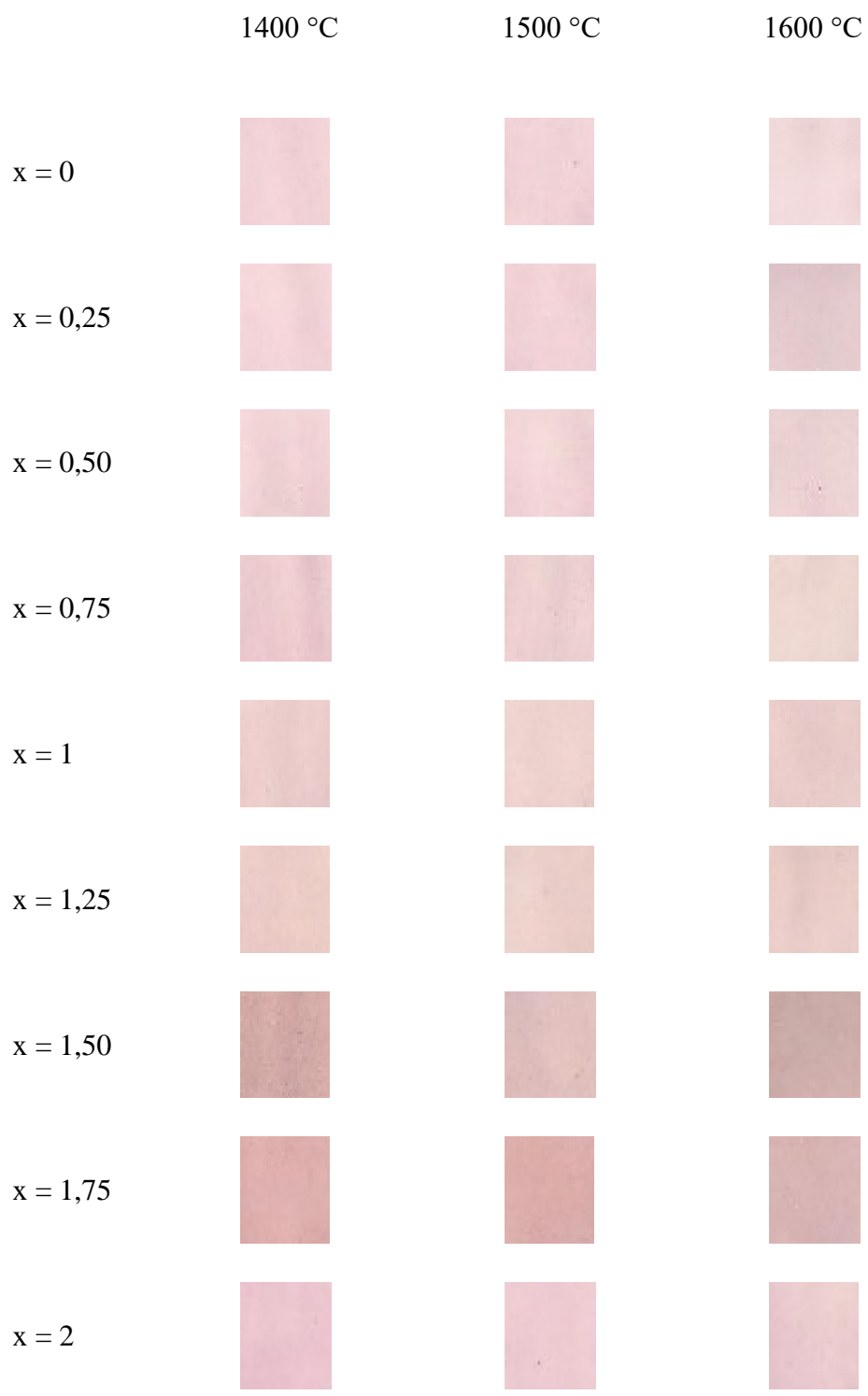
Tabulka 7: Vliv složení na barevnost pigmentů $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ vypálených při 1600 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury

x	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	83,12	11,05	10,04	14,93	42,26	84,80	8,08	8,62	11,81	46,85
0,25	83,44	12,70	11,85	17,37	43,02	85,44	7,54	9,34	12,00	51,09
0,5	83,02	13,11	11,98	17,76	42,42	84,70	6,97	9,97	12,16	55,04
0,75	86,04	10,84	10,68	15,22	44,57	82,89	8,48	10,47	13,47	50,99
1,0	87,45	8,81	9,02	12,61	45,67	83,15	7,43	11,73	13,89	57,65
1,25	83,06	11,99	14,11	18,52	49,64	82,05	8,04	13,09	15,36	58,44
1,5	77,09	12,15	18,18	21,87	56,24	75,12	10,77	14,23	17,85	52,88
1,75	83,08	9,11	14,20	16,87	57,32	77,03	11,97	14,57	18,86	50,60
2,0	87,41	8,06	5,49	9,75	34,26	83,19	11,35	8,70	14,30	37,47

8 PŘÍLOHA – VZORNÍKY



Obr. I: Směsné oxidické pigmenty $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ aplikované do organického pojiva



Obr. II: Směsné oxidické pigmenty $Er_2Ce_{2-x}Ti_xO_7$ aplikované do keramické glazury P 074 10