

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Alena Jaegerová

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Příprava perovskitových pigmentů s obsahem lanthanoidů

Alena Jaegerová

Bakalářská práce

2017

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Alena Jaegerová**  
Osobní číslo: **C14123**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Příprava perovskitových pigmentů s obsahem lanthanoidů**  
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 perovskitových pigmentů odvozených od  $\text{SrSnO}_3$ , ve kterém bude část iontů  $\text{Sn}^{4+}$  nahrazena ionty lanthanoidů. Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly:

1. Rozpracujte podmínky syntézy pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ln}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$ , kde Ln = Tb a Ce, reakcí v pevné fázi.
2. Zhodnoťte vliv vzájemného poměru iontů terbia a ceru na barevnost připravených práškových materiálů a velikost pigmentových částic.
3. Objektivně zhodnoťte kvalitu pigmentů a ověřte jejich aplikační vlastnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů.

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

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.**  
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **16. února 2017**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 16. února 2017

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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.

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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 28. 6. 2017

Alena Jaegerová

## **Poděkování**

Tímto bych ráda poděkovala mé vedoucí bakalářské práce paní Ing. Žanetě Dohnalové, PhD. za její vstřícnost a odborné rady.

## **ANOTACE**

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou pigmentů na bázi cíničitanu strontnatého dopovaného lanthanoidy obecného vzorce  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ln}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$ , kde  $\text{Ln} = \text{Tb}$  a  $\text{Ce}$ . Syntéza byla prováděna v pevné fázi dvoustupňovou kalcinací. U takto získaných pigmentů byl zkoumán vliv rostoucího obsahu ceru na jejich barevné vlastnosti a na velikost částic. Barevné vlastnosti byly vyhodnoceny u práškových pigmentů a i po jejich aplikaci do organického pojiva pomocí systému CIE  $L^*a^*b^*$ .

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Pigmenty, perovskity, žluté pigmenty, barevné vlastnosti.

## **TITLE**

Preparation of perovskite pigments with content of lanthanides

## **ANNOTATION**

This bachelor thesis deals with preparation of pigments on the basis of strontium stannate doped by lanthanides of general formula  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ln}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$ , where  $\text{Ln} = \text{Tb}$  and  $\text{Ce}$ . The synthesis was done by solid state reaction in two – stage calcination. In such way gained pigments, the influence of growing content of cerium on their colour qualities and on the size of particles was searched. Colour qualities were evaluated at powder pigments and also after their application into organic binder using the system CIE  $L^*a^*b^*$ .

## **KEYWORDS**

Pigments, perovskites, yellow pigments, colour properties.

# Obsah

Úvod .....	12
<b>1 Teoretická část .....</b>	<b>13</b>
1.1 Anorganické pigmenty.....	13
1.1.1 Klasifikace anorganických pigmentů.....	13
1.2 Perovskit .....	15
1.2.1 Perovskitová struktura .....	16
1.2.2 Perovskitové sloučeniny .....	16
1.3 Barevnost pigmentů .....	18
1.3.1 Hodnocení barevnosti .....	19
1.4 Měření velikosti částic práškových materiálů .....	20
1.5 Rentgenová difrakční analýza.....	22
<b>2 Experimentální část .....</b>	<b>23</b>
2.1 Použité chemikálie a zařízení .....	23
2.1.1 Použité chemikálie.....	23
2.1.2 Použitá zařízení.....	23
2.2 Syntéza pigmentů.....	24
2.2.1 Syntéza pigmentů mechanickou aktivací v etanolu .....	24
2.2.2 Kalcinace reakčních směsí.....	24
2.2.3 Zpracování vzniklých pigmentů typu $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ .....	25
2.3 Měření barevnosti pigmentů .....	25
2.3.1 Měření barevnosti pigmentů v práškové formě .....	25
2.3.2 Měření barevnosti v organickém pojivu .....	26
2.4 Měření velikosti částic pigmentů .....	26
2.5 Stanovení vodorozpustných látek .....	27
2.6 Rentgenová difrakční analýza připravených pigmentů .....	27
<b>3 Výsledky a diskuse .....</b>	<b>28</b>
3.1 Fázové složení připravených pigmentů .....	28



3.2	Stanovení obsahu vodorozpustných látek.....	29
3.3	Barevné vlastnosti práškových pigmentů .....	30
3.3.1	Vliv mletí a PSD na barevnost pigmentů.....	32
3.4	Barevné vlastnosti pigmentů po aplikaci do pojivového systému.....	36
3.4.1	Vliv mletí na barevnost pigmentových aplikací v pojivovém systému – plný tón... .....	38
3.4.2	Vliv mletí na barevnost pigmentových aplikací v pojivovém systému – ředěný tón .....	39
<b>4</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>41</b>
<b>5</b>	<b>Literatura .....</b>	<b>43</b>

## Seznam obrázků a tabulek

### Seznam obrázků

Obrázek 1: Titaničitan vápenatý, jako krystal perovskitu. ....	15
Obrázek 2: Rozmístění barev v Hunterově diagramu.....	20
Obrázek 3: Ohyb a rozptyl světla na kulové částici.....	21
Obrázek 4: Difraktogram vzorku $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$ po 6 hodinách výpalu. ....	28
Obrázek 5: Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné vlastnosti nemletých práškových pigmentů typu $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ . ....	31
Obrázek 6: Remisní křivky nemletých práškových pigmentů typu $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ .....	32
Obrázek 7: Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné vlastnosti nepromytých práškových pigmentů typu $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí. ....	33
Obrázek 8: Remisní křivky nepromytých práškových pigmentů typu $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí. ....	34
Obrázek 9: Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné vlastnosti promytých práškových pigmentů typu $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí. ....	35
Obrázek 10: Remisní křivky promytých práškových pigmentů typu $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí. ....	35

### Seznam tabulek

Tabulka 1: Rozdělení keramic. pigmentů do tříd podle systému CPMA a jejich použití. ....	14
Tabulka 2: Rozdělení odstínů barev dle systému CPMA. ....	14
Tabulka 3: Fázové složení vybraných pigmentů po různých dobách výpalu. ....	28
Tabulka 4: Hodnoty potřebné k výpočtu obsahu vodorozpuštěných látek v jednotlivých pigmentech. ....	30
Tabulka 5: Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice nemletých práškových pigmentů typu $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ . ....	31
Tabulka 6: Vliv rostoucího obsahu ceru na velikost částic nemletých pigmentů typu $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ .....	32
Tabulka 7: Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice nepromytých práškových pigmentů typu $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí. ....	33
Tabulka 8: Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice promytých práškových pigmentů typu $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí. ....	34

Tabulka 9: Vliv rostoucího obsahu ceru na velikost částic pigmentů typu .....	
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí. ....	36
Tabulka 10: Vliv rostoucího obsahu ceru na velikost částic pigmentů typu .....	
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 25ti minutovému mletí. ....	36
Tabulka 11: Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice nemletých pigmentů typu .....	
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , aplikovaných v plném tónu do organického pojiva. ....	37
Tabulka 12: Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice nemletých pigmentů typu .....	
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , aplikovaných v ředěném tónu do organického pojiva. ....	38
Tabulka 13: Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice pigmentů typu .....	
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí a aplikovaných .....	
v plném tónu do organického pojiva .....	38
Tabulka 14: Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice pigmentů typu .....	
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 25ti minutovému mletí a aplikovaných .....	
v plném tónu do organického pojiva. ....	39
Tabulka 15: Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice pigmentů typu .....	
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí a aplikovaných .....	
v ředěném tónu do organického pojiva. ....	40
Tabulka 16: Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice pigmentů typu .....	
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 25ti minutovému mletí a aplikovaných .....	
v ředěném tónu do organického pojiva. ....	40

## Seznam použitých symbolů a zkratek

CPMA	– Color pigments manufacturers association, Inc.
$\lambda$	– vlnová délka [nm]
$\varphi(\lambda)$	– spektrální složení odraženého světla
$S(\lambda)$	– spektrální složení dopadajícího světla
$R(\lambda)$	– odrazivost zakalené a zbarvené vrstvy (remise)
$\beta(\lambda)$	– spektrální součinitel odrazu
CIE	– mezinárodní komise pro osvětlení
X, Y, Z	– trichromatické složky
x, y, z	– trichromatické souřadnice
$a^*$	– barevná souřadnice (zelená – červená)
$b^*$	– barevná souřadnice (žluto – modrá)
$L^*$	– souřadnice jasu
C	– sytost barvy
$H^\circ$	– míra barevného tónu v cylindrických souřadnicích [°]
$d_\xi$	– průměr částic [ $\mu\text{m}$ ]
$\vartheta$	– úhel dopadu svazku rentgenového záření [°]
n	– řád difrakce
$d_{hkl}$	– mezivrstevná vzdálenost
D65	– normalizované denní bílé světlo
W	– obsah rozpustných látek ve vodě [%]
m	– hmotnost sušiny [g]
$m_0$	– hmotnost vzorku pigmentu [g]
PDF-2	– databáze pro rentgenové analýzy
$d_{0,1}; d_{0,5}; d_{0,9}$	– velikost částic, jakou dosahuje 10 %, 50 %, 90 % částic [ $\mu\text{m}$ ]
PSD	– particle size distribution (distribuce velikosti částic)

## Úvod

O znalosti používání přírodních anorganických pigmentů již v pravěku svědčí nalezení jeskynních maleb v jižní Francii a v severním Španělsku. Zde byly používány kromě zvířecí krve i hlínky, okry a manganová čerň. Okolo roku 2000 před naším letopočtem byl vypálen okr s různými přísadami (manganaté rudy), a tak vznikly červené, fialové a černé pigmenty pro keramiku. Prvními žlutými pigmenty byly sulfid arsenitý a neapolská žluť. Jako modrý pigment byl používán ultramarín a mezi zelený pigment patřil malachit. Největší pokrok ve vývoji pigmentů nastal v Egyptě a Babylónu, kde bylo dosaženo pokročilého umění barvení skla a smaltů. Během této doby vznikly nové pigmenty.

Ve 4. až 6. století našeho letopočtu až do konce pozdního středověku nebyly objeveny, ani vyvinuty žádné nové pigmenty. Mezi jediné inovace tohoto období bylo znovuobjevení neapolské žlutě a barviva pro barvení textilu z Orientu.

Další rozvoj v pigmentářském průmyslu nastal v 18. století, kde byly hojně vyráběny pigmenty jako například berlínská a kobaltová modř, zelená Scheeleova a chrómová žluť. V 19. století byly vyvinuty například Guignetovy zelené, kobaltové pigmenty a oxid železitý. V minulém století se pigmenty stávaly předmětem vědeckého výzkumu, který pokračuje až do současné doby [1].

V 21. století se klade důraz na ekologické aspekty pigmentů. Ve většině přírodních a dříve používaných pigmentů se vyskytují toxické prvky, kterými jsou například olovo, arsen a kadmium, a tak nevyhovují normám. Vlivem této skutečnosti dochází k hledání sloučenin s novými hostitelskými strukturami, které by mohly tyto zakázané sloučeniny nahradit. Mezi možné náhrady patří i sloučeniny s perovskitovou strukturou, které vykazují dobré tepelné vlastnosti a dají se použít k vybarvování keramiky či nátěrových hmot [2].

Cílem této práce proto bylo připravit a otestovat barevné možnosti pigmentů s perovskitovou strukturou, které byly odvozeny od bílého  $\text{SrSnO}_3$ . Byl sledován vliv iontů  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Tb}^{4+}$  na změnu žlutého barevného odstínu připravených pigmentů a jejich aplikací do organického pojivového systému.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Anorganické pigmenty

Anorganickými pigmenty se rozumí práškové látky, které se po dispergaci ve vhodném prostředí vyznačují krycími nebo vybarvovacími schopnostmi. Kromě toho mohou mít i speciální vlastnosti, jako jsou například antikorozi, chemická a termická odolnost, lesk a perleťový vzhled. Vhodná prostředí pro aplikaci pigmentů se nazývají pojiva, ve kterých se pigmenty nerozpouštějí, ale dispergují a tím se vytvoří heterogenní směs. Mezi konkrétní pojiva patří například pryže, plasty, stavební a keramické hmoty, sklovina glazur nebo smaltů. Aplikací vzniklé heterogenní směsi na adekvátní podklad získáme ochrannou vrstvu, která zajišťuje delší životnost, příznivě působí na vzhled výrobku či zlepšuje jeho efektivnost použití. Pigmenty z estetického pohledu utváří pracovní a životní prostředí. Kvalita pigmentů je dána především jejich fyzikálně – optickými vlastnostmi, mezi něž patří barevnost a krycí schopnost. Chemickými vlastnostmi jsou reaktivita či obsah nečistot. Mezi fyzikální vlastnosti patří struktura a technologickými vlastnostmi jsou velikost, tvar částic nebo dispergovatelnost pigmentu [3].

### 1.1.1 Klasifikace anorganických pigmentů

V současné době jsou přírodní pigmenty vytlačeny jejich umělými náhradami, proto klasifikace na přírodní a umělé pigmenty ztratilo na významu. Nejvhodnějším rozdělením anorganických pigmentů je na pigmenty bílé, které mají krycí schopnost, na barevné, které kromě krycí schopnosti uplatňují i svou vybarvovací schopnost a na speciální, které se vyznačují vysokou termickou a chemickou stabilitou (keramické pigmenty), antikorozi odolností, ale i luminiscenční schopností [4].

Zmiňované keramické pigmenty se vyznačují teplotně stabilní mřížkou, do níž jsou substitučně či adičně zabudovány barvicí příměsi, tzv. chromofory. Hostitelská struktura musí vykazovat stabilitu při vysokých teplotách, při kterých se pigmenty aplikují a musí při nich odolat korozivnímu prostředí roztaveného smaltu nebo glazury. Z tohoto důvodu se převážně jedná o oxidové materiály respektive o směsné oxidy kovů [4]. Do této skupiny pigmentů lze zařadit i perovskitové pigmenty  $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ , willemitové pigmenty se strukturou  $2\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$  a mullitové pigmenty  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Jednotlivé složky těchto pigmentů lze nahradit oxidy barevných přechodných prvků [2].

Pro třídění keramických pigmentů se využívá i systém CPMA (Color pigments manufacturers association, Inc.), který rozděluje pigmenty dle tří čísel. První dvě čísla

vyznačují rozdělení podle krystalové struktury do čtrnácti tříd, další dvojčíslí značí pořadové číslo a poslední z čísel určuje barevný odstín. Současně jsou tyto pigmenty klasifikovány do tří skupin, označenými písmeny A, B a C dle jejich použití. Pigmenty ve skupině A mají nejvyšší chemickou a termickou odolnost a jsou určeny k vybarvování keramických hmot, smaltů a glazur. Označením B se značí pigmenty, u kterých je nutností střední úroveň termické odolnosti a jejich použití je především pro aplikace do termoplastů a do průmyslových nátěrových hmot. V kategorii C jsou pigmenty, jež nejsou tepelně odolné a využívají se pro barvení organických povlaků a inkoustů. Nevýhodou systému CPMA je, že zde nejsou obsaženy pigmenty s netradiční krystalovou strukturou a nezahrnuje celou barevnou škálu [2, 5]. V tomto systému též chybí perovskitové pigmenty, které nabízejí spoustu zajímavých vlastností. Například perovskitové sloučeniny typu  $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  se vyznačují vysokou termickou stabilitou a nevykazují toxicitu. Tudíž jsou aplikovatelné do keramických glazur a na vybarvování polymerů [6]. Podobné vlastnosti vykazují i černé pigmenty typu  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ , které se ještě k tomu vyznačují chemickou odolností [7]. Zajímavou vlastnost mají perovskitové pigmenty typu  $\text{YFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ . Tyto pigmenty způsobují vyšší odrazivost infračerveného a ultrafialového záření oproti komerčně dostupným pigmentům určeným pro vybarvování střešních krytin [8].

**Tabulka 1:** Rozdělení keramických pigmentů do tříd podle systému CPMA a jejich použití [5].

Číslo třídy	Krystalová struktura	Použití	Číslo třídy	Krystalová struktura	Použití
I.	Baddeleyit	A	VIII.	Fosfáty	B, C
II.	Boritany	B	IX.	Priderit	A, B, C
III.	Korund - hematit	A	X.	Pyrochlor	A
IV.	Granát	A	XI:	Rutil - kassiterit	A, B, C
V.	Olivín	A	XII:	Sfén	A
VI.	Periklas	A	XIII:	Spinel	A, B, C
VII.	Fenakit	A	XIV.	Zirkon	A

**Tabulka 2:** Rozdělení odstínů barev dle systému CPMA [5].

Číslo	Barva	Číslo	Barva	Číslo	Barva
1	fialová & červenomodrá	4	žlutá	7	hnědá
2	modrá & modrozelená	5	růžová	8	šedá
3	zelená	6	žlutohnědá	9	černá

## 1.2 Perovskit

Jedná se o minerál, který byl pojmenován po ruském geologovi Lvu Alekseviči von Perovskim [9]. Jeho chemické složení je titaničitan vápenatý ( $\text{CaTiO}_3$ ). Má tmavě hnědou až černou barvu a tvoří pseudokubické krystaly. Utváří zrnité a vzácně celistvé agregáty. Perovskit vytváří i další odrůdy například s obsahem ceru (Ce), jenž se nazývá knopit, dále s oxidem niobičným ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) s názvem dysanalyt, ale i s dalšími sloučeninami. Tyto kombinace perovskitů krystalizují zpravidla v krychli, oktaedru nebo rombododekaedru. Původní minerál je průsvitný až neprůhledný. Tvrdost minerálu je 5,5 až 6 dle Mohsovy stupnice tvrdosti. Lesk tohoto minerálu je kovový až diamantový a jeho lom je popisován jako nerovný až lasturnatý. Nejčastěji je přítomen v alkalických horninách bohatých na melilit, nefelín a leucit. Nachází se i v nefelinických syenitech a karbonatitech. Někdy může být obsažen i v mramorech nebo chloritických břidlicích [10].

V České republice tvoří perovskit asi 2 mm velké krystaly v pyroxenitech, které se nachází v Loučné v Krušných horách nebo je obsažen v polzenitech v horním povodí řeky Ploučnice [10].

Ve světě se vyskytuje například v tažeránském masívu na břehu Bajkalu v Rusku, kde se nachází v uzavřeninách mramoru a v dalších minerálech nebo v Oka u Montrealu v Kanadě, kde je obsažen jako malé černé krychle v karbonatitu. Až 8 cm krystaly doprovázející krystaly magnetitu se nalézají na Gardiner Plateau v Kangerdlugssuaq Fiordu v Grónsku. Dalšími lokalitami, kde se nalézá v různých minerálech, jsou například ledovce Findelen u Zermattu ve Švýcarsku, Achmatovsko v Rusku nebo Monte Sommy na sopce Vesuv v Itálii [10]. Na obrázku 1 je znázorněn krystal perovskitu.



**Obrázek 1:** Titaničitan vápenatý, jako krystal perovskitu [11].



### 1.2.1 Perovskitová struktura

Perovskitová struktura je jedna z nejčastěji vyskytujících se krystalových struktur u tuhých anorganických sloučenin. Její krystalografická soustava je kubická a má stechiometrii  $ABX_3$ . V tomto obecném vzorci je písmeno A větší kation (např.  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ), písmeno B označuje menší kation (např.  $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ), a anion je označen X (např.  $O^{2-}$ ,  $F^-$ ). Do krystalové mřížky perovskitu lze začlenit většinu kovových iontů z periodické tabulky. Nejčastějšími formami perovskitových sloučenin jsou fluoridy nebo oxidy, ale jsou známy i halogenidy, hydridy, sulfidy, oxynitridy, oxyfluoridy a kyanidy [12].

### 1.2.2 Perovskitové sloučeniny

Perovskitové sloučeniny jsou vzhledem ke svým různým fyzikálně – chemickým vlastnostem v širokém rozmezí teplot jedny z důležitých materiálů současnosti. Například perovskitové keramiky  $BaTiO_3$  a  $Pb(ZrTi)O_3$  dominují v elektrokeramickém průmyslu, jelikož vykazují ferroelektrické a piezoelektrické vlastnosti [13].

Dalšími významnými sloučeninami jsou  $SrZrO_3$  a  $BaCeO_3$ , které se používají jako protonické vodiče. Následující sloučeniny  $SrSnO_3$  a  $BaSnO_3$  na rozdíl od předešlých vykazují citlivost na vlhkost a kyslíkaté plyny, proto mohou být využity jako senzory vlhkosti a kyslíku [12].

V současné době se výzkum zabývá pigmenty na bázi perovskitové struktury. Například novými pigmenty jsou sloučeniny typu  $BaSn_{1-x}Tb_xO_3$  připravené z  $BaCO_3$ , které z důvodu měnícího se obsahu terbia vykazují různé odstíny žluté a oranžové. Tento pigment lze aplikovat jak do organického pojiva, tak do keramické glazury [14]. Načervenale hnědé pigmenty, které byly aplikovány do organického pojiva, jsou sloučeniny na bázi  $SrCr_xTb_{0,1}Sn_{0,9-x}O_3$ , ve kterých byl měněn obsah chrómu. Tento pigment lze dispergovat i do transparentní keramické glazury, kde byl získán růžovohnědý odstín [15]. Dalším anorganickým pigmentem je sloučenina na bázi hostitelské struktury  $SrSnO_3$  dopovaná iontem vanadu. Obecný vzorec této látky je  $SrV_xSn_{1-x}O_3$  a vzniklé pigmenty mají různé odstíny žluté. Tyto pigmenty jsou aplikovány do organického pojiva [16]. Tato hostitelská struktura může být dále dopována i iontem terbia. Tím získáme sloučeniny s obecným vzorcem  $SrSn_{1-x}Tb_xO_3$ , které mají různé odstíny světle žluté a dají se aplikovat do organického pojiva nebo do keramické glazury [17].

Anorganické pigmenty na bázi ortorombické perovskitové struktury  $CaSnO_3$  byly dopovány lanthanoidy, konkrétně ionty ceru a terbia. Tyto ionty poskytovaly pigmenty

s hnědou a písečnou barvou. Nejzajímavější barevné vlastnosti vykazoval vzorek se složením  $\text{CaSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_3$ , který měl charakteristický červenohnědý odstín [18].

Zajímavými pigmenty jsou perovskitové sloučeniny obecného typu  $\text{YXO}_3$ , kde  $\text{Y} = \text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{La}$  nebo  $\text{Fe}$  a  $\text{X} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Mn}$  či  $\text{Al}$ . S těmito pigmenty byly zkoumány i látky  $\text{Ca}_2\text{ZnWO}_6$  a  $\text{Ca}_2\text{ZnMoO}_6$ . Všechny tyto sloučeniny se vyznačují antikorozními vlastnostmi a používají se do nátěrových hmot pro ochranu kovů. Při zrychlené korozi v atmosféře s kondenzační vlhkostí, vykazovaly nejvyšší odolnost nátěry s obsahem  $\text{SrMnO}_3$  a  $\text{LaTiO}_3$ . Naopak nátěrové filmy s obsahem  $\text{CaMnO}_3$  a  $\text{Ca}_2\text{ZnMoO}_6$ , nejvíce odolávaly prostředí, kde se vyskytovala sůl s mlhou. Nejvyšší antikorozní účinky v atmosféře s oxidem siřičitým vykazovaly nátěrové hmoty s obsahem  $\text{LaTiO}_3$  nebo  $\text{Ca}_2\text{ZnWO}_6$ . Výhodou těchto pigmentů je, že jsou netoxické povahy [19].

Následující odstavec bude pojednávat o sloučeninách obecného typu  $\text{M}(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ , kde za  $\text{M}$  lze dosadit  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  a  $\text{Ba}$ . Tyto látky byly syntetizovány keramickou cestou v pevném stavu při teplotách  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Po provedených analýzách bylo zjištěno, že látka typu  $\text{Cr-MgTiO}_3$  nevykazuje pigmentační vlastnosti. Sloučenina typu  $\text{Cr-CaTiO}_3$  krystalizující v ortorombické soustavě měla růžový odstín. Další sloučeninou byla látka typu  $\text{Cr-SrTiO}_3$ , která krystalizuje v ideálním krychlovém uspořádání. U ní byla pozorována růžová barva při  $x = 0,01$ . Při vyšších hodnotách  $x$   $\text{Cr-SrTiO}_3$  vytvářela žluté odstíny v glazurách. Poslední sloučenina typu  $\text{Cr-BaTiO}_3$  krystalizuje v tetragonální soustavě, vykazuje stabilitu v keramických glazurách a při vyšších hodnotách  $x$  utváří jejich intenzivní zeleno - žluté zbarvení [20].

Novými keramickými pigmenty jsou sloučeniny obecného vzorce  $\text{Ca}(\text{V}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . U těchto sloučenin bylo zjištěno, že s vyšším obsahem vanadu dochází k snížení intenzity růžového zbarvení. Dále byla tato sloučenina dopována ještě železem, vzniklé látky typu  $\text{Ca}(\text{Fe}_x\text{V}_x\text{Ti}_{1-2x})\text{O}_3$ , ( $x = 0,1, 0,2$  a  $0,3$ ), vykazovaly hnědé odstíny. Jejich nevýhodou je, že železo inhibuje pigmentační schopnost perovskitu  $\text{CaTiO}_3$  dopovaného vanadem [21].

Červenými pigmenty na bázi perovskitové struktury jsou sloučeniny obecného vzorce  $\text{YAl}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ,  $y = (0,01-0,1)$ , které se připravují ve vodných roztocích výchozích látek a následným přidáním kyseliny citrónové, chelatačního činidla s kationty. Později dochází k zahřívání za vzniku hořlavého gelu, který vyhořel na prášek. Ten byl dekarbonizován a následně byl smíchán s mineralizátorem ( $\text{NaF}$ ,  $\text{MgF}_2$  a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Vniklá směs byla podrobena kalcinaci za různých podmínek. Pigmenty jsou z důvodu dobré tepelné a chemické odolnosti používány do keramických glazur [22].

### 1.3 Barevnost pigmentů

V současné době je každý člověk na světě obklopen nekonečně rozmanitými barvami, které nás ovlivňují a pomáhají nám ve výběru potravin, výrobků nebo doplňků. Z toho lze usuzovat, že barvy mají velmi rostoucí význam, avšak znalosti a kontrola není dostatečná, což může způsobovat značné problémy s barevností důležitých produktů.

Pro měření barvy na rozdíl od délky či váhy neexistuje žádné fyzikální měřítko, což je základní potíž s jejím určením. Člověk může barvu stanovit subjektivním výkladem nebo vnímáním. Prostředí, jež nás obklopuje, je barevné především zásluhou pigmentů. Anorganické pigmenty jsou v současné době velice aktuální a zajímavé, protože stoupá jejich spotřeba. Jejich barvu a následnou aplikaci je nutno kontrolovat už při výrobě, ale i při expedici. K tomuto záměru je potřeba jejich barevnost efektivně změřit a popsat.

Nanesením heterogenní směsi, vzniklé dispergací pigmentu v pojivu, na vhodný podkladový materiál se získají vrstvy. Ty jsou tvořeny z důvodu ochrany materiálu, nebo kvůli estetickým úpravám výrobku. Vzniklé vrstvy jsou zakaleny pigmentem, který působí na pozorovatele odraženým světlem. Barva odráženého světla je stanovena jeho spektrálním složením  $\phi(\lambda)$ , závislejícím na spektrálním složení dopadajícího světla  $S(\lambda)$  a na odrazivosti zabarvené a zakalené vrstvy  $R(\lambda)$ . Podmínkou je, že vrstva musí být dostatečně silná, aby se neuplatňoval odraz od materiálu pod krycí vrstvou.

Měřítkem odrazu (remise) je tzv. spektrální součinitel odrazu  $\beta(\lambda)$ , který je dán jako poměr odraženého světla při určité vlnové délce ku světlu odraženému od ideálně bílé plochy, jež je představována vrstvou MgO nebo BaSO<sub>4</sub>, poté platí  $\beta(\lambda) = R(\lambda)/100$ . Jestliže se vynese závislost  $\beta(\lambda)$  nebo  $R(\lambda)$  na vlnové délce do grafu, tak se získají remisní křivky.

V ideálním případě, jestliže dochází k odrazu bílého denního světla v celém rozsahu jeho vlnových délek, vzniká vjem bílého pigmentu. Pokud, ale vlnové délky se absorbují, tak se získá absolutně černý pigment. V reálném případě se běloby a černě této představě pouze přibližují. Za situace, kdy dojde k neúplnému, ale vždy stejnému odrazu při všech vlnových délkách, dostáváme šedý pigment. Pigmenty, které odrážejí pouze část spektra denního světla, odpovídající jejich barevnému odstínu a zbylou část absorbují, nazýváme pestrými pigmenty. Jestliže tyto pigmenty vstřebávají částice o různých vlnových délkách, tak vykazují barvu doplňkovou.

Z pohledu barevnosti jsou důležité hlavně přechodné prvky vestavěné ve strukturní mřížce. Mohou být buď její složkou, nebo příměsí [3].

### 1.3.1 Hodnocení barevnosti

Výsledný barevný vjem je ovlivněn nejen samotným pozorovaným předmětem, dopadajícím světlem, ale i pozadím za tělesem. Každý předmět bude vypadat jinak při slunečním, zářivkovém či žárovkovém světle. Proto musí existovat důležité podmínky pro osvětlení.

Vizuálně lze určovat barevnost porovnáním vzorku se standardy. K tomuto stanovování je však potřeba mít k dispozici atlasy barev, které obsahují spoustu standardů. Jelikož tato metoda je založena na subjektivitě a zkušenosti hodnotitele je nutné barvu určit jiným způsobem, který by byl srovnatelný na jiných pracovištích.

Nejvíce využívaný systém k hodnocení barevnosti je trichromatický systém CIE. Ten popisuje každou barvu třemi hodnotami, tzv. trichromatickými složkami X, Y, Z. Díky třem vhodně vybraným základním světlům lze aditivním mísením získat zřetelný vjem jakékoliv barvy. Za složku X lze považovat stupeň červeného zabarvení, Y za míru zelené barvy a Z za velikost modrého odstínu. Pro zobrazení je potřebné použít třírozměrné vyobrazení v kolorimetrickém prostoru XYZ. Jelikož je toto vynášení nepraktické, tak jsou používány tzv. trichromatické souřadnice x, y, z, které lze vypočítat dle těchto vztahů:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (1)$$

Z důvodu toho, že je trojrozměrné zobrazení nepraktické, využívá se tzv. kolorimetrický trojúhelník CIE, používající rovinné vyobrazení barevnosti pomocí souřadnic x a y. Velkou nevýhodou tohoto zobrazení je vizuální nerovnoměrnost, která se projevuje tím, že stejné odchylky nejsou popsány úsečkami stejných délek.

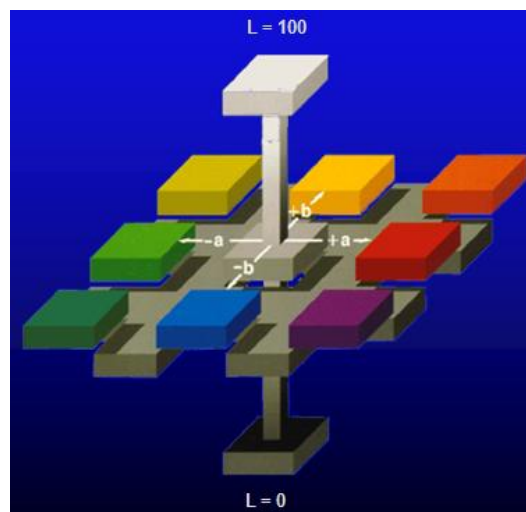
V současné době je nejrozšířenější tzv. prostor stejných barevných diferencí CIE  $L^*$   $a^*$   $b^*$ . Ten je založen na převodu naměřených složek X, Y, Z na pravoúhlé souřadnice  $L^*$   $a^*$   $b^*$ . Tyto souřadnice lze převést do cylindrických ( $L$ ,  $C$ ,  $H^\circ$ ), které znázorňují barevné difference v cylindrických souřadnicích (CIE LCH). Pro ně následně platí:

$$L^* = 116 (100 Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (2)$$

$$C = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (3)$$

$$H^\circ = \arctg b^*/a^* \quad (4)$$

Systém CIE  $L^*$   $a^*$   $b^*$  opět nepředstavuje ideální barevný prostor. Barevné souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  jsou nejčastěji vyobrazovány v Hunterově diagramu, který představuje obrázek 2 [2, 3].



Obrázek 2: Rozmístění barev v Hunterově diagramu [23].

#### 1.4 Měření velikosti částic práškových materiálů

Velikost částic je dána rozměrovou vlastností částice v prostoru charakterizovanou jednotkou délky. V ideálním případě obsahuje práškový materiál pouze částice o stejném rozměru. Oproti tomu reálný materiál se skládá z částic o různé velikosti. V praxi je tento parametr nazýván jako distribuce velikosti částic a určuje procentuální rozložení částic vzhledem k velikosti. Neméně důležitým parametrem je i jejich tvar. Tyto ukazatele jsou neoddělitelné a ovlivňují chování pevných látek a jejich zpracování [24].

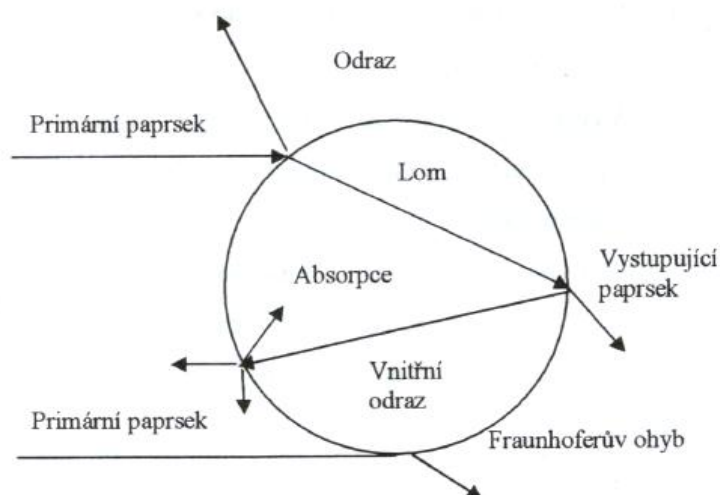
U pigmentů je zrnitost pigmentu jedním z nejdůležitějších parametrů, které charakterizují technické vlastnosti. Ty následně úzce závisejí s mechanismem rozptylu světla pigmentu v nátěru nebo glazuře a tedy s jeho barvou a kryvostí. Optimální velikost částic pro většinu využití pigmentů se pohybuje v rozmezí 0,1 – 10  $\mu\text{m}$ .

Tradičními metodami měření velikosti částic jsou propustnostní, mikroskopické a sedimentační metody nebo síťová analýza. Mezi novější metody patří sedimentační metody, které používají fotodetektory nebo detektory rentgenového záření nebo metody využívající rozptyl světla na bázi Frauhofery difrakce nebo Mieho rozptylu. Dále sem patří i metoda fotonové korelační spektroskopie, která závisí na sledování časových změn intenzity světla rozptýleného suspenzí v důsledku Brownova pohybu částic.

S vývojem počítačů a laseru došlo k výrobě zařízení využívající k měření velikosti částic rozptyl monochromatického záření na částice, jež se pohybovaly volně v tekutině. Velikost částic je pak vyhodnocována třemi metodami, které jsou určeny vztahem mezi velikostí částic  $d$  a vlnovou délkou  $\lambda$  použitého laserového záření. Tyto metody se dají

kombinovat, a tudíž lze určit velikost částic koloidně i hrubě disperzních systémů v širokém rozmezí. Na tomto principu pracuje celá řada přístrojů.

Jestliže na kulovou částici dopadne světlo, částečně se absorbuje a částečně se různými mechanismy rozptýlí do okolního prostředí částice [25]. Toto je znázorněno na obrázku 3.



**Obrázek 3:** Ohyb a rozptyl světla na kulové částici [25].

Intenzita světla rozptýleného do prostoru závisí na vlnové délce světla a průměru měřené částice. Tato veličina se mění dle toho, zda je průměr částice ve srovnání s vlnovou délkou menší nebo větší. Díky tomu mohou nastat tři případy.

- 1) **Vlnová délka světla je větší než průměr kulových částic ( $\lambda > d_c$ ).** Tento případ se týká částic menších jak  $0,02 \mu\text{m}$  a dochází zde k tzv. Rayleighovu rozptylu. Z důvodu toho, že částice pigmentů mají většinou velký rozměr, nemá Rayleighův rozptyl velký význam z hlediska měření jejich velikosti.
- 2) **Vlnová délka světla je ztotožnitelná s průměrem kulových částic ( $\lambda \approx d_c$ ).** Tato teorie je použitelná pro částice od  $2 \text{ nm}$  a lze použít pro měření distribuce velikosti částic pigmentů. Zde dochází k Mieho rozptylu. Objevují se maxima a minima, ze kterých se dají složitě matematickým postupem zpětně získat průměry částic. Při této metodě je nutnost znát indexy lomu materiálu částic a kapaliny.
- 3) **Vlnová délka světla je menší než průměr kulových částic ( $\lambda < d_c$ ).** V tomto případě dochází k Fraunhoferově ohybu, spočívajícím v matematickém přepočítávání signálu na distribuci velikosti částic, což je poměrně složité. Zde není nutností znát indexy lomu, protože ohyb světla je na nich nezávislý [25].

## 1.5 Rentgenová difrakční analýza

Studiem interakce látky se zářením lze poznat vlastnosti a struktury zkoumaných látek. Jestliže dopadá rentgenové záření na krystal, tak díky periodičnosti struktury látky dojde k rozptylu tohoto záření a k jeho pozdější interferenci, tj. k difrakci. K interpretaci difrakce rentgenového záření na krystalu byly popsány dvě teorie: kinetická Lauem a dynamická Darwinem a Ewaldem. Dle Braggovy rovnice může být popsána geometrická distribuce difrakce.

Jestliže dopadá na síť rovin (hkl) svazek rovnoběžných paprsků rentgenového záření pod úhlem  $\vartheta$ . Dále musí být splněna podmínka, aby došlo interferencí k zesílení paprsku. Dráhový rozdíl paprsků musí být roven celistvému násobku vlnové délky záření  $\lambda$ . V tomto případě pak platí tato Braggova rovnice:

$$2 \cdot d \cdot \sin \vartheta = n \cdot \lambda \quad (5)$$

kde  $n$  je řád difrakce a jedná se o celé číslo. Využijeme – li označení konkrétní mezivzrostkové vzdálenosti  $d_{hkl}$ , lze psát Braggovu rovnici ve tvaru:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta = \lambda \quad (6)$$

kde  $\lambda$  znázorňuje délku použitého záření. Braggova podmínka udává, při jakých úhlech dopadu rentgenového záření na osnovu rovin s indexy (hkl) může při dané vlnové délce docházet k difrakci. Dále platí, že hodnota  $\sin \vartheta$  je vždy menší nebo rovna jedné. Z toho vyplývá, že při rentgenové difrakci lze pozorovat pouze difrakční čáry, pro jejichž mezivzrostkovou vzdálenost platí  $d_{hkl} \geq \lambda/2$ . Současně platí, že čím je větší vlnová délka použitého záření, tím méně lze difrakci změřit [25].

## 2 Experimentální část

### 2.1 Použité chemikálie a zařízení

#### 2.1.1 Použité chemikálie

Uhličitan strontnatý	$\text{SrCO}_3$	ML chemica, ČR
Oxid cíničitý	$\text{SnO}_2$	Alfa Aesar GmbH & Co KG, SRN
Oxid terbia	$\text{Tb}_4\text{O}_7$	Lach – Ner, s.r.o., ČR
Oxid ceričitý	$\text{CeO}_2$	ML chemica, ČR
Oxid titaničitý	$\text{TiO}_2$	Precheza a.s., ČR
Dekahydrát difosforečnanu tetrasodného	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Lachema Pliva a.s., ČR
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Univerzita Pardubice, ČR
Destilovaná voda	$\text{H}_2\text{O}$	Univerzita Pardubice, ČR
Redestilovaná voda	$\text{H}_2\text{O}$	Univerzita Pardubice, ČR
LUXOL	akrylový lak	AkzoNobel Coatings CZ, a.s., ČR

#### 2.1.2 Použitá zařízení

Analytické váhy Ohaus	Labicom s.r.o., ČR
Laboratorní váhy Kern EG 420	Kern & Sohn, GmbH, SRN
Hmoždířový mlýn Pulverisette 2	Fritsch, GmbH, SRN
Planetový mlýn Pulverisette 5	Fritsch, GmbH, SRN
Laboratorní sušárna	Memmert, SRN
Laboratorní vypalovací pec	Clasic CZ spol. s.r.o., ČR
Spektrofotometr ColorQuest XE	HunterLab, USA
Topná deska /CB300/	Stuart, VB
Granulometr Mastersizer 2000/MU	Malvern Instruments Ltd., VB
Ultrazvuková lázeň Bandelin	Maneko, spol. s.r.o., ČR



Rentgenový difraktometr MiniFlex600                      Rigaku, Japonsko  
Birdův aplikátor (100  $\mu\text{m}$ )  
Lesklý bílý neabsorbující papír  
Běžné laboratorní vybavení

## 2.2 Syntéza pigmentů

### 2.2.1 Syntéza pigmentů mechanickou aktivací v etanolu

Výchozí suroviny pro přípravu pigmentů obecného vzorce  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CeO}_2$ ) byly naváženy na váhách s přesností na 3 desetinná místa. Reakční směsi byly ponechány 15 minut důkladně homogenizovat v hmoždířovém mlýně. Po uplynutí času byly reakční směsi štětečkem vyškrábány z achátové mlecí misky na papír, odkud byly přesypány do popsaných porcelánových mističek. Z těch byly reakční směsi přesypány do achátových mlecích misek o objemu 80 ml, k nim bylo přidáno 5 mlecích achátových kuliček o průměru 2 cm a misky byly doplněny do  $\frac{3}{4}$  jejich objemu etanolem. Tyto mlecí misky byly uzavřeny těsnícím víčkem a poté byly vloženy do planetového mlýna, kde probíhala mechanická aktivace reakčních směsí po dobu 6 hodin při 200 otáčkách za minutu. Po uplynutí času byly jednotlivé reakční směsi převedeny přes sítko do porcelánových misek s držátky a mlecí misky byly vyplachovány etanolem. Reakční směsi byly vloženy v porcelánových miskách do sušárny, která byla nastavena na 80 °C, kde byly sušeny po dobu 24 hodin. Po vysušení byly směsi homogenizovány v třecí misce tloučkem, ze které byly přesypány do korundových vypalovacích kelímků. Ty byly vloženy do elektrické vypalovací pece, kde byly vypáleny.

### 2.2.2 Kalcinace reakčních směsí

Tato operace probíhala ve dvou stupních. V prvním stupni byla provedena kalcinace při 1000 °C s rychlostí ohřevu 10 °C za minutu a s výdrží této teploty po dobu 3 hodin. Po vychladnutí byly pigmenty vyndány z pece a byly rozetřeny v třecí misce tloučkem. Následně byl uskutečněn druhý stupeň, který spočíval v kalcinaci pigmentů při teplotě 1400 °C s rychlostí ohřevu 10 °C za minutu a s výdrží teploty na 3 hodiny. Po vychladnutí byly pigmenty vytáhnuty z elektrické pece a byly dále zpracovány. Po ověření fázového složení rentgenovou difrakční analýzou byly vzorky znovu kalcinovány při teplotě 1400 °C po dobu 3 hodin.

### 2.2.3 Zpracování vzniklých pigmentů typu $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

Po kalcinaci, při níž došlo k spékání vznikajících vzorků důsledkem vysoké vypalovací teploty, byly pigmenty rozetřeny v keramické třecí misce tloučkem.

Poté byly pigmenty podrobeny intenzivnímu mletí v planetovém mlýně s cílem optimalizace velikosti částic a tím i jejich barevných vlastností. Pigmenty byly nasypány do jednotlivých achátových mlecích misek, kde bylo již naváženo 40 g mlecích kuliček SiLibeads Typ ZY o průměru 1,6 – 1,8 mm. Do mlecích misek byl přidán etanol. Misky byly uzavřeny víčkem a byly vloženy do planetového mlýna, kde byly pigmenty po dobu 10 a 15 minut při 200 otáčkách za minutu mlety. Po uplynutí času byly pigmenty s etanolem a mlecími kuličkami převedeny přes sítko, tím byly odstraněny zmiňované kuličky, do porcelánových misek s držátky. Pigmenty v porcelánových miskách byly vloženy do sušárny k vysušení při teplotě 80 °C. Po odstranění etanolu byly pigmenty přesypány do třecí misky, kde byly homogenizovány tloučkem. Dále byla u vzorků určena velikost částic a následně byly pigmenty dispergovány do organického pojiva, kde bylo provedeno měření jejich barevnosti.

## 2.3 Měření barevnosti pigmentů

Ke stanovování barevnosti pigmentů v jednotlivých formách byl používán Spektrofotometr ColorQuest XE, který poskytuje jak hodnoty spektrálních dat, tak i hodnoty trichromatických složek. Měřicí štěrbinu tohoto přístroje je 16 mm velká a geometrie měření byla prováděna v režimu  $d/8^\circ$ , z čehož vyplývá, že měřený vzorek byl difúzně osvětlován a zkoumán byl pod úhlem, který nepřesahoval  $8^\circ$  od kolmice. Měření bylo prováděno při rozmezích vlnových délek 400 nm až 700 nm, které vymezují viditelnou oblast záření. Toto záření bylo zajišťováno mezinárodně doporučeným denním světlem se zkratkou D65. Pro měření barevnosti byl vybrán kolorimetrický prostor CIELAB ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ ). Před vlastním měřením bylo nutné provést kalibraci, k ověření správnosti, přístroje Spektrofotometru ColorQuest XE na černý a bílý standard [3].

### 2.3.1 Měření barevnosti pigmentů v práškové formě

Připravené pigmenty byly vloženy do kyvet o velikostech okolo 0,5 dm, vyrobených z křemenného skla. Tyto kyvety poté byly postupně přikládány k měřicí štěrbině na spektrofotometru.

### 2.3.2 Měření barevnosti v organickém pojivu

Asi 1 g pigmentu byl v achátové třecí misce jemně rozetřen tloučkem a následně k němu bylo přidáno malé množství disperzního akrylového laku (Luxol). Vzniklá pasta, která byla, tak akorát hustá, aby ještě tekla, byla nanesena ocelovou špachtlí na bílý lesklý neabsorbující papír o rozměrech 7 x 8,5 cm. Takto nanesená pasta byla pomocí Birdova aplikátoru o šířce natírací štěrby 100  $\mu\text{m}$  rozetřena do rovné souvislé vrstvy nátěrové hmoty. Po usušení na vzduchu byla zhodnocena barevnost připravených pigmentů v organickém pojivu.

Měření barevnosti pigmentů v organickém pojivu bylo provedeno jak v plném tónu tak také v ředěném tónu 1:1. Ředěné tóny byly připraveny rozetřením 0,3 g pigmentů v achátové třecí misce s 0,3 g  $\text{TiO}_2$  do homogenních směsí. Ke směsi bylo přidáno malé množství organického pojiva. Vzniklá pasta byla opět nanesena jako v předchozím případě na bílý lesklý papír o stejných rozměrech. Následně byla tato pasta pomocí Birdova aplikátoru o šířce natírací štěrby 100  $\mu\text{m}$  rozetřena do rovné souvislé vrstvy nátěrové hmoty. Po usušení na vzduchu bylo provedeno stanovení barevnosti připravených pigmentů ve světlém tónu.

### 2.4 Měření velikosti částic pigmentů

Ke stanovení velikosti částic jednotlivých pigmentů byl používán analyzátor velikosti částic Mastersizer 2000/MU. Tento přístroj pracuje na principu laserové difrakce.

Do 150 ml kádinky bylo odměřeno automatickým dávkovačem 40 ml dispergačního činidla  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  o koncentraci 0,15 g/l. V něm poté bylo dispergováno asi 0,2 g vzorku pigmentu. Tato kádinka byla umístěna na 2 minuty do ultrazvukové lázně. Dále byla nachystána měřicí kádinka o objemu 1000 ml, kam bylo odměřeno 4,8 ml dispergačního činidla  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  o koncentraci 3 g/l. Objem kádinky byl následně doplněn na 800 ml destilovanou vodou. Tato měřicí nádobka byla vložena do přístroje, kde byla poté spuštěna pumpa a míchadlo. Po těchto přípravách bylo provedeno nastavení měřících hodnot do počítače. Následně byl vzorek pigmentu přiléván do měřicí nádoby tak, aby na obrazovce počítače byla hodnota „laser obscuration“ asi 12 %. Pak byla spuštěna analýza tlačítkem start na ovládací jednotce. Po ukončení měření byl přístroj promýván 2x vodou a 1 destilovanou vodou, takto byl připravován k dalším měřením vzorků pigmentů. Po proměření všech pigmentů byly staženy informace o jednotlivých měřeních a ty byly následně zpracovány do přehledných tabulek.

## 2.5 Stanovení vodorozpustných látek

Principem metody je extrakce anorganických pigmentů horkou vodou a stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě v extraktu analytickou metodou, kterou je gravimetrie. Tato zkouška se provádí z důvodu toho, že vysoký obsah vodorozpustných látek může vést u pigmentu k potížím s jeho dispergováním do pojiva, nebo také mohou ovlivnit stabilitu barvy při uskladnění [26].

Vyhodnocování výsledků bylo prováděno dle následujícího vzorce:

$$W = \frac{2,5 \cdot m}{m_0} \cdot 100 \quad (7)$$

W – obsah rozpustných látek ve vodě [%]

m – hmotnost sušiny [g]

$m_0$  – hmotnost vzorku pigmentu [g]

2,5 – zředovací faktor

Na analytických vahách bylo naváženo X g vzorku s přesností na 4 desetinná místa. Navážka vzorku byla převedena do 400 ml kádinky, kde byla zalita asi 100 ml redestilované vody. Tato kádinka byla umístěna na elektrický vařič, kde byl vzorek přiveden k varu a následně byl udržován při varu asi 5 minut. Po uplynutí dané doby byl vzorek přefiltrován přes filtrační nálevku s filtračním papírem do 250 ml odměrné baňky, která byla doplněna redestilovanou vodou po rysku. Z odměrné baňky bylo 2 krát odpipetováno 50 ml do dvou odpařovacích porcelánových misek. Po vypaření obsahu misek na kahanech, byly tyto misky vloženy do sušárny na teplotu 103 C. Následně byly přendány do exsikátoru, kde byly ponechány zchladnout. Po vychladnutí byly odpařovací misky zváženy na analytických vahách a byl vypočten obsah rozpustných látek ve vodě dle vztahu 7.

## 2.6 Rentgenová difrakční analýza připravených pigmentů

Fázová analýza vzorků byla provedena na rentgenovém difraktometru MiniFlex600, s vertikálním goniometrem  $\theta$ - $2\theta$ . Bylo využito rentgenové záření mědi a vysokorychlostní 1D detektor D/teX Ultra. Měření bylo prováděno v rozsahu úhlů  $2\theta$  od 10 do 80 °s krokem 0,02 ° a rychlostí měření 10°/min. Následně byly získané difraktogramy jednotlivých pigmentů vyhodnoceny podle databáze PDF-2.

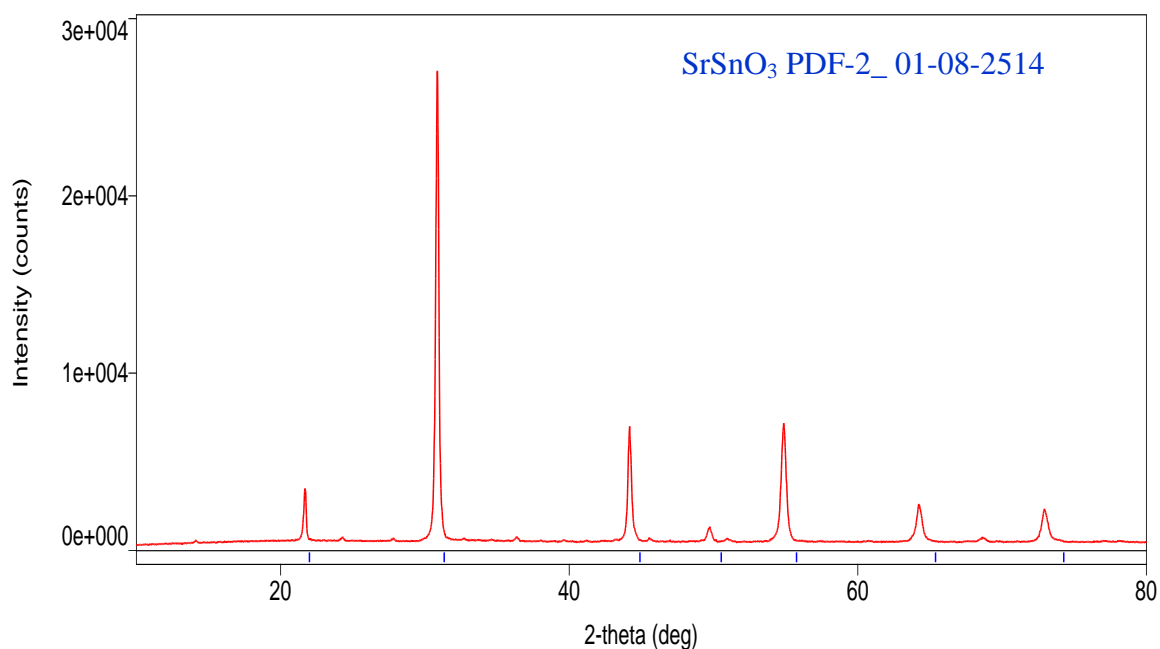
### 3 Výsledky a diskuse

#### 3.1 Fázové složení připravených pigmentů

Z tabulky 3 vyplývá, že při výpalu při teplotě 1400 °C po dobu 3 hodin došlo téměř k úplnému zreagování reakčních směsí. V případě vzorku  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$  byly na difraktogramu identifikovány linie odpovídající mřížce  $\text{SrSnO}_3$  (98,1 %) a dále čáry odpovídající sloučenině  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$  (1,9 %). Nebyly však zaznamenány žádné linie odpovídající nezreagovanému oxidu terbia.

**Tabulka 3:** Fázové složení vybraných pigmentů po různých dobách výpalu.

Vzorek	3 hodinový výpal		6ti hodinový výpal	
	Fáze	Poměr [%]	Fáze	Poměr [%]
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{SrSnO}_3$	98,10 (6)	$\text{SrSnO}_3$	-
	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4$	1,90 (2)	-	-
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,35}\text{Ce}_{0,05}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{SrSnO}_3$	99,70 (4)	$\text{SrSnO}_3$	99,80 (2)
	$\text{CeO}_2$	0,28 (3)	$\text{CeO}_2$	0,20 (5)
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,3}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{SrSnO}_3$	99,80 (3)	$\text{SrSnO}_3$	99,80 (2)
	$\text{CeO}_2$	0,18 (6)	$\text{CeO}_2$	0,21 (7)
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_3$	$\text{SrSnO}_3$	99,70 (3)	$\text{SrSnO}_3$	99,60 (3)
	$\text{CeO}_2$	0,32 (6)	$\text{CeO}_2$	0,35 (4)



**Obrázek 4:** Difraktogram vzorku  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$  po 6 hodinách výpalu.

S prodloužením doby výpalu na 6 hodin došlo k úplnému zreagování reakční směsi a na difraktogramu obrázku 4 již byly určeny pouze linie odpovídající požadované orthorombické struktuře  $\text{SrSnO}_3$ . O zabudování iontů terbia do mřížky perovskitu svědčí posunutí difrakčních linií v porovnání s modrými čarami naznačujícími linie  $\text{SrSnO}_3$  z karty PDF-2\_01-08-2514.

V případě dalších vzorků, které byly částečně dopovány ionty terbia, společně s ionty ceričitými, byly na difraktogramech zaznamenány také linie s velmi nízkou intenzitou odpovídající nezreagovanému  $\text{CeO}_2$ . Množství nezreagovaného  $\text{CeO}_2$  je konstantní z pohledu prodloužení doby výpalu na 6 hodin. S rostoucím obsahem vnesených iontů  $\text{Ce}^{4+}$  do reakční směsi se nepatrně zvyšuje také množství sekundární fáze  $\text{CeO}_2$  ve výsledném produktu. Poměr jednotlivých fází byl vyhodnocen softwarem na základě RIR indexu.

### 3.2 Stanovení obsahu vodorozpustných látek

Z důvodu potíží s dispergováním připravovaných pigmentů do pojiva byla provedena zkouška stanovení obsahu vodorozpustných látek za horka. Získané hodnoty byly zpracovány do přehledné tabulky 4. Z ní vyplývá, že nejvíce rozpustných látek obsahoval připravený vzorek  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$ . Množství vodorozpustných látek v tomto vzorku bylo stanoveno dle vztahu 7 na 3,3 %. Následující tři vzorky pigmentů měly narůstající trend obsahu vodorozpustných látek, který se držel v rozsahu od 1 do 2,5 %. Poslední dva vzorky měly naopak trend klesající s tím, že nejméně rozpustných látek ve vodě obsahoval vzorek  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_3$ , který jako jediný měl obsah těchto látek pod 1 %.

**Tabulka 4:** Hodnoty potřebné k výpočtu obsahu vodorozpustných látek v jednotlivých pigmentech.

$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	Navážky vzorku [g]	Hmotnost prázdné misky [g]	Hmotnost plné misky [g]	W [%]	Průměrné W [%]
x = 0	5,6358	106,1677	106,2410	3,252	3,3
		99,9390	100,0103	3,163	
	5,4194	108,3114	108,3856	3,423	
		114,0145	114,0866	3,326	
x = 0,05	5,0235	100,4017	100,4258	1,199	1,1
		102,9430	102,9648	1,085	
	4,8419	102,9477	102,9676	1,027	
		108,1914	108,2110	1,012	
x = 0,1	4,9474	106,0189	106,0531	1,728	2,0
		107,5569	107,5911	1,728	
	4,8856	-	-	-	
		109,7389	109,7867	2,446	
x = 0,2	4,8119	107,1433	107,1852	2,117	2,1
		103,1961	103,2368	2,115	
	4,9697	108,6439	108,6851	2,073	
		95,7058	95,7476	2,103	
x = 0,3	4,9799	102,9482	102,9741	1,300	1,3
		108,3105	108,3366	1,310	
	4,8539	108,1942	108,2195	1,303	
		114,0118	114,0388	1,391	
x = 0,4	4,9925	99,9391	99,9572	0,906	0,9
		106,1671	106,1852	0,906	
	4,8096	102,9414	102,9602	0,977	
		100,4024	100,4212	0,977	

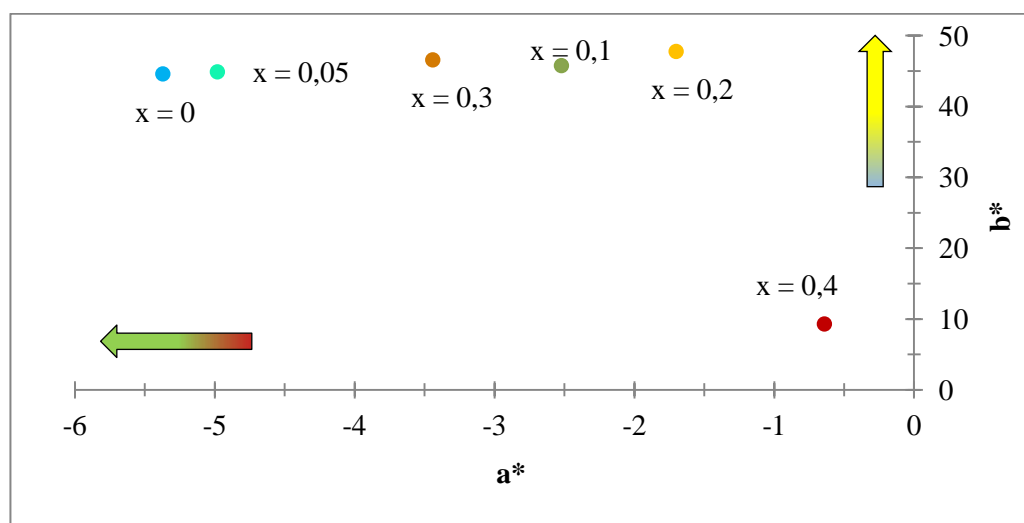
### 3.3 Barevné vlastnosti práškových pigmentů

Z vizuálního hlediska byly všechny vzorky, které obsahovaly ionty terbia (x = 0 až 0,3), zbarveny do různých odstínů žluté. Poslední vzorek  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_3$  vykazoval bílou barvu. Barevné vlastnosti nemletých práškových pigmentů získané na základě spektrofotometrického měření ve viditelné oblasti světla jsou uvedeny v tabulce 5. Dále je na obrázku 5 uveden  $a^*b^*$  diagram. Z obrázku vyplývá, že množství zeleného odstínu ( $-a^*$ ) s rostoucím obsahem ceru až po vzorek s x = 0,2 nejprve klesá. Po tomto vzorku nastává zlom, kdy od hodnoty x = 0,3 se opět množství zeleného odstínů zvýší a souřadnice  $a^*$  tedy nabývá vyšší zápornou hodnotu. Vzorek, který obsahuje pouze ionty ceričité (x = 0,4), je výrazně odlišný od ostatních pigmentů. Hodnota jeho souřadnice ( $-a^*$ ) popisující množství zeleného odstínu je nejnižší a je téměř u středu barevnostního  $a^*b^*$  diagramu. Hodnoty barevné souřadnice  $b^*$  mají nejprve

rostoucí a následně klesající tendenci. Dle této souřadnice je nejžlutější pigment se stejným množstvím terbia a ceru ( $x = 0,2$ ). Opět se vymyká vzorek  $x = 0,4$ , který obsahuje nejmenší podíl žlutého odstínu. Z tabulky 5 vyplývá, že nejsytější odstín má vzorek  $x = 0,2$ . Míra barevného tónu v cylindrických souřadnicích  $H^\circ$  je téměř u všech vzorků stejná, v rozmezí hodnot 92-97, což odpovídá žlutému tónu. Nejjasnější odstín měl vzorek  $x = 0,4$ , zatímco nejtmavší odstín vykazoval vzorek s  $x = 0,1$ . Ostatní vzorky jsou v jasu podobné.

**Tabulka 5:** Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice nemletých práškových pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ .

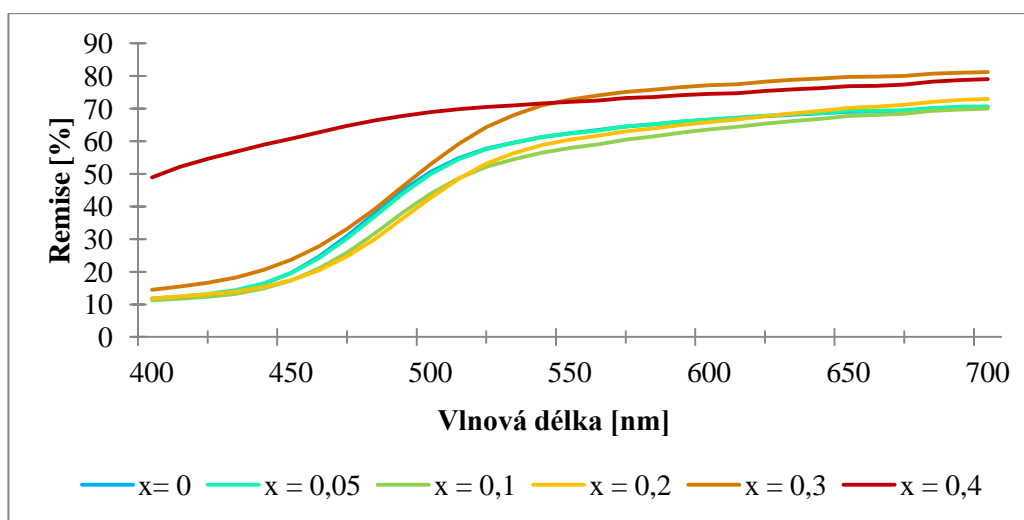
$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	C	$H^\circ$
$x = 0$	81,40	- 5,37	44,59	44,91	96,87
$x = 0,05$	81,33	- 4,98	44,88	45,16	96,33
$x = 0,1$	78,94	- 2,52	45,76	45,83	93,15
$x = 0,2$	79,87	- 1,70	47,76	47,79	92,04
$x = 0,3$	85,82	- 3,44	46,57	46,70	94,22
$x = 0,4$	87,81	- 0,64	9,30	9,32	93,94



**Obrázek 5:** Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné vlastnosti nemletých práškových pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ .

Míra odrazu viditelné oblasti světla od jednotlivých nemletých práškových vzorků pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  je znázorněna na obrázku 6. Z obrázku je patrné, že vzorky s nejnižším obsahem a bez obsahu ceru ( $x = 0$  a  $0,05$ ) jsou si velmi podobné a jejich remisní křivky se téměř překrývají. Rostoucí obsah iontů  $\text{Ce}^{4+}$  posunuje absorpční hranu k vyšším vlnovým délkám. Vzorek s obsahem ceru ( $x = 0,3$ ) dosahuje nejvyšší remise. Výrazně odlišné zbarvení vzorku  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_3$  potvrzuje také průběh remisní křivky tohoto vzorku, kdy jeho odrazivost nabývá hodnot mezi 50-70 % a absorpční hrana je neznatelná.





**Obrázek 6:** Remisní křivky nemletých práškových pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ .

V tabulce 6 jsou zapsány hodnoty velikostí částic nemletých pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  připravených mechanickou aktivací v etanolu a vypálených při teplotě 1400 °C. Z tabulky je patrné, že hodnoty velikostí částic kolísají. Střední velikost částic  $d_{0,5}$  se pohybuje v rozmezí od 5,94 až do 7,81  $\mu\text{m}$ . Největší hodnoty bylo dosaženo u vzorku  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,3}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ . Ve vzorcích nelze vypočítat žádný trend v souvislosti velikosti pigmentových částic a mírou substituce iontů terbia ionty ceričitými. Vzhledem k tomu, že hodnoty  $d_{0,9}$  jsou vyšší než 10  $\mu\text{m}$ , byl v další práci sledován vliv mletí na distribuci velikosti pigmentových částic a na barevné vlastnosti připravených pigmentů.

**Tabulka 6:** Vliv rostoucího obsahu ceru na velikost částic nemletých pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ .

$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	$d_{0,1}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{0,5}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{0,9}$ [ $\mu\text{m}$ ]
x = 0	1,76	6,16	18,88
x = 0,05	1,75	6,60	23,63
x = 0,1	2,04	7,81	31,04
x = 0,2	1,83	6,96	23,24
x = 0,3	1,57	6,13	17,77
x = 0,4	1,52	5,94	32,31

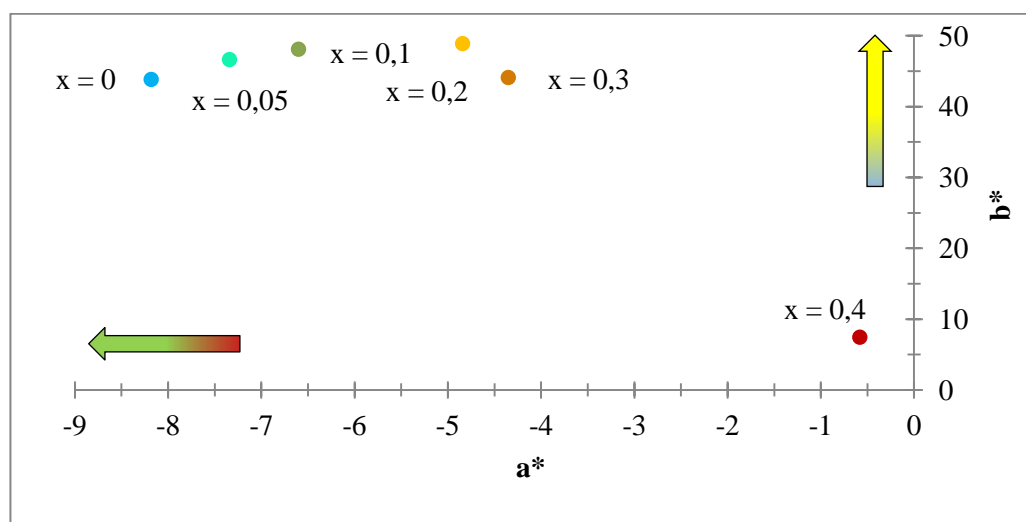
### 3.3.1 Vliv mletí a PSD na barevnost pigmentů

Barevné vlastnosti nepromytých práškových pigmentů, které byly podrobeny 10ti minutovému mletí v planetovém mlýnu, jsou uvedeny v následující tabulce 7. Následně je znázorněn  $a^*b^*$  diagram na obrázku 7. Z výsledků je patrné, že hodnota souřadnice ( $-a^*$ ) s rostoucím obsahem ceru klesá a snižuje se tak množství zeleného odstínu ve vzorcích. Barevné souřadnice  $b^*$  mají nejprve rostoucí charakter a po vzorku x = 0,2 nastává zlom, kdy

tato souřadnice začne klesat. Dle této souřadnice je nejžlutější pigment se stejným množstvím terbia a ceru ( $x = 0,2$ ). Nejmenší podíl žlutého odstínu obsahuje opět vzorek  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_3$ , který je téměř bílý. Ze získaných dat dále vyplývá, že pigmenty po mletí jsou žlutější, světlejší a mají vyšší sytost než před mletím.

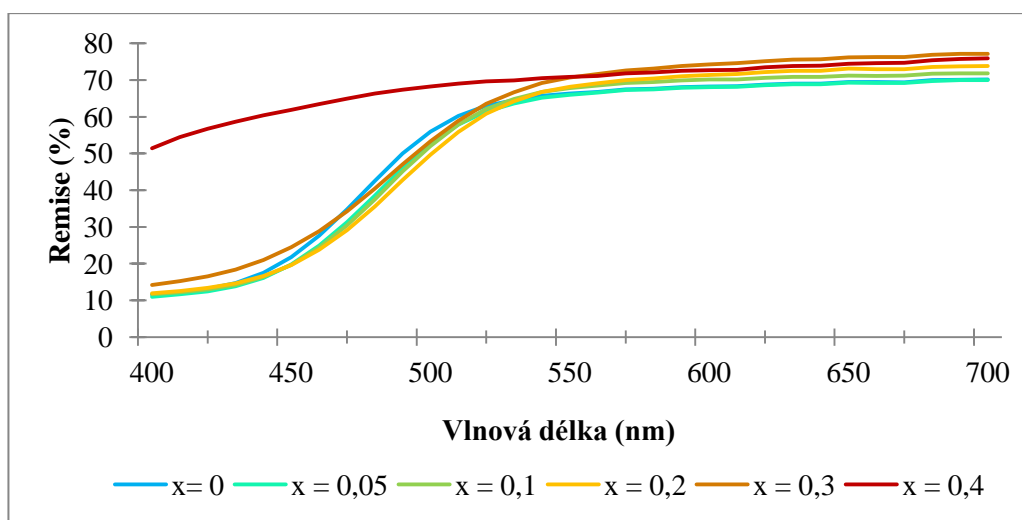
**Tabulka 7:** Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice nepromytých práškových pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí.

$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	C	$H^\circ$
$x = 0$	83,27	- 8,18	43,81	44,57	100,58
$x = 0,05$	82,76	- 7,34	46,61	47,18	98,95
$x = 0,1$	83,43	- 6,60	48,07	48,52	97,82
$x = 0,2$	83,45	- 4,84	48,86	49,10	95,66
$x = 0,3$	84,97	- 4,35	44,08	44,29	95,64
$x = 0,4$	87,25	- 0,58	7,43	7,45	94,46



**Obrázek 7:** Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné vlastnosti nepromytých práškových pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí.

Míra odrazu viditelné oblasti světla od jednotlivých nepromytých práškových vzorků pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , které byly podrobeny 10ti minutovému mletí v planetovém mlýně, je znázorněna na obrázku 8. Absorpční hrana vzorku  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$  je opět posunuta k vyšším vlnovým délkám, avšak rozdíly mezi remisními křivkami jednotlivých vzorků jsou jen nepatrné.

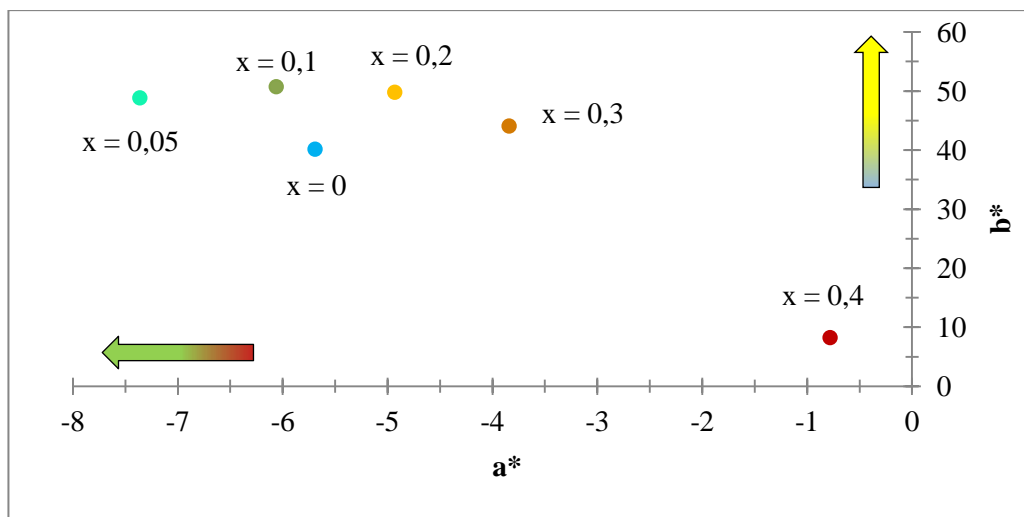


**Obrázek 8:** Remisní křivky nepromytých práškových pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí.

Barevné vlastnosti promytých práškových pigmentů, které byly podrobeny 10ti minutovému mletí v planetovém mlýnu, jsou zapsány v následující tabulce 8. Z ní lze zjistit, že hodnoty souřadnice ( $-a^*$ ) s rostoucím obsahem ceru kolísají a nejvyšší obsah zeleného odstínu se nalézá ve vzorku  $x = 0,05$ . Nejžlutější odstín, který je určen souřadnicí  $b^*$ , byl stanoven u vzorku pigmentu s  $x = 0,1$ . Ze získaných dat je zřejmé, že pigmenty po promytí a mletí jsou světlejší až na výjimku, kterou je vzorek s  $x = 0$ . Sytost C má kolísavé hodnoty. Hodnoty barevného odstínu  $H^\circ$  leží v rozmezí 94,98 až 98,57, z čehož lze usuzovat, že pigmenty byly žluté až na  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_3$ , který byl bílý.

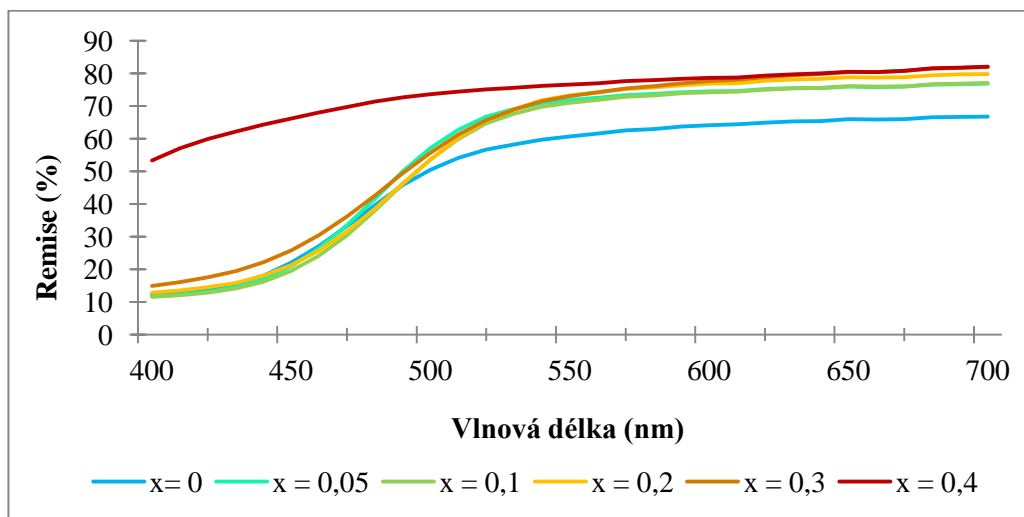
**Tabulka 8:** Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice promytých práškových pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí.

$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	C	$H^\circ$
$x = 0$	80,63	- 5,69	40,15	40,55	98,07
$x = 0,05$	85,62	- 7,36	48,84	49,39	98,57
$x = 0,1$	84,99	- 6,06	50,73	51,09	96,81
$x = 0,2$	85,90	- 4,93	49,79	50,03	95,65
$x = 0,3$	86,30	- 3,84	44,07	44,24	94,98
$x = 0,4$	89,93	- 0,78	8,24	8,28	95,41



**Obrázek 9:** Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné vlastnosti promytých práškových pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí.

Odrazivost pomletých práškových pigmentů ve viditelné oblasti světla je zanesena na obrázku 10. Remisní křivky vzorků obsahujících pouze ionty terbia nebo pouze ionty ceru mají odlišný průběh v porovnání s remisními křivkami ostatních vzorků. Z grafu je patrné, že vnesení iontů ceru do perovskitové struktury má pozitivní vliv na změnu barevných vlastností. Remisní křivky vzorků s obsahem ceru jsou strmější a dosahují vyšších hodnot odrazivosti.



**Obrázek 10:** Remisní křivky promytých práškových pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí.

V následující tabulce 9 jsou zaznamenány hodnoty velikostí částic pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , které byly podrobeny 10ti minutovému mletí v planetovém mlýnu. Z ní je patrné, že hodnoty středních velikostí částic  $d_{0,5}$  se nalézají v rozmezí 2,77 až 4,66  $\mu\text{m}$  a

největší velikost částic vykazuje vzorek  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,3}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ . Hodnoty  $d_{0,9}$  byly také výrazně sníženy, avšak stále jsou vyšší než  $10\ \mu\text{m}$  a proto byly vzorky podrobeny dalšímu mletí.

**Tabulka 9:** Vliv rostoucího obsahu ceru na velikost částic pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí.

$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	$d_{0,1}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{0,5}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{0,9}$ [ $\mu\text{m}$ ]
$x = 0$	0,84	2,82	7,28
$x = 0,05$	1,14	3,87	14,33
$x = 0,1$	1,37	4,66	18,29
$x = 0,2$	1,19	4,14	17,53
$x = 0,3$	1,08	3,94	25,06
$x = 0,4$	0,94	2,77	9,76

V tabulce 10 jsou zapsány hodnoty velikostí částic po 25ti minutách mletí v planetovém mlýnu. Z ní vyplývá, že hodnoty středních velikostí částic  $d_{0,5}$  se pohybují v rozmezí  $1,78$  až  $2,44\ \mu\text{m}$ . Největší částice byly zjištěny u vzorku  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,3}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_{3\pm\delta}$  a nejmenší byly určeny u vzorku  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_3$ . Po 25 minutách mletí již byla distribuce velikosti pigmentových částic snížena pod hranici  $10\ \mu\text{m}$ , což znamená, že z technologického hlediska jsou vzorky vhodné pro testování jejich aplikačních vlastností.

**Tabulka 10:** Vliv rostoucího obsahu ceru na velikost částic pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 25ti minutovému mletí.

$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	$d_{0,1}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{0,5}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{0,9}$ [ $\mu\text{m}$ ]
$x = 0$	0,69	1,86	4,50
$x = 0,05$	0,64	2,11	6,21
$x = 0,1$	0,73	2,44	6,84
$x = 0,2$	0,65	2,05	5,07
$x = 0,3$	0,68	1,95	4,66
$x = 0,4$	0,67	1,78	3,93

### 3.4 Barevné vlastnosti pigmentů po aplikaci do pojivového systému

Barevné vlastnosti nemletých pigmentů aplikovaných do organického pojiva v plném tónu jsou uvedeny v tabulce 11. Z tabulky vyplývá, že množství zeleného odstínu ( $-a^*$ ), s rostoucím obsahem ceru až po vzorek s  $x = 0,2$  nejprve klesá. U vzorků  $x = 0,1$  a  $0,2$  dochází k přechodu ze zeleného odstínu na červený, který je určen kladnou hodnotou souřadnice  $a^*$ . Následně po těchto vzorcích nastává zlom, kdy od hodnoty  $x = 0,3$  se opět množství zeleného odstínu zvýší a souřadnice  $a^*$  tedy nabývá opět vyšší zápornou hodnotu. Vzorek, který obsahuje pouze ionty ceričité ( $x = 0,4$ ), má nejnižší množství zeleného odstínu.

Hodnoty barevné souřadnice  $b^*$  mají kolísavý charakter. Dle této souřadnice vykazoval nejžlutější odstín vzorek  $x = 0,2$ , který však byl dle souřadnice  $L^*$  nejtmavší. Nejjasnější odstín naopak vykazoval vzorek  $x = 0,4$ , který také obsahoval nejmenší podíl žlutého odstínu. Z tabulky 11 vyplývá, že nejsytější odstín má vzorek  $x = 0,2$ . Barevný tón v cylindrických souřadnicích  $H^\circ$  je téměř stejný u všech vzorků, rozmezí hodnot 89-95, což odpovídá žlutému odstínu.

**Tabulka 11:** Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice nemletých pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , aplikovaných v plném tónu do organického pojiva.

$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	C	$H^\circ$
$x = 0$	81,87	- 4,04	62,52	62,65	93,70
$x = 0,05$	82,27	- 3,57	64,62	64,72	93,16
$x = 0,1$	80,15	0,35	63,95	63,95	89,69
$x = 0,2$	78,91	1,01	65,19	65,20	89,11
$x = 0,3$	83,77	- 4,86	64,24	64,42	94,33
$x = 0,4$	90,19	- 0,73	8,57	8,60	94,87

V následující tabulce 12 jsou uvedeny barevné vlastnosti nemletých pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu, které byly stanoveny stejným způsobem jako v předešlých případech. Z ní je patrné, že obsah zeleného odstínu ( $-a^*$ ), s rostoucím množstvím ceru po vzorek  $x = 0,05$  nejprve klesá. Následně nastává zlom, kdy od hodnoty  $x = 0,1$  se snižuje obsah zeleného odstínu. Poté souřadnice  $a^*$  nabývá vyšší zápornou hodnotu u vzorku  $x = 0,3$ . Opět se vymyká vzorek  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_3$ , který vykazuje nejnižší odstín zelené. Hodnoty barevné souřadnice  $b^*$  mají nejprve rostoucí a následně klesající tendenci. Nejžlutější pigment, dle této souřadnice, je  $x = 0,05$ . Nejmenší podíl žluté barvy obsahuje opět  $x = 0,4$ . Vlivem přídavku  $\text{TiO}_2$  měly všechny vzorky jasnější odstín než v plném tónu, který byl v rozmezí 90-94. Hodnoty sytosti jsou téměř totožné až kromě vzorku  $x = 0,4$ , který se opět liší. Míra barevného tónu v cylindrických souřadnicích  $H^\circ$  nejprve klesá a po vzorku  $x = 0,2$  nastává zlom, kdy následná souřadnice vzroste a poté u posledního pigmentu opět dochází k výraznějšímu poklesu.

**Tabulka 12:** Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice nemletých pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , aplikovaných v ředěném tónu do organického pojiva.

$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	L*	a*	b*	C	H°
x = 0	90,87	- 3,73	20,82	21,15	100,16
x = 0,05	92,31	- 3,92	22,69	23,03	99,80
x = 0,1	91,93	- 2,74	22,02	22,19	97,09
x = 0,2	90,92	- 2,14	21,00	21,11	95,82
x = 0,3	93,38	- 3,17	19,23	19,49	99,36
x = 0,4	93,29	- 0,37	4,40	4,42	94,81

### 3.4.1 Vliv mletí na barevnost pigmentových aplikací v pojivovém systému – plný tón

Při spektrofotometrickém měření ve viditelné oblasti světla byly zjištěny barevné vlastnosti pigmentů aplikovaných do organického pojiva v plném tónu, které byly předtím podrobeny 10ti minutovému mletí v planetovém mlýnu. Takto stanovené souřadnice byly zapsány do tabulky 13. Z ní vyplývá, že hodnoty souřadnic a\*, které určují zelený odstín, se vlivem mletí zvýšily u většiny vzorků, tudíž nabývají zápornějších hodnot. Výjimku tvoří vzorek x = 0, jehož souřadnice a\* má nižší zápornější hodnotu než měla v případě bez mletí. Z hodnoty b\* je patrné, že u většiny vzorků vzrostl podíl žlutého odstínu, ale u vzorků x = 0 a x = 0,3 dochází vlivem mletí k snížení této hodnoty, a tudíž k menšímu obsahu žluté barvy. Nejnižší množství žlutého odstínu opět vykazuje vzorek x = 0,4. Kromě vzorku x = 0 vzrostly i hodnoty jasu a míry barevného tónu v cylindrických souřadnicích H°. Hodnoty jasu L\* se nalézají v rozmezí 78 – 91. Hodnoty sytosti opět stouply, kromě vzorků x = 0 a x = 0,3, které vykazovaly pokles.

**Tabulka 13:** Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí a aplikovaných v plném tónu do organického pojiva.

$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	L*	a*	b*	C	H°
x = 0	77,81	- 2,19	57,41	57,45	92,18
x = 0,05	88,07	- 8,74	69,23	69,78	97,20
x = 0,1	89,66	- 9,26	70,48	71,09	97,48
x = 0,2	88,03	- 4,48	72,82	72,96	93,52
x = 0,3	89,21	- 4,94	63,50	63,69	94,45
x = 0,4	90,69	- 0,91	9,42	9,46	95,52

Hodnoty barevných vlastností pigmentů, které byly podrobeny 25ti minutovému mletí v planetovém mlýnu a aplikovaných do organického pojiva v plném tónu, byly zjištěny na spektrofotometru za viditelného světla. Následně byly data zapsány do tabulky 14. Z níž je patrné, že vzorky pigmentů mají výrazně vyšší obsah zeleného odstínu, který je dán souřadnicí ( $-a^*$ ), než v předešlých dvou případech. Souřadnice  $b^*$ , vykazující obsah žlutého odstínu, jsou vlivem 25ti minutovému mletí nižší než v případě 10ti minutového mletí. Hodnoty jasů  $L^*$  mají kolísavý charakter a sytost vykazuje pokles oproti 10ti minutovému mletí. Míra barevného tónu v cylindrických souřadnicích  $H^\circ$  se vyskytuje zhruba ve stejném rozmezí hodnot jako u pigmentů, které byly podrobeny pouze 10ti minutovému mletí v planetovém mlýnu.

**Tabulka 14:** Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 25ti minutovému mletí a aplikovaných v plném tónu do organického pojiva.

$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	C	$H^\circ$
$x=0$	82,76	- 5,23	56,60	56,84	95,28
$x = 0,05$	89,42	- 8,92	63,78	64,40	97,96
$x = 0,1$	88,37	- 8,80	66,36	66,94	97,55
$x = 0,2$	90,54	- 9,98	63,83	64,61	98,89
$x = 0,3$	87,02	- 6,65	59,32	59,69	96,40
$x = 0,4$	90,27	- 1,26	9,67	9,75	97,42

### 3.4.2 Vliv mletí na barevnost pigmentových aplikací v pojivovém systému – ředěný tón

Hodnoty barevných vlastností pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , které byly podrobeny 10ti minutám mletí v planetovém mlýnu a následně byly aplikovány do organického pojiva v ředěném tónu jsou zapsány do tabulky 15. Z ní vyplývá, že souřadnice  $a^*$  vykazují zvýšení záporných hodnot u všech vzorků oproti nemletému pigmentu v ředěném tónu, tudíž vzorky obsahují vyšší podíl zeleného odstínu. Ze souřadnice  $b^*$ , která určuje obsah žlutého odstínu, je patrné, že nejžlutější vzorek je  $x = 0,2$ . Opět se vymyká vzorek  $x = 0,4$ , který obsahuje nejmenší podíl žlutého odstínu. Vlivem mletí se zvýšily i hodnoty jasů a sytosti jednotlivých vzorků. Míra barevného odstínu v cylindrických souřadnicích  $H^\circ$  vykazovala po 10ti minutovém mletí posun do vyšších hodnot.



**Tabulka 15:** Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 10ti minutovému mletí a aplikovaných v řaděném tónu do organického pojiva.

$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	L*	a*	b*	C	H°
x = 0	91,25	- 5,46	25,09	25,68	102,28
x = 0,05	94,75	- 6,99	27,20	28,08	104,41
x = 0,1	93,62	- 5,80	26,41	27,04	102,39
x = 0,2	94,30	- 5,74	27,41	28,00	101,83
x = 0,3	93,86	- 4,27	25,20	25,56	99,62
x = 0,4	95,49	- 0,60	4,59	4,63	97,45

Hodnoty barevných parametrů pigmentů podrobených mokrému mletí po dobu 25 minut byly zaznamenány do tabulky 16. Z ní je patrné, že hodnota (-a\*), která určuje míru zeleného odstínu, nejprve poklesla do kladnějších čísel a následně po vzorku x = 0,05 nastal růst oproti 10ti minutovému mletí. Souřadnice b\*, určující žlutý odstín, vykazuje rostoucí charakter do vzorku x = 0,1, následně dochází k poklesu žluté barvy ve vzorcích. Opět se vymyká vzorek x = 0,4, který obsahuje nejnižší podíl žlutého odstínu. Vlivem mletí došlo k snížení hodnot jasu L\*. Nejsytější vzorek byl x = 0,1. I z tohoto hlediska se opět vymyká vzorek x = 0,4, který byl nejméně sytý. Vlivem mletí došlo i k poklesu míry barevného odstínu v cylindrických souřadnicích H° oproti 10ti minutovému mletí.

**Tabulka 16:** Vliv rostoucího obsahu ceru na barevné souřadnice pigmentů typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , podrobených 25ti minutovému mletí a aplikovaných v řaděném tónu do organického pojiva.

$\text{SrSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,4-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	L*	a*	b*	C	H°
x = 0	90,93	- 4,79	26,11	26,55	100,40
x = 0,05	92,68	- 6,31	27,58	28,29	102,89
x = 0,1	92,32	- 6,43	28,59	29,30	102,68
x = 0,2	91,87	- 5,85	28,43	29,03	101,63
x = 0,3	92,01	- 4,88	25,50	25,96	100,83
x = 0,4	92,65	- 0,65	4,52	4,57	98,18

## 4 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo připravit pigmenty typu  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ln}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$ , kde  $\text{Ln} = \text{Tb}$  a  $\text{Ce}$  a zkoumat jejich barevně – aplikační vlastnosti. Tyto pigmenty byly syntetizovány z uhličitanu strontnatého, oxidu cíničitého, oxidu terbia a oxidu ceričitého v pevné fázi dvoustupňovou kalcinací. V prvním kroku byl proveden výpal při teplotě 1000 °C po dobu 3 hodin a následně byly pigmenty vypáleny při 1400 °C po stejnou dobu.

U takto vzniklých pigmentů byly sledovány barevné vlastnosti v pevné fázi a po aplikaci do organického pojiva v plném a v ředěném tónu s oxidem titaničitým v poměru 1:1. Měření těchto vlastností bylo prováděno přístrojem ColorQuest XE. Dále byla změřena i distribuce velikosti částic po různých dobách mletí v planetovém mlýnu přístrojem MasterSizer 2000/MU. U barevně zajímavých vzorků byla provedena fázová analýza pomocí rentgenové difrakční analýzy a u všech pigmentů byla provedena zkouška vodorozpustných látek z důvodu potíží s dispergací pigmentů do organického pojiva. Z výsledků této analýzy bylo patrné, že nejvíce vodorozpustných látek obsahoval pigment pouze s obsahem terbia. Nejmenší podíl těchto látek vykazoval vzorek  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_3$ .

Fázové složení bylo změřeno u vybraných pigmentů, které byly podrobeny 3 a 6ti hodinovému výpalu při teplotě 1400 °C. Touto analýzou bylo zjištěno, že pigmenty obsahují dvě fáze. U vzorků podrobených 3 hodinovému výpalu  $x = 0,05, 0,1$  a  $0,4$  to byly  $\text{SrSnO}_3$  a  $\text{CeO}_2$ . Po následujícím výpalu byly v těchto vzorcích nalezeny stejné fáze. U vzorku  $x = 0$  byly po prvním výpalu určeny  $\text{SrSnO}_3$  a  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ . Po 6ti hodinové kalcinaci došlo u něho k úplnému zreagování reakční směsi a ve složení byla nalezena pouze jedna fáze a to  $\text{SrSnO}_3$ . Vzhledem k tomu, že přítomnost další fáze negativně neovlivňuje pigmentově – aplikační vlastnosti připravených produktů, lze považovat toto dvofázové složení připravených pigmentů za akceptovatelné.

Zkoumáním vlivu rostoucího obsahu ceru na barevné vlastnosti nemletých práškových pigmentů připravených mechanickou aktivací za mokra v etanolu bylo zjištěno, že nejvyšší obsah požadovaného žlutého odstínu měl vzorek se stejným množstvím terbia a ceru ( $x = 0,2$ ). Ten byl i nejsytější. Nejméně žlutého odstínu vykazoval vzorek  $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_3$ , který se od ostatních vzorků výrazně lišil. Střední velikost částic  $d_{0,5}$  se u nemletých pigmentů pohybuje v rozmezí 5,94 až 7,81  $\mu\text{m}$ . Vzhledem k tomu, že hodnoty  $d_{0,9}$  byly vyšší než 10  $\mu\text{m}$  byly pigmenty podrobeny 10ti a 25ti minutovému mletí v planetovém mlýnu.

U práškových pigmentů podrobených 10ti minutovému mletí bylo zjištěno, že většina

vzorků, které byly podrobeny promytí, byly světlejší než ty nepromyté. Nejžlutější odstín u nepromytých pigmentů vykazoval vzorek s  $x = 0,2$  a u promytých to byl vzorek  $x = 0,1$ . V obou případech se opět výrazně liší vzorek s  $x = 0,4$ . Ze získaných dat lze také usuzovat, že pigmenty po mletí jsou žlutější, světlejší a mají vyšší sytost než před mletím. Hodnoty středních velikostí částic  $d_{0,5}$  se nalézají v rozmezí 2,77 až 4,66  $\mu\text{m}$ .

Po aplikaci pigmentů do organického pojiva v plném tónu byly zkoumány jejich barevně - aplikační vlastnosti. Jako barevně nejzajímavější pigment byl vzorek se stejným obsahem terbia a ceru mletý 10 minut, vzhledem k jeho vysokému obsahu požadovaného žlutého odstínu a sytosti. U většiny pigmentů, které byly aplikovány do organického pojiva v ředěném tónu, bylo zjištěno, že se se zvyšující dobou mletí zvýšil podíl žlutého odstínu a jejich sytost.

Výhodou těchto pigmentů je, že neobsahují toxické prvky, a tudíž jsou ekologicky nezávadné a mohou do budoucnosti nahradit své nevyhovující předchůdce.

## 5 Literatura

- [1] ED. BY G. BUXBAUM. Industrial inorganic pigments. 3., completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. ISBN 35-273-0363-4.
- [2] BURKOVIČOVÁ, A. Perovskitové sloučeniny typu  $\text{SrV}_x\text{Tb}_y\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{O}_3$ . Pardubice, 2013. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [3] ŠULCOVÁ, P. Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení. 2. vydání. Pardubice: Tiskařské středisko Univerzity Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-057-6.
- [4] TROJAN, M., P. KALENDA a Z. ŠOLC. Technologie anorganických pigmentů. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-851-1339-2.
- [5] CPMA Classification and Chemical Descriptions of the Complex Inorganic Color Pigments. Color Pigments Manufacturers Association, Inc. [online]. Arlington: Color Pigments Manufacturers Association, 2013 [cit. 2017-02-21]. Dostupné z: <http://www.pigments.org/cms/publications>.
- [6] MARANHA, F. G., T. E. R. FIUZA, E. C. F. de SOUZA, J. F. M. BORGES, J. B. M. da CUNHA, A. V. Ch. de ANDRADE, S. R. M. ANTUNES a A. C. ANTUNES. Synthesis and characterization of pigments of the  $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  system – Application in ceramic and polymer. *Dyes and Pigments*. 2016, 133, 304-310. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.06.013. ISSN 01437208.
- [7] MELO, D., F. T. G. VIEIRA, T. C. C. COSTA, et al. Lanthanum cobaltite black pigments with perovskite structure. *Dyes and Pigments*. 2013, 98(3), 459-463. DOI: 10.1016/j.dyepig.2013.03.012. ISSN 01437208.
- [8] HAN, A., M. YE, M. ZHAO, J. LIAO a T. WU. Crystal structure, chromatic and near-infrared reflective properties of iron doped  $\text{YMnO}_3$  compounds as colored cool pigments. *Dyes and Pigments*. 2013, 99(3), 527-530. DOI: 10.1016/j.dyepig.2013.06.016. ISSN 01437208.
- [9] STREJČEK, J. Studium syntézy a struktury keramických perovskitových materiálů pro energetické aplikace. Brno, 2010. Diplomová práce. Vysoké technické učení v Brně.
- [10] BERNARD, J. H., R. ROST a KOL. Encyklopedický přehled minerálů. Praha: Academia, 1992. ISBN 80-200-0360-6.
- [11] KORBEL, P. a M. NOVÁK. Kompletní encyklopedie minerálů: přehled více než 600

- nerostných druhů a variet. 2. vyd. Čestlice: Rebo, 2004. ISBN 80-723-4339-4.
- [12] FENG, L. M., L. Q. JIANG, M. ZHU, H. B. LIU, X. ZHOU a C. H. LI. Formability of  $ABO_3$  cubic perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008, 69(4), 967-974. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.11.007. ISSN 00223697.
- [13] LI, Ch., K. SOH a P. WU. Formability of  $ABO_3$  perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, 372(1-2), 40-48. DOI: 10.1016/j.jallcom.2003.10.017. ISSN 09258388.
- [14] LUŇÁKOVÁ, P., M. TROJAN, J. LUXOVÁ a J. TROJAN.  $BaSn_{1-x}Tb_xO_3$ : A new yellow pigment based on a perovskite structure. *Dyes and Pigments*. 2013, 96(1), 264-268. DOI: 10.1016/j.dyepig.2012.07.022. ISSN 01437208.
- [15] ADOLFOVÁ, L., Ž. DOHNALOVÁ, P. ŠULCOVÁ a M. MATUŠKOVÁ. Ceramic pigments based on doped strontium stannates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014, 116(2), 709-714. DOI: 10.1007/s10973-013-3605-2. ISSN 1388-6150.
- [16] 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*. 2013, 113(1), 161-167. DOI: 10.1007/s10973-012-2931-0. ISSN 1388-6150.
- [17] DOHNALOVÁ, Ž., N. GORODYLOVA, P. ŠULCOVÁ a M. VLČEK. Synthesis and characterization of terbium-doped  $SrSnO_3$  pigments. *Ceramics International*. 2014, 40(8), 12637-12645. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.04.110. ISSN 02728842.
- [18] 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*. 2008, 93(3), 857-861. DOI: 10.1007/s10973-008-9305-7. ISSN 1388-6150.
- [19] KALEDOVÁ, A., M. HEJDOVÁ a D. VESELÝ. Investigation of the anticorrosion properties of perovskites in epoxy-ester resin based organic coating materials. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2015, 62(4), 197-211. DOI: 10.1108/ACMM-01-2014-1344. ISSN 0003-5599.
- [20] GARCÍA, A., R. GALINDO, C. GARGORI, S. CERRO, M. LLUSAR a G. MONRÓS. Ceramic pigments based on chromium doped alkaline earth titanates. *Ceramics International*. 2013, 39(4), 4125-4132. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.267. ISSN 02728842.

- [21] GARGORI, C., S. CERRO, R. GALINDO, A. GARCÍA, M. LLUSAR, J. BADENES a G. MONRÓS. New vanadium doped calcium titanate ceramic pigment. *Ceramics International*. 2011, 37(8), 3665-3670. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.06.027. ISSN 02728842.
- [22] AHMADI, S., A. AGHAEI a B. EFTEKHARI YEKTA. Effective parameters for synthesis of chromium doped  $YAlO_3$  red pigment. *Pigment*. 2015, 44(1), 1-6. DOI: 10.1108/PRT-02-2014-0013. ISSN 0369-9420.
- [23] KOSINOVÁ, V. Syntéza a charakterizace pigmentů typu orthoferritů. Pardubice, 2009. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [24] ŠIMEK, M., V. GRÜN WALDOVÁ a B. KRATOCHVÍL. Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek a jejich omezení. *Chemické listy*. 2014, 108(1), 50-55.
- [25] ŠULCOVÁ, P. a L. BENEŠ. Experimentální metody v anorganické technologii. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2002. ISBN 80-719-4420-3.
- [26] KALENDOVÁ, A. a P. KALENDA. Hodnocení vlastností nátěrových hmot: Vlastnosti nátěrových hmot v tekutém stavu Fyzikálně - mechanické vlastnosti nátěrů. Pardubice, 2002. Univerzita Pardubice.

## Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Příprava perovskitových pigmentů s obsahem lanthanoidů
Autor práce	Alena Jaegerová
Obor	Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	Ing. Žaneta Dohnalová, PhD.
Anotace	Tato bakalářská práce se zabývá přípravou pigmentů na bázi cíničitanu strontnatého dopovaného lanthanoidy obecného vzorce $\text{SrSn}_{0,6}\text{Ln}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$ , kde Ln = Tb a Ce. Syntéza byla prováděna v pevné fázi dvoustupňovou kalcinací. U takto získaných pigmentů byl zkoumán vliv rostoucího obsahu ceru na jejich barevné vlastnosti a na velikost částic. Barevné vlastnosti byly vyhodnoceny u práškových pigmentů a i po jejich aplikaci do organického pojiva pomocí systému CIE L*a*b*.
Klíčová slova	Pigmenty Perovskity Žluté pigmenty Barevné vlastnosti