

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2018

Bc. Petra Motřková

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Perovskitové pigmenty založené na struktuře  $\text{SrTiO}_3$

Bc. Petra Mořková

Diplomová práce

2018

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petra Mořková**  
Osobní číslo: **C15508**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Anorganická technologie**  
Název tématu: **Perovskitové pigmenty založené na struktuře SrTiO<sub>3</sub>**  
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 struktury SrTiO<sub>3</sub>, ve které bude část iontů Ti<sup>4+</sup> nahrazena ionty lanthanoidů. Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly:

1. Vypracujte literární rešerši prací zaměřených na syntézu a vlastnosti perovskitových sloučenin typu MTiO<sub>3</sub> (M= Sr, Ca, Ba...) a jejich aplikační využití jako anorganické pigmenty.
2. Na základě získaných poznatků navrhnete a rozpracujete podmínky syntézy pigmentů typu SrTi<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (kde Ln = Pr, Tb) a ověřte tak vliv způsobu přípravy a obsahu iontů lanthanoidů na pigmentově-aplikační vlastnosti připravených práškových materiálů.
3. Objektivně zhodnoňte kvalitu pigmentů a ověřte jejich aplikační vlastnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů a keramických glazur.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

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

Datum zadání diplomové práce: **16. února 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 16. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Všechny literární prameny a informace, které jsem v práci použila, jsem uvedla v seznamu použité literatury.

Byla jsem obeznámena 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 použití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že když dojde k použití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o použití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněná ode mě požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výšky.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním svojí práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 3. 5. 2018

-----  
Petra Mořková

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí diplomové práce Ing. Žanetě Dohnalové, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky, obětavost a vstřícnost při konzultacích v průběhu zpracování mé diplomové práce. Mé poděkování patří také doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc. za servisní měření rentgenové difrakční analýzy. V neposlední řadě bych ráda poděkovala i své rodině a přátelům za podporu během celého studia.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16\_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



**ANOTACE:**

Hlavním cílem této diplomové práce je syntéza perovskitových pigmentů typu  $\text{SrTiO}_3$  dopovaných ionty lanthanoidů. Byly připraveny dvě řady pigmentů, jejichž složení vystihuje obecný vzorec  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05- 0,8$  a  $\text{Ln} = \text{Tb}$  a  $\text{Pr}$ . U připravených pigmentů byl sledován vliv teploty kalcinace a rozsahu substituce na fázové složení pigmentů a jejich pigmentově-aplikační vlastnosti.

**KLÍČOVÁ SLOVA:**

Perovskit, anorganické pigmenty, fázová analýza, barevné vlastnosti, velikost částic

**TITLE:** Perovskite pigments based on structure of  $\text{SrTiO}_3$

**ANNOTATION:**

The main aim of this diploma thesis is the synthesis of perovskite pigments type of  $\text{SrTiO}_3$  doped by lanthanide ions. Two series of pigments have been prepared whose composition is described by the general formula  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_3$ , where  $x = 0.05- 0.8$  and  $\text{Ln} = \text{Tb}$  and  $\text{Pr}$ . The influence of the calcining temperature and range of substitution on the phase composition and pigmentary application properties of pigments were studied.

**KEY WORDS:**

Perovskite, inorganic pigments, phase analysis, color properties, particle size

# Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ .....	11
SEZNAM TABULEK.....	14
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	16
ÚVOD .....	17
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	18
1.1 Anorganické pigmenty .....	18
1.1.1 Keramické pigmenty .....	20
1.2 Perovskitové sloučeniny .....	22
1.2.1 Struktura perovskitů .....	23
1.2.2 Perovskitové pigmenty .....	25
1.3 Syntéza pigmentů .....	28
1.4 Barevnost pigmentů .....	30
1.4.1 Příčiny barevnosti.....	31
1.4.2 Objektivní hodnocení barevnosti .....	32
1.5 Měření distribuce velikosti částic .....	35
1.6 Rentgenová difrakční analýza (XRD) .....	38
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	40
2.1 Použité chemikálie a zařízení .....	40
2.1.1 Použité chemikálie .....	40
2.1.2 Použitá zařízení .....	40
2.2 Syntéza pigmentů .....	41
2.2.1 Syntéza pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ klasickou keramickou metodou .....	41
2.2.2 Syntéza pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ klasickou keramickou metodou s přidavkem mineralizátorů.....	41
2.2.3 Kalcinace reakčních směsí .....	42
2.2.4 Úprava granulometrie.....	42



2.3 Aplikace pigmentů do organického pojiva .....	43
2.4 Měření barevnosti pigmentů aplikovaných do organického pojiva a v práškovitém stavu .....	43
2.5 Měření velikosti částic připravených pigmentů.....	44
2.6 Měření rentgenové difrakční analýzy připravených pigmentů .....	44
2.7 Stanovení vodorozpustných látek .....	45
3. VÝSLEDKY A DISKUZE .....	46
3.1 Pigmenty typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	46
3.1.1 Výsledky fázové analýzy pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	46
3.1.1.1 Vliv teploty kalcinace na fázové složení pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	46
3.1.1.2 Vliv mineralizátorů na fázové složení vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	52
3.1.2 Hodnocení distribuce velikosti částic pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	56
3.1.2.1 Vliv mineralizátorů na distribuci velikosti částic pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	58
3.1.3 Hodnocení barevnosti pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	59
3.1.3.1 Vliv rostoucího obsahu terbia a teploty kalcinace na barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	59
3.1.3.2 Vliv mineralizátorů na barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	68
3.1.4 Stanovení vodorozpustných látek v pigmentech typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	75
3.1.5 Vliv čistoty výchozí suroviny na kvalitu pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	76
3.1.5.1 Vliv čistoty výchozí suroviny na fázové složení pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	76
3.1.5.2 Vliv čistoty výchozí suroviny na velikost částic a barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .....	79
3.2 Pigmenty typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ .....	86
3.2.1 Výsledky fázové analýzy pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ .....	86
3.2.1.1 Vliv teploty kalcinace na fázové složení pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ .....	86
3.2.2 Hodnocení distribuce velikosti částic pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ .....	87
3.2.3 Hodnocení barevnosti pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ .....	89
3.2.3.1 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ .....	89

3.2.4 Vliv čistoty výchozí suroviny na kvalitu pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ .....	95
3.2.4.1 Vliv čistoty výchozí suroviny na fázové složení pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ .....	95
3.2.4.2 Vliv čistoty výchozí suroviny na velikost částic a barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ .....	99
4. ZÁVĚR.....	106
5. LITERATURA.....	110
PŘÍLOHA.....	113
Vzorníky.....	113

# SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Rozdělení anorganických pigmentů.....	19
Obr. 2 Minerál perovskit .....	22
Obr. 3 První a druhý typ perovskitové struktury.....	24
Obr. 4 Odraz paprsku na barevné vrstvě .....	32
Obr. 5 Kolorimetrický trojúhelník CIE-xy.....	33
Obr. 6 Barevný prostor CIE L* a* b* .....	33
Obr. 7 Grafické zobrazení diferenciální křivky velikosti částic.....	36
Obr. 8 Grafické zobrazení integrální křivky velikosti částic.....	37
Obr. 9 Rozptyl a ohyb světla na kulové částici .....	38
Obr. 10 Difraktogramy vzorku SrTi <sub>0,8</sub> Tb <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> získané kalcinací na 1100, 1200 a 1300 °C ....	47
Obr. 11 Difraktogramy vzorku SrTi <sub>0,6</sub> Tb <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> získané kalcinací na 1100, 1200 a 1300 °C ....	48
Obr. 12 Difraktogramy vzorku SrTi <sub>0,4</sub> Tb <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub> získané kalcinací na 1100, 1200 a 1300 °C ....	49
Obr. 13 Difraktogramy vzorku SrTi <sub>0,2</sub> Tb <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub> získané kalcinací na 1100, 1200 a 1300 °C ....	50
Obr. 14 Difraktogramy vzorku SrTi <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> získané kalcinací na 1300 °C.....	51
Obr. 15 Difraktogramy vzorku SrTi <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> kalcinované na teplotu 1200 °C 6 hodin .....	52
Obr. 16 Difraktogramy vzorku SrTi <sub>0,8</sub> Tb <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> připraveného s mineralizátorem KCl při .....	
různých kalcinačních teplotách .....	53
Obr. 17 Difraktogram vzorku SrTi <sub>0,8</sub> Tb <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> připraveného s mineralizátorem Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> při.....	
různých kalcinačních teplotách .....	54
Obr. 18 Difraktogram vzorku SrTi <sub>0,8</sub> Tb <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> připravený s mineralizátorem H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> při různých	
kalcinačních teplotách .....	54
Obr. 19 Difraktogram vzorku SrTi <sub>0,8</sub> Tb <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> připraveného s mineralizátorem Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> při .....	
různých kalcinačních teplotách .....	55
Obr. 20 a* b* diagram pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> aplikovaného do organického pojiva (1100 °C) ..	
.....	61
Obr. 21 a* b* diagram pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> aplikovaného do organického pojiva (1200 °C) ..	
.....	62
Obr. 22 a* b* diagram pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> aplikovaného do organického pojiva (1300 °C) ..	
.....	64
Obr. 23 a* b* diagram pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> v práškovém stavu (1100 °C) .....	65
Obr. 24 a* b* diagram pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> v práškovém stavu (1200 °C) .....	67

Obr. 25 a * b *	diagram pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ v práškovém stavu (1300 °C) .....	68
Obr. 26	Vliv přípravy $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ s mineralizátory na barevné souřadnice pigmentu ..... aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1100 °C .....	70
Obr. 27	Vliv přípravy $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ s mineralizátory na barevné souřadnice pigmentu ..... aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1200 °C .....	71
Obr. 28	Vliv přípravy $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ s mineralizátory na barevné souřadnice pigmentu ..... v práškovém stavu při teplotě kalcinace 1100 °C .....	73
Obr. 29	Vliv přípravy $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ s mineralizátory na barevné souřadnice pigmentu ..... v práškovém stavu při teplotě kalcinace 1200 °C .....	74
Obr. 30	Difraktogramy vzorku $\text{SrTi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_3$ připravené s výchozí látkou $\text{SrCO}_3$ (96 % ..... a 99 %) získané kalcinací na 1100 °C .....	76
Obr. 31	Difraktogramy vzorku $\text{SrTi}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_3$ připravené s výchozí látkou $\text{SrCO}_3$ (96 % ..... a 99 %) získané kalcinací na 1100 °C .....	77
Obr. 32	Difraktogramy vzorku $\text{SrTi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_3$ připravené z výchozí látky $\text{SrCO}_3$ (96 % ..... a 99 %) získané kalcinací na 1200 °C .....	78
Obr. 33	Difraktogramy vzorku $\text{SrTi}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_3$ připravené z výchozí látky $\text{SrCO}_3$ (96 % ..... a 99 %) získané kalcinací na 1200 °C .....	79
Obr. 34	Vliv čistoty výchozí suroviny $\text{SrCO}_3$ na barevné souřadnice pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ ..... aplikovaného do organického pojiva (1100 °C) .....	81
Obr. 35	Vliv čistoty výchozí suroviny $\text{SrCO}_3$ na barevné souřadnice pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ ..... aplikovaného do organického pojiva (1200 °C) .....	82
Obr. 36	Vliv čistoty výchozí suroviny $\text{SrCO}_3$ na barevné souřadnice pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ ..... v práškovém stavu (1100 °C) .....	83
Obr. 37	Vliv čistoty výchozí suroviny $\text{SrCO}_3$ na barevné souřadnice pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ ..... v práškovém stavu (1200 °C) .....	85
Obr. 38	Difraktogram vzorku $\text{SrTi}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_3$ při teplotě kalcinace 1100 °C .....	86
Obr. 39	Difraktogram vzorku $\text{SrTi}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_3$ při teplotě kalcinace 1200 °C .....	87
Obr. 40	Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné souřadnice pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ..... aplikovaného do organického pojiva (teplota kalcinace 1100 °C) .....	91
Obr. 41	Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné souřadnice pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ..... aplikovaného do organického pojiva (teplota kalcinace 1200 °C) .....	92
Obr. 42	Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné souřadnice pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ..... v práškovém stavu (teplota kalcinace 1100 °C) .....	94
Obr. 43	Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné souřadnice pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ .....	

v práškovém stavu (teplota kalcinace 1200 °C) .....	95
Obr. 44 Difraktogramy vzorku $\text{SrTi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_3$ připravené s výchozí látkou $\text{SrCO}_3$ (96 % ..... a 99 %) získané kalcinací na 1100 °C .....	96
Obr. 45 Difraktogramy vzorku $\text{SrTi}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_3$ připravené s výchozí látkou $\text{SrCO}_3$ (96 % ..... a 99 %) získané kalcinací na 1100 °C .....	97
Obr. 46 Difraktogramy vzorku $\text{SrTi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_3$ připravené s výchozí látkou $\text{SrCO}_3$ (96 % ..... a 99 %) získané kalcinací na 1200 °C .....	98
Obr. 47 Difraktogramy vzorku $\text{SrTi}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_3$ připravené s výchozí látkou $\text{SrCO}_3$ (96 % ..... a 99 %) získané kalcinací na 1200 °C .....	98
Obr. 48 Vliv čistoty výchozí suroviny $\text{SrCO}_3$ na barevné souřadnice pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ..... aplikovaného do organického pojiva (1100 °C) .....	100
Obr. 49 Vliv čistoty výchozí suroviny $\text{SrCO}_3$ na barevné souřadnice pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ..... aplikovaného do organického pojiva (1200 °C).....	102
Obr. 50 Vliv čistoty výchozí suroviny $\text{SrCO}_3$ na barevné souřadnice pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ..... v práškovém stavu (1100 °C) .....	103
Obr. 51 Vliv čistoty výchozí suroviny $\text{SrCO}_3$ na barevné souřadnice pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ..... v práškovém stavu (1200 °C) .....	104
Obr. 52 Vliv rostoucího obsahu terbia a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu ... $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ aplikovaných do organického pojiva .....	113
Obr. 53 Vliv přípravy vzorku $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ s mineralizátory na barevné vlastnosti pigmentu.. aplikovaného do organického pojiva při různých teplotách kalcinace .....	113
Obr. 54 Vliv rostoucího obsahu terbia a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu ... $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ aplikovaných do organického pojiva .....	114
Obr. 55 Vliv čistoty výchozí suroviny $\text{SrCO}_3$ a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ aplikovaného do organického pojiva .....	114
Obr. 56 Vliv čistoty výchozí suroviny $\text{SrCO}_3$ a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu. $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ aplikovaného do organického pojiva .....	115

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Barevné spektrum bílého denního světla .....	30
Tab. 2 Přehled nejdůležitějších metod měření velikosti částic .....	35
Tab. 3 Vliv teploty kalcinace na fázové složení vzorku $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ .....	46
Tab. 4 Vliv rostoucího obsahu terbia na velikost částic pro $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ při teplotě kalcinace . 1100 °C.....	56
Tab. 5 Vliv rostoucího obsahu terbia na velikost částic pro $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ při teplotě kalcinace . 1200 °C.....	57
Tab. 6 Vliv rostoucího obsahu terbia na velikost částic pro $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ při teplotě kalcinace . 1300 °C.....	57
Tab. 7 Vliv teploty kalcinace na velikost částic vzorku $\text{SrTi}_{0,4}\text{Tb}_{0,6}\text{O}_3$ .....	58
Tab. 8 Vliv použitých mineralizátorů na velikost částic vzorku $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ při teplotě..... kalcinace 1100 °C.....	58
Tab. 9 Vliv použitých mineralizátorů na velikost částic vzorku $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ při teplotě..... kalcinace 1200 °C.....	59
Tab. 10 Vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ ..... aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1100 °C.....	60
Tab. 11 Vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ ..... aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1200 °C.....	62
Tab. 12 Vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ ..... aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1300 °C .....	63
Tab. 13 Vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ ..... v práškovém stavu při teplotě kalcinace 1100 °C .....	65
Tab. 14 Vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ ..... v práškovém stavu při teplotě kalcinace 1200 °C .....	66
Tab. 15 Vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ ..... v práškovém stavu při teplotě kalcinace 1300 °C.....	68
Tab. 16 Vliv přípravy $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ s mineralizátory na barevné vlastnosti pigmentu..... aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1100 °C.....	70
Tab. 17 Vliv přípravy $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ s mineralizátory na barevné vlastnosti pigmentu..... aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1200 °C.....	71
Tab. 18 Vliv přípravy $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ s mineralizátory na barevné vlastnosti pigmentu.....	

v práškovém stavu při teplotě kalcinace 1100 °C .....	72
Tab. 19 Vliv přípravy SrTi <sub>0,8</sub> Tb <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> s mineralizátory na barevné vlastnosti pigmentu .....	
v práškovém stavu při teplotě kalcinace 1200 °C .....	73
Tab. 20 Výsledky vypočtených průměrných hodnot vodorozpustných látek pro pigmenty .....	
SrTi <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> kalcinovaných při teplotě 1200 °C .....	75
Tab. 21 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO <sub>3</sub> na barevné vlastnosti pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	
aplikovaného do organického pojiva (1100 °C) .....	80
Tab. 22 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO <sub>3</sub> na barevné vlastnosti pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	
aplikovaného do organického pojiva (1200 °C) .....	82
Tab. 23 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO <sub>3</sub> na barevné vlastnosti pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	
v práškovém stavu (1100 °C) .....	83
Tab. 24 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO <sub>3</sub> na barevné vlastnosti pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	
v práškovém stavu (1200 °C) .....	84
Tab. 25 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na velikost částic pro SrTi <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> při teplotě .....	
kalcinace 1100 °C .....	88
Tab. 26 Velikost částic pigmentů SrTi <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> při výpalu 1200 °C bez mletí .....	89
Tab. 27 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na velikost částic pro SrTi <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> při teplotě .....	
kalcinace 1200 °C .....	89
Tab. 28 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné vlastnosti pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	
aplikovaného do organického pojiva (teplota kalcinace 1100 °C) .....	90
Tab. 29 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné vlastnosti pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	
aplikovaného do organického pojiva (teplota kalcinace 1200 °C) .....	91
Tab. 30 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné vlastnosti pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	
v práškovém stavu (teplota kalcinace 1100 °C) .....	93
Tab. 31 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné vlastnosti pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	
v práškovém stavu (teplota kalcinace 1200 °C) .....	95
Tab. 32 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO <sub>3</sub> na barevné vlastnosti pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	
aplikovaného do organického pojiva (teplota kalcinace 1100 °C) .....	100
Tab. 33 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO <sub>3</sub> na barevné vlastnosti pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	
aplikovaného do organického pojiva (teplota kalcinace 1200 °C) .....	101
Tab. 34 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO <sub>3</sub> na barevné vlastnosti pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	
v práškovém stavu (teplota kalcinace 1100 °C) .....	103
Tab. 35 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO <sub>3</sub> na barevné vlastnosti pigmentu SrTi <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	
v práškovém stavu (teplota kalcinace 1200 °C) .....	104

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

$a^*$	barevná souřadnice (zelená – červená)
$b^*$	barevná souřadnice (žlutá – modrá)
CIE	mezinárodní komise pro osvětlení (Commission International de l'Eclairage)
$d_{hkl}$	mezirovinná vzdálenost
$d_{10}$	10 % částic ve vzorku má menší velikost částic než uváděná hodnota
$d_{50}$	střední hodnota velikostí částic, obsahujících 50 % ve vzorku
$d_{90}$	90 % částic ve vzorku má menší velikost částic než uváděná hodnota
D65	normalizované denní bílé světlo
CPMA	Color Pigments Manufacturers Association
$H^\circ$	míra barevného tónu v cylindrické soustavě [ $^\circ$ ]
$L^*$	souřadnice jasu
$L_S^*$	souřadnice jasu vzorku
$L_T^*$	souřadnice jasu standardu
$L_n$	lanthanoidy
NIR	blízká infračervená oblast (near-infraredregion)
PSD	distribuce velikosti částic
$R(\lambda)$	odrazivost zakalené a zbarvené vrstvy (remise)
$S$	sytost barvy
$S(\lambda)$	spektrální složení dopadajícího světla
$x, y, z$	trichromatické souřadnice
$X, Y, Z$	trichromatické složky měřeného vzorku
$X_0, Y_0, Z_0$	trichromatické složky normovaného světla
$\theta$	difrakční úhel
$\delta$	koeficient nestechiometrie
$\lambda$	vlnová délka záření [nm]
$\varphi(\lambda)$	spektrální složení odraženého světla
$\beta(\lambda)$	spektrální součinitel odrazu
$\Delta$	diference
$\Delta E_{CIE}^*$	celková barevná diference



# ÚVOD

Spotřeba anorganických pigmentů, které se používají především k vybarvování stavebních a nátěrových hmot, plastů a pod. v posledních letech neustále narůstá. Stále vyšší důraz je kladen na ekologickou stránku výroby těchto pigmentů, což má za následek zákaz používání některých dosud využívaných pigmentů. Většinou se jedná o pigmenty obsahující těžké kovy (např.: Pb či  $\text{Cr}^{6+}$ ), které dosud poskytovaly širokou škálu barev od žluté, přes oranžovou až po červenou. Tato skutečnost vede ke zkoumání nových ekologicky přijatelných pigmentů, které by měly vysokou termickou stabilitu, byly barevně zajímavé a mohly být použity k vybarvování nátěrových hmot.

Skupina perovskitových pigmentů zatím nebyla zařazena do klasifikačního systému keramických pigmentů podle CPMA, i když se jedná o velice zajímavé materiály, které ještě nebyly zcela prozkoumány. Tato skutečnost je také jedním z důvodů, proč je tato diplomová práce zaměřena právě na perovskitové pigmenty.

Na základě těchto skutečností byla vypracována předložená diplomová práce, ve které je hlavní pozornost zaměřena na syntézu a vlastnosti perovskitových pigmentů typu  $\text{SrTiO}_3$  dopovaných ionty lanthanoidů. Cílem práce bylo připravit dvě řady pigmentů, jejichž složení vystihuje obecný vzorec  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05-0,8$  a  $\text{Ln} = \text{Tb}$  a  $\text{Pr}$  a sledovat vliv teploty kalcinace a rozsahu substituce na fázové složení pigmentů a jejich pigmentově-aplikační vlastnosti. Cílem práce bylo připravit anorganické pigmenty perovskitového typu, které by poskytovaly zajímavé žluté a hnědé zbarvení, vysokou termickou stabilitu a chemickou odolnost. V neposlední řadě také ekologickou nezávadnost, která je v dnešní době velmi diskutovanou záležitostí.

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

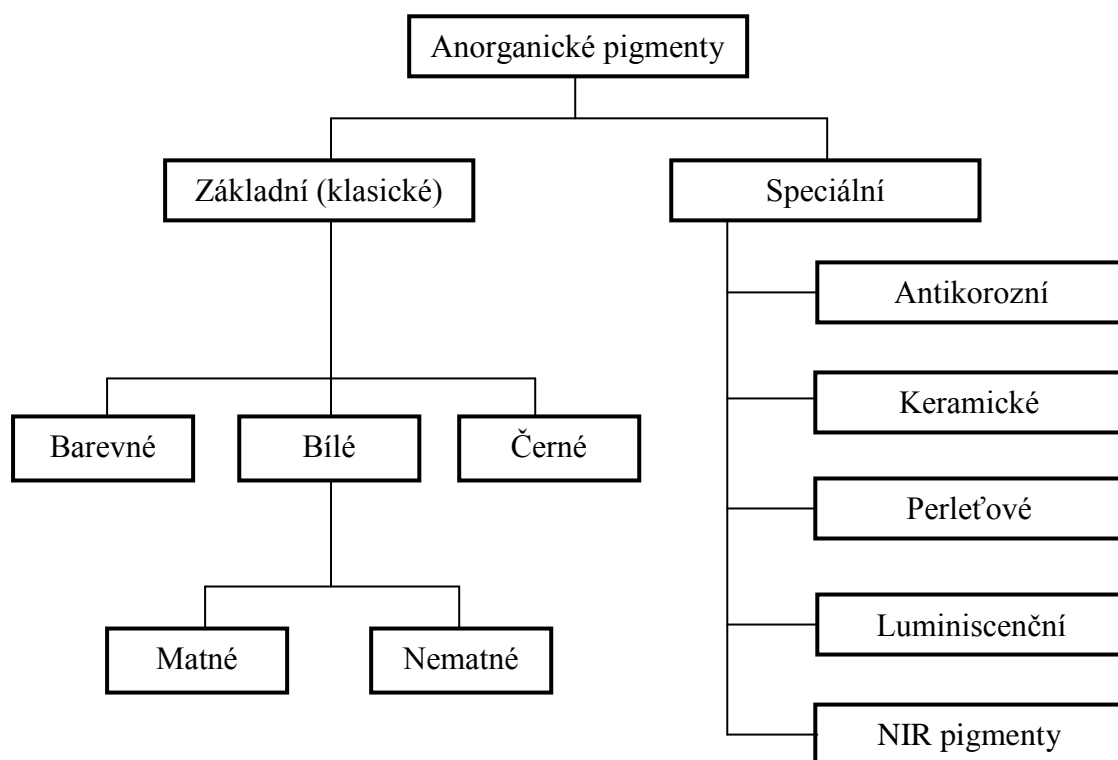
## 1.1 Anorganické pigmenty

Historie použití a výroby anorganických pigmentů je bohatá a její počátky sahají až do pravěku, kdy se používaly především přírodní hlinky, malachit, saze a mnoho dalších. V dnešní době mají široké využití pigmenty anorganického i organického původu, ale prvořadý význam z hlediska spotřeby a objemu produkce mají pigmenty anorganické.

Anorganické pigmenty jsou práškové látky, které mají po rozptýlení ve vhodném prostředí krycí nebo vybarvovací schopnosti, případně i jiné speciální vlastnosti (např. antikorozi, lesklé, perleťové a luminiscenční nebo vykazující vysokou termickou a chemickou odolnost jako v případě keramických a smaltařských pigmentů).

Prostředí, do kterých se pigmenty aplikují, se nazývají pojiva. Mohou to být např. organické látky v nátěrových hmotách, plasty, celulóza, pryž, a další anorganické látky jako sklovina glazur či smaltů, různé keramické a stavební hmoty. Pigmenty se v pojivech nerozpouštějí, pouze se v nich jemně dispergují, tzn., že pojivo s aplikovaným pigmentem představuje heterogenní směs. Pigmenty tedy dodávají pojivům barevné vlastnosti a chrání podkladový materiál před účinky viditelného, ultrafialového i infračerveného záření. Kromě toho, že absorbují světlo, přispívá k jejich funkci také schopnost rozptylovat a odrážet záření. Nanášením takovéto heterogenní směsi na vhodný podklad založený např. na keramických nebo kovových materiálech, vznikají ochranné vrstvy, které prodlužují životnost a zefektivňují použití různých výrobků. Velice příznivě také ovlivňují vzhled a zároveň rozšiřují oblasti použití různých materiálů. Z estetického hlediska pomáhají pigmenty dotvářet životní i pracovní prostředí [1-3].

Anorganické pigmenty jsou definovány jako práškové látky, které po rozptýlení ve vhodném prostředí, mají krycí nebo vybarvovací schopnosti, či jiné speciální vlastnosti. V případě, že pigmenty pouze zakalují nebo vybarvují prostředí, ve kterém jsou dispergovány, jedná se o pigmenty základní (klasické), které se dále rozdělují podle výsledného barevného odstínu při vybarvování na bílé (např.  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$ ), barevné (pestré) pigmenty (např. železité pigmenty,  $\text{PbCrO}_4$ , ultramarín,...) a na černé pigmenty (např. saze). Pokud mají pigmenty kromě vybarvovací schopnosti ještě nějakou speciální vlastnost (event. mají-li pouze tuto speciální vlastnost), jsou označovány jako pigmenty speciální [1-2]. Na obr. 1 je zobrazena základní klasifikace anorganických pigmentů.



Obr. 1 Rozdělení anorganických pigmentů

Speciální pigmenty se dělí do pěti základních skupin, mezi které patří pigmenty antikorozní, keramické, perleťové, luminiscenční a nejnověji také NIR pigmenty. Antikorozní pigmenty jsou práškové látky, nejčastěji anorganického charakteru, které po aplikaci do základních nátěrových systémů vykazují korozně-inhibiční účinky a omezují tak rychlost koroze kovového povrchu. Mezi inhibitory koroze patří např.  $Zn_3(PO_4)_2$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $ZnCrO_4$  nebo práškový zinek. Další skupinou jsou keramické pigmenty. Tyto pigmenty se od ostatních odlišují speciálními vlastnostmi jako je vysoká teplotní a chemická stabilita. Keramické pigmenty jsou tvořeny teplotně stabilní mřížkou, do které jsou zavedeny barvicí příměsi tzv. chromofory. Nosná struktura musí být stabilní i při vysokých teplotách, při nichž se tyto pigmenty aplikují (1000 - 1400 °C) a navíc musí při těchto teplotách odolávat silně korozivnímu prostředí roztavené glazury nebo smaltu [1-2].

Perleťové pigmenty dodávají nátěrům, resp. povlakům, ve kterých jsou dispergovány efektivní perleťový vzhled. Patří sem zejména slídy s povlakem oxidů (např. oxidu titaničitého), chlorid-oxid bismutitý nebo uhličitan olovnatý. Používají se do nátěrových hmot, v kosmetice, v bižuterii a také do speciálních skel. Další skupinou jsou pigmenty luminiscenční. Jako luminiscence se označuje vlastnost některých anorganických látek emitovat záření po excitaci způsobené dodáním určité energie. Tato energie může být

vyvolána např. chemickou reakcí, mechanickým rozrušováním krystalové mřížky, absorpcí světla, dopadem rychlých elektronů nebo silným elektrickým polem. Látky, které mají luminiscenční vlastnosti se označují jako luminofory, nebo-li luminiscenční pigmenty. Jsou to zpravidla jemné práškové materiály přesně definovaných chemických a fyzikálních vlastností. Mezi nejznámější luminofory patří sulfid zinečnatý [1,4]. Poslední zmiňovanou skupinou jsou tzv. NIR pigmenty, které jsou v dnešní době velmi žádanými a stále intenzivněji studovanými pigmenty. Jejich speciální vlastností je vysoká odrazivost slunečního záření v infračervené oblasti spektra, které zaujímá kolem 52 % z celkového záření. Díky své vlastnosti odrážením NIR záření vytvářejí nižší teplotu na probarveném povrchu např. na střešních krytinách, fasádách domů či povrchu rozpálených aut, což znamená nižší namáhání materiálu a prodloužení jeho životnosti. Díky těmto vlastnostem se tyto pigmenty nazývají také jako "chladiivé či cool- pigmenty" [5].

### **1.1.1 Keramické pigmenty**

Keramické pigmenty se nejčastěji označují jako tzv. barvítka. Jejich hlavním důvodem použití je jako v případě základních pigmentů vybarvovat nebo krýt, tzn. zneprůhledňovat a zakalovat prostředí, do kterého jsou dispergovány. Hlavní odlišností keramických pigmentů od těch základních je jejich teplotní a chemická stabilita. Ta dovoluje jejich aplikaci za vysokých teplot do roztavených nebo částečně roztavených skelných systémů. Tyto systémy, které se používají k vytváření vysoce odolných a estetických povlaků na keramických či kovových materiálech, které se nazývají glazury [1,6-7].

Keramické pigmenty jsou tedy práškové anorganické látky s pigmentovými vlastnostmi a s vysokou teplotní stabilitou a chemickou odolností vůči roztaveným sklovinám. Tyto materiály musí vykazovat barevnou stabilitu během výpalu s glazurou a dobře odolávat atmosféře ve vypalovacích glazovacích pecích. To znamená, že na použití pigmentů do glazur jsou kladeny vysoké nároky na chemickou a teplotní stabilitu, protože glazování probíhá při velmi vysokých teplotách, při kterých dochází k úplnému roztavení jejich skelného systému [1, 8-9].

Keramické pigmenty jsou anorganické sloučeniny krystalického charakteru a jejich vlastnosti, tzn. teplotní a chemická stabilita, barevnost i další pigmentové vlastnosti, se odvíjejí od jejich krystalové struktury. Podle těchto struktur, které jsou ve všech případech keramických pigmentů odvozeny od určitého minerálu, se také tyto pigmenty dělí do jednotlivých skupin. Jejich základními představiteli jsou vysoce stabilní minerály, které v přírodě většinou vznikaly v různých procesech při utváření zemské kůry, což je spojeno

i s působením vysokých teplot případně tlaků. Tyto základní minerály jsou ve své čisté podobě většinou bílé (bezbarvé), ale při jejich vzniku se do nich často dostaly různé příměsi nebo byla některá jejich složka zčásti či úplně zaměněna jinou. Tím získaly různé, většinou velmi intenzivní barevné odstíny. V této podobě pak v přírodě přetrvaly prakticky bez porušení dlouhé věky, přičemž úspěšně odolávaly nejen povětrnostním vlivům, působení vody a atmosféry, ale i případným dalším procesům probíhajícími v zemské kůře. V dnešní době jsou některé tyto minerály často řazeny mezi tzv. polodrahokamy nebo drahokamy. Známými polodrahokamy jsou např. granáty, mezi drahokamy se zařazují některé zirkonové minerály [1].

Vlastní keramické pigmenty se připravují uměle, výpalem vhodných výchozích směsí různého složení při různých teplotách. Takto se připravují sloučeniny v práškové mikrokrytalické podobě, které odpovídají svou krystalovou strukturou zmíněným minerálům. Snahou je připravovat tyto sloučeniny tak, aby byly barevné, tzn., aby obsahovaly buď vhodné příměsi jako poruchy v krystalové mřížce, nebo aby jejich některá složka byla přímo nahrazena jinou. Krystalová struktura pak většinou bývá částečně deformována, ale stále odpovídající příslušnému minerálu. Někdy může dojít k zabarvení produktu také v důsledku vnesení barevných částic jiných sloučenin, jako heterogenních příměsí, které jsou v průběhu syntézy pigmentu pouze obalovány bezbarvou vrstvou, odpovídající složením a strukturou některému minerálu [1].

Všechny typy keramických pigmentů se připravují výpalem základních výchozích složek (zpravidla oxidů) na vysoké teploty, v přítomnosti barvicích oxidů (např. přechodných prvků) event. sloučenin, které barvicí oxidy při kalcinaci poskytují. K výchozím sloučeninám se často v menším množství přidávají látky, které se nazývají mineralizátory. Ty mají za úkol snížit teplotu reakce při tvorbě pigmentu. Většinou se jedná o nížetající látky např. alkalické halogenidy a sírany či uhličitany, halogenidy dalších prvků, kyselinu boritou a mnoho dalších. Po provedení výpalu (v průmyslu např. v tunelové peci) se výpalky důkladně promývají vodou (kvůli odstranění vodorozpustných látek), melou za mokra (pro získání vhodné velikosti částic), následně se oddělují od vodné fáze a konečnou fází výroby je sušení [1].

Některé typy keramických pigmentů se vyráběly v minulých letech v České republice ve společnosti Glazura s.r.o. v Roudnici nad Labem. Jednalo se převážně o výrobu některých druhů spinelových a zirkonových pigmentů, nyní je společnost přebírá a nabízí jako produkty ze své mateřské firmy Torrecid group [4].

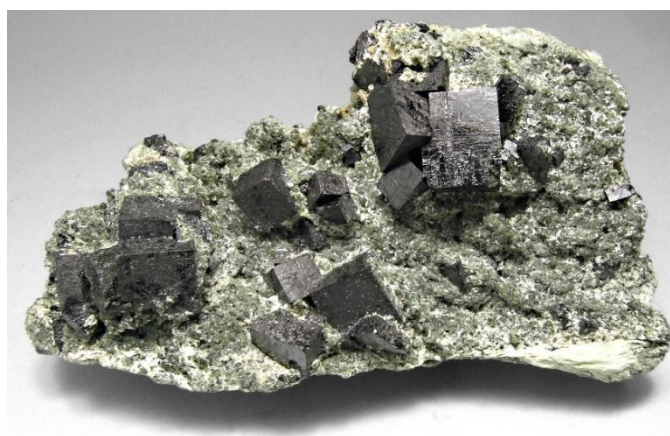
Keramické pigmenty jsou zařazeny do klasifikace podle CPMA (Color Pigments Manufacturers Association). Od roku 2013 se ke klasifikaci termicky stabilních

anorganických pigmentů využívá systém CPMA, který je založen na strukturním pohledu, ale ani tento systém nepokrývá celou paletu barev anorganických pigmentů. Pigmenty jsou strukturně rozděleny do 14 tříd, každý pigment je popsán třemi symboly- první číslo určuje třídu, druhé dvojcísle je pořadovým číslem pigmentu a třetí číslo označuje odstín barvy.

Možnosti použití pigmentů jsou rozděleny do tří skupin. Skupina A představuje pigmenty pro barvení glazur, keramických hmot a smaltů vyžadující nejvyšší stupeň termické stálosti (1000- 1400 °C). Skupina B, která zahrnuje pigmenty pro aplikace v plastech a polymerech se vyznačuje středním stupněm termické stálosti (400- 600 °C). Poslední skupina C obsahuje pigmenty, na něž je kladen požadavek nízké termické stability (max. 200 °C), tyto jsou určeny pro barvení organických povlaků či inkoustů. Charakteristické pro všechny skupiny pigmentů z CPMA klasifikace je to, že jejich barva souvisí s včleňováním vhodných kationtů do jejich mřížky, že jsou chemicky inertní a vyznačují se vysokou světlostálostí a odolností vůči povětrnostním vlivům [4].

## 1.2 Perovskitové sloučeniny

Perovskit je minerál hnědožluté až černé barvy, nacházející se hlavně v pegmatitech (magmatické horniny), čedičích, krystalických břidlicích a metamorfovaných vápencích (Obr. 2). Často bývají perovskity doprovázeny nerosty, mezi něž patří například chlorid, mastek či kalcit. Patří mezi středně tvrdé minerály s tvrdostí 5,5- 6, jejichž hustota se pohybuje okolo 4 g.cm<sup>-3</sup>. Perovskit je křehký minerál s diamantovým až polokovovým leskem, který je neprůhledný, špatně se štěpí a jeho lom je lasturnatý a nerovný [10].



Obr. 2 Minerál perovskit [11]

Perovskity mají obecný vzorec ABX<sub>3</sub> a jsou pojmenovány podle minerálu perovskitu, který se nachází v podobě CaTiO<sub>3</sub>. V tomto minerálu bývají velmi často přítomny různé

příměsí jako Ce, Nb, Ta, Zr, aj. Vzhledem k jeho složení, může být využíván jako potenciální zdroj titanu. Minerál perovskit byl pojmenován po ruském mineralogovi Lvu Alexejoviči Perovskim, avšak poprvé byl popsán už v roce 1839 geologem Gustavem Rose. Jedná se o jednu z nejčastěji se vyskytujících struktur, se kterou se lze setkat u pevných látek anorganického charakteru [10].

### 1.2.1 Struktura perovskitů

Za normální pokojové teploty má perovskit romboickou krystalovou strukturu. Při teplotě nad 900 °C dochází k transformaci na kubickou krystalovou mřížku. Nejznámějšími perovskity jsou oxidy, jejichž obecný vzorec je  $ABO_3$  [12]. Ideální perovskitová struktura je kubická a může být zastoupena dvěma typy základních buněk, podle jejich polohy. První typ nastává, pokud kationt A je centrálním atomem, kation B je umístěn v rohových polohách a kyslíky jsou umístěné ve středu hran. Druhý typ znamená umístění kationtu A do rohových poloh, kationt B jako centrální atom a kyslík je ve středu stran [13]. Tyto dva typy perovskitové struktury jsou uvedeny na obr. 3.

Kombinací různých druhů kationtů lze připravit širokou skupinu perovskitových sloučenin, které se dělí na 3 typy [14]:

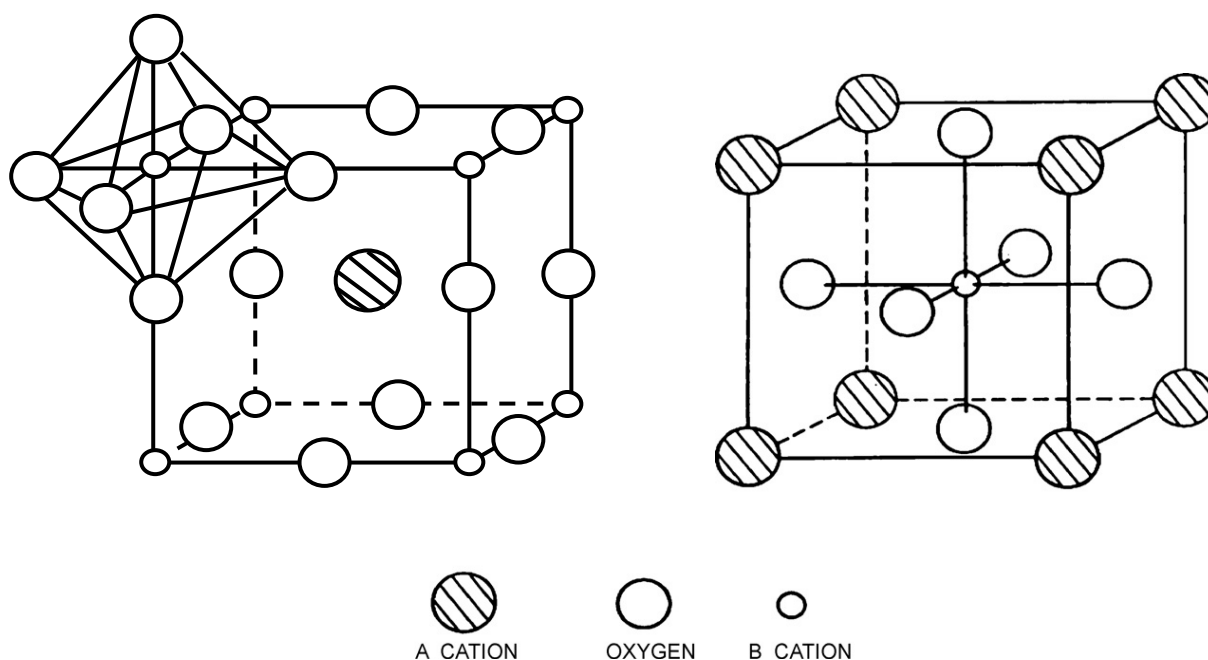
- 1. typ  $A^+/B^{5+}$  ( $Na^+$ ,  $K^+$ ;  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ , ...)
- 2. typ  $A^{2+}/B^{4+}$  ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ;  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ , ...)
- 3. typ  $A^{3+}/B^{3+}$  ( $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ;  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , ...)

U prvního typu je kationt A zastoupen většinou alkalickým kovem a kationt B je kov V. skupiny periodické tabulky. U druhého typu je kationt A zastoupen opět kovem alkalických zemin, tentokrát dvojmocným a kationt B bývá obvykle kovem ze IV. skupiny. A u třetího typu je kationt A obvykle zastoupen lanthanoidy a kationt B bývá většinou přechodným kovem.

Většina sloučenin obecného vzorce  $ABO_3$  mají strukturu perovskitu, která může být také popsána jako jednoduchá krychlová buňka s velkým kationtem (A) v rozích, menší kationt (B) v centru krychle a kyslík (O) ve středu stran (druhý typ). Konstrukce se skládá ze sítě rohových spojených kyslíkových oktaedrů, s menšími kationty zaplňující oktaedrické otvory a velké kationty vyplňující dodekaedrické otvory. V perovskitové struktuře je kation A koordinován s 12 ionty kyslíku a s 6 ionty kationtu B. Kationty A jsou obvykle větší než kationt B. Aby byly v kontaktu se dvěma kationty A, B a kyslíkovým iontem,  $(R_A + R_O)$  by

se mělo rovnat  $\sqrt{2} (R_B + R_O)$ , kde  $R_A$ ,  $R_B$  a  $R_O$  jsou iontové poloměry. Kubická perovskitová struktura je stabilní pouze v případě, že toleranční faktor,  $t$ , má přibližný rozsah  $0,8 < t < 0,9$  a poněkud větší rozsah pro zdeformované perovskitové struktury. Toleranční faktor  $t$  je definován jako  $t = (R_A + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_O)$ . Je třeba poznamenat, že v perovskitové struktuře, se součet mocností kationtů A a B musí rovnat 6 [12]. Díky obrovské flexibilitě v perovskitové struktuře, existují velká množství různých deformací, které se mohou objevit v ideální kubické struktuře. Dochází k naklánění oktaedrů  $BO_6$ , posunu kationtů mimo centra koordinovaného polyedru a k deformaci oktaedru řízené mj. elektronickými faktory. Vedle proměnlivého složení jsou dalšími faktory, které ovlivňují deformaci kubické mřížky teplota nebo tlak. Deformace kubické mřížky vede ke vzniku orthorombické či trigonální mřížky. Vzácně se také mohou objevit mřížky monoklinická, triklinická nebo tetragonální [12]. Mnohé z fyzikálních vlastností perovskitových sloučenin závisí na detailech těchto deformací, zvláště pak na elektronických, magnetických, a dielektrických vlastnostech, které jsou také důležité pro mnoho aplikací perovskitových materiálů [4].

Kubické perovskity jsou důležitými krystalickými materiály, zejména díky svým různorodým fyzikálním a chemickým vlastnostem. Například  $BaCeO_3$  a  $SrZrO_3$  jsou známy jako protonické vodiče,  $SrSnO_3$  a  $BaSnO_3$  jsou citlivé na kyslík, a proto se využívají jako senzory vlhkosti a kyslíku [15-17]. Kromě toho některé kubické perovskity vykazují ferroelektrické, dielektrické a ferromagnetické vlastnosti, např.  $SrCoO_3$  [18].



Obr. 3 První a druhý typ perovskitové struktury [19]



Jsou známy i deriváty perovskitů, mezi které patří tzv. dvojité a vrstevnaté perovskity, které jsou využívány díky svým dielektrickým, ferroelektrickým a piezoelektrickým vlastnostem [18,20].

Perovskity typu  $\text{Ca}(\text{D}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$  a  $\text{D} = \text{Fe}, \text{Cr}$ ) by měly vykazovat ideální kubickou strukturu, ale ukázalo se, že ve skutečnosti vzniká orthorombická struktura, ve které kationty A ( $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ) zabírají vrcholy krychle, kationt B ( $\text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$ ) střed a kyslíky zabírají středy stran [6]. Jedná se tedy o druhý typ perovskitové struktury.

Bylo také zjištěno, že krystaly perovskitu  $\text{MTiO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ) se jeví jako krychle. Ve skutečnosti je tento perovskit pseudokubický. Jedná se tedy o orthorombickou strukturu [20].

Jiný zdroj uvádí, že byly připraveny materiály  $\text{M}(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ , kde  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ , typu perovskitu, a to reakcí v pevné fázi s cílem analyzovat jejich reaktivitu, strukturu, stabilitu a pigmentové vlastnosti v běžných keramických glazurách. Bylo zjištěno, že perovskit typu  $\text{Cr-CaTiO}_3$  má orthorombickou strukturu,  $\text{Cr-SrTiO}_3$  má naopak ideální kubickou strukturu a perovskit typu  $\text{Cr-BaTiO}_3$  má strukturu tetragonální [21].

### 1.2.2 Perovskitové pigmenty

Výzkum v oblasti keramických pigmentů je orientován na rozšíření chromatické sady barev spolu se zvýšenou tepelnou a chemickou stabilitou. Jedná se o pigmenty na bázi různých struktur směsných oxidů, mezi něž patří také perovskity, které jsou méně známé a představují sice jen malou, ale důležitou součást řady anorganických pigmentů. Mnohé z těchto materiálů mají zajímavé fyzikální vlastnosti anebo se používají pro významné technické aplikace [7, 19, 22-25].

Mezi nejnověji zkoumané pigmenty na bázi perovskitu patří také NIR pigmenty. Jedná se o anorganické barevné ekologicky nezávadné pigmenty s vysokou odrazivostí v infračervené oblasti (NIR), které se používají v mnoha oblastech pro ochranné nátěry na střešních krytinách, fasádách domů či na povrchu aut. Tyto pigmenty mají vysokou chemickou i termickou stabilitu. Metodou sol-gel byly připraveny pigmenty na bázi perovskitu typu  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ , kde  $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$  a  $0,4$  a u těchto pigmentů byly studovány NIR vlastnosti. Bylo zjištěno, že při narůstajícím obsahu  $x$  vykazují tyto pigmenty vyšší NIR odrazivost a to jak v práškové formě (odrazivost 53,1 %), tak i ve formě nátěru (potaženém na betonovém cementovém podkladu), kde byla zjištěna odrazivost 42,2 %. Pro porovnání byl použit  $\text{BiFeO}_3$ , který vykazoval nižší hodnoty odrazivosti. Z uvedených

výsledků plyne, že by tyto pigmenty mohly nalézt uplatnění jako tzv. chladivé pigmenty. Tyto nové pigmenty by se mohly stát multifunkčním materiálem pro aplikace do keramických dlaždic nebo střešních materiálů [5].

Pozornost byla rovněž zaměřena na krystalovou strukturu perovskitů a jejich možné použití v keramických aplikacích. Kato a Takahashi vyvinuli načervenalý růžový pigment dopováním chromu do systému  $\text{NdAlO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  [26]. Pishch a Radion [27] syntetizovali pigment na bázi perovskitu  $\text{CaTiO}_3$  obsahujících barvicí oxidy ( $\text{CoO}$  a  $\text{NiO}$ ) pro možné použití při vysokoteplotních aplikacích. Podobně Marinova a Cordoncillo [28] vyvinuli pigmenty v perovskitových strukturách vzácných zemin, které obsahují malé množství chromu. Jansen a Letschert [29] připravili "ekologicky šetrné" žluté až červené pigmenty na struktuře perovskitu ( $\text{Ca}$ ,  $\text{La}$ )  $\text{Ta}$  ( $\text{O}$ ,  $\text{N}$ ) známé jako oxynitridové sloučeniny, což je příklad polovodičového pigmentu. V jiné publikaci bylo uvedeno, že byly syntetizovány hlinitany vzácných zemin, které měly rovněž perovskitovou strukturu [30].

Co se týče barevnosti a pigmentově- aplikačních vlastností, perovskitové pigmenty poskytují širokou škálu barev od černé, hnědé, šedé a oranžové až po žlutou [20]. Lze je aplikovat do keramické glazury či do nátěrových hmot.

V posledních letech byl zaznamenán nový keramický pigment, založen na struktuře  $\text{CaTiO}_3$  dopovaného ionty chromu, který vykazuje růžové zbarvení. V případě pigmentů obecného vzorce  $\text{M}(\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , kde  $\text{M} = \text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  a  $\text{Ba}$ , byla zjišťována fázová analýza, barevnost, velikost částic pigmentů a termická i chemická stabilita. Sloučenina  $\text{Cr-CaTiO}_3$  krystalizuje jako orthorombický perovskit, poskytující růžové tuhé roztoky spojené s nahrazením  $\text{Cr}^{4+}$  za  $\text{Ti}^{4+}$ , který je nad  $x = 0,03$  nestabilní v keramických glazurách a produkuje světle zelené odstíny.  $\text{Cr-SrTiO}_3$  krystalizuje jako ideální kubický perovskit a poskytuje stejně barevně zajímavé zbarvení jako předchozí složení, ale není stabilní v glazuře a růžová barva je pozorována pouze u  $x = 0,01$ . Zjištěné růžové zbarvení platí pouze pro  $\text{Cr-CaTiO}_3$  kde  $x = 0,01\text{-}0,03$  a pro  $\text{Cr-SrTiO}_3$  kde  $x = 0,01$  což naznačuje, že tyto tuhé roztoky destabilizují perovskitovou mřížku, která je rozpuštěna glazurou. Při vyšších hodnotách  $x$  produkuje  $\text{Cr-SrTiO}_3$  v glazuře žluté barvy.  $\text{Cr-BaTiO}_3$  krystalizuje jako tetragonální perovskit a poskytuje světle růžové zbarvení při složení  $x = 0,03\text{-}0,05$   $\text{Cr}^{4+}$ . Tento tuhý roztok je stabilní v glazuře a při vyšších hodnotách substituce, tzn.  $x > 0,1$  produkuje v glazuře  $\text{Cr-BaTiO}_3$  intenzivní zeleno- žlutý barevný odstín [21].

Pro vybrané práškové materiály byla zjišťována střední velikost částic  $d_{50}$ . Pro vzorek  $\text{Cr-CaTiO}_3(x = 0,1)$  byla při teplotě kalcinace  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  zjištěna střední velikost částic v rozsahu  $3\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ , při nižší teplotě kalcinace ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) a složení  $x = 0,01$  se střední hodnota

velikost částic pohybovala kolem 2  $\mu\text{m}$ . U vzorku  $\text{Cr-SrTiO}_3$  o složení  $x = 0,01$  a výpalu na 1200  $^\circ\text{C}$  byla zjištěna střední velikost částic v rozsahu velikostí 2-10  $\mu\text{m}$  [21].

Provedené studie prokázaly možnost syntetizovat pigmenty se zajímavými barevnými vlastnostmi tepelným zpracováním vysrážených titaničitanů a zirkoničitanů dvojmocných kovů. Tepelné zpracování sraženin způsobuje vznik bílých perovskitových pigmentů na základě systémů  $\text{CaO} - \text{TiO}_2$ ,  $\text{SrO} - \text{TiO}_2$ ,  $\text{CdO} - \text{TiO}_2$ ,  $\text{SrO} - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO} - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdO} - \text{ZrO}_2$  a  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  s vysokým indexem bělosti. Tyto syntetizované bílé pigmenty s perovskitovou strukturou mají index lomu nad 2,2 a proto mohou být použity jako kalící fáze na výrobu bílé barvy pro skla a smalty. Navrhované pigmenty zlepšují bělost, lesk a odolnost zdobeného skla a smaltů. Kromě toho, jejich syntéza se provádí při teplotě nižší o 50 až 100  $^\circ\text{C}$  než je syntéza pigmentů vyrobených tradiční práškovou technologií [27].

Při přípravě pigmentů  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  a  $\text{SrTiO}_3$  byla provedena studie, která byla zaměřena na to, jaký vliv má kalcinační teplota na jejich barevné vlastnosti. Vznik těchto perovskitů a jejich tepelná stabilita byly zkoumány pomocí termoanalytického měření. Bylo zjištěno, že testované sloučeniny mají dobrou tepelnou stabilitu v rozmezí 1000- 1200  $^\circ\text{C}$ . Všechny vzorky mají světlý barevný odstín a je zřejmé, že teplota kalcinace má vliv na jejich barevné vlastnosti, ale pouze pro velmi malou oblast testovaných kalcinačních teplot. Proto autoři práce navrhli prostudovat tento problém i při vyšších teplotách [20].

Také byly připraveny perovskitové pigmenty na bázi  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , ve kterých byly ionty  $\text{Sn}^{4+}$  substituovány iont  $\text{Tb}^{4+}$  v rozsahu  $x$  od 0 do 1. Byly studovány jejich barevné vlastnosti a distribuce velikosti částic v závislosti na výchozí sloučenině iontů  $\text{Ba}^{2+}$ , teplotě výpalu a rozsahu substituce. Pigmenty připravené z  $\text{BaCO}_3$  nabízejí zajímavé barvy v rozmezí od světle žluté po tmavě žluté až po oranžové s rostoucím rozsahem substituce. Nejzajímavější barvy pigmentů byly získány pro složení  $x = 0,2$  a  $x = 0,3$  a kalcinační teplotu 1500  $^\circ\text{C}$ , které po aplikaci do organické matrice, poskytly jasně žlutou barvu. Nahrazením výchozí sloučeniny  $\text{BaCO}_3$  za  $\text{BaSO}_4$  a zvýšením kalcinační teploty na 1600  $^\circ\text{C}$  byly získány pigmenty srovnatelné kvality. Aplikace pigmentů do glazury vyžaduje, aby se střední hodnota velikostí částic  $d_{50}$  pohybovala mezi 5- 15  $\mu\text{m}$ . Při teplotě kalcinace 1500  $^\circ\text{C}$  byla u pigmentů typu  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  vyrobených z výchozí sloučeniny  $\text{BaCO}_3$  zjištěna střední velikost částic  $d_{50}$  v rozmezí 8,4- 11,5  $\mu\text{m}$ , což umožňuje aplikaci těchto pigmentů do glazury [31].

Pigmenty typu  $\text{SrCr}_{0,1}\text{Tb}_{0,1}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$  byly syntetizovány kalcinací při teplotě 1350  $^\circ\text{C}$  reakcí v pevné fázi a poskytovaly zajímavé barevné odstíny po aplikaci do organického pojiva, a to tmavě červené. Rentgenovou difrakční analýzou byla zjištěna při teplotě kalcinace 1350  $^\circ\text{C}$  přítomnost perovskitové fáze  $\text{SrSnO}_3$ , který má kubickou krystalovou strukturu. Ve

struktury byly však detekovány i píky, které nebylo možné identifikovat, protože nebyly nalezeny v dostupné databázi. Pomocí přístroje SEM byla zjištěna existence aglomerátů a agregátů částic v rozmezí velikosti 2-10  $\mu\text{m}$ . Pigment  $\text{SrCr}_{0,1}\text{Tb}_{0,1}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$  připravený kalcinací reakční směsi při teplotě 1200  $^{\circ}\text{C}$  má střední hodnotu částic 2,53  $\mu\text{m}$ . Zvýšení teploty o 100, 150 a 200  $^{\circ}\text{C}$  způsobuje malé zvýšení hodnoty  $d_{50}$ . [32].

Perovskity jako keramické materiály mají vynikající elektrické a magnetické vlastnosti a díky těmto vlastnostem jsou široce používány v průmyslu. Tyto materiály mohou pojmout velký obsah kyslíkových vakancí, a proto jsou některé perovskity dobrými kyslíkovými iontovými vodiči.  $\text{BaTiO}_3$  nabízí širokou škálu aplikací, ve kterých nachází své uplatnění, jako např. kondenzátory, kladné teplotní součinitele termistorů, piezoelektrická zařízení nebo optoelektronické prvky [20].

### 1.3 Syntéza pigmentů

Pro přípravu keramických pigmentů existuje celá řada metod, které se dělí na reakce v pevné a kapalně fázi. Reakce v pevné fázi zahrnují zejména klasický keramický způsob a do reakcí v kapalně fázi se řadí mnoho dalších technik jako např. solvotermální a hydrotermální techniky, sol-gel metody (Pechiniho proces) nebo koprecipitace (srážení) [33].

Klasický keramický způsob je nejběžnější způsob výroby perovskitových pigmentů. Všechny typy keramických pigmentů lze připravit výpalem základních výchozích složek (zpravidla oxidů, hydroxidů nebo uhličitánů) na vysoké teploty, v přítomnosti barvicích oxidů (např. přechodných prvků) event. sloučenin, které barvicí oxidy při kalcinaci poskytují. K výchozím sloučeninám se často v menším množství přidávají látky, které se nazývají mineralizátory. Ty mají za úkol snížit teplotu reakce při tvorbě pigmentu. Většinou se jedná o nížežející látky např. alkalické halogenidy a sírany či uhličitany, halogenidy dalších prvků, kyselinu boritou a mnoho dalších. Po provedení výpalu (v průmyslu např. v tunelové peci) se výpalky důkladně promývají vodou (kvůli odstranění vodorozpustných látek), melou za mokra (pro získání vhodné velikosti částic), následně se oddělují od vodné fáze a konečnou fází výroby je sušení [1, 6-7].

Při přípravě pigmentů v pevné fázi se používají vysoké teploty a dlouhé doby výpalu. Tato metoda je jednoduchá, nenáročná a levná, nicméně vzhledem k nedokonalému promísení částic výchozích látek může dojít v průběhu kalcinace ke vzniku nežádoucích fází, které zhoršují vlastnosti zkoumaného pigmentu [1, 33].

Například perovskitové pigmenty  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  a  $\text{SrTiO}_3$  byly připraveny reakcí v pevné fázi. Jako výchozí látky pro přípravu testovaných sloučenin byly použity  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{TiO}_2$  [20]. I další perovskitové pigmenty typu  $\text{M}(\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , kde  $\text{M} = \text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  a  $\text{Ba}$  byly úspěšně připraveny reakcí v pevné fázi [34].

Solvotermální technika je metoda chemické syntézy používaná pro přípravu sloučenin s různým morfologickým složením. V současnosti získala pozornost a rozvinula se v důležitou metodu přípravy tuhých látek pomocí molekulárních rozpouštědel používaných při teplotách 100- 400 °C. Solvotermální technika používá pro přípravu práškových materiálů organická rozpouštědla jako ethanol, aceton nebo ethylen- glykol. Morfologie připravených prášků závisí na použitém rozpouštědle, koncentraci reaktantů, teplotě a pH roztoku [33].

U hydrotermální metody se jako rozpouštědlo používá voda. Tato metoda poskytuje efektivní reakční prostředí pro syntézu řady keramických materiálů, a to z důvodu kombinovaných účinků rozpouštědla, teploty a tlaku iontové reakční rovnováhy. Tato metoda je závislá na rozpustnosti chemických solí ve vodě za teplotních a tlakových podmínek. Výhodou této metody je její šetrnost k životnímu prostředí, nicméně vysoké výrobní náklady a nízká produktivita nesplňují požadavek velkotonážní výroby [1].

V procesu metody sol- gel se používají hydroxykarboxylové kyseliny, jako je kyselina citrónová nebo mléčná, které tvoří komplex s kovovými ionty. Tyto cheláty vícesytných kyselin mohou podstoupit polyesterifikaci při zahřátí s polyhydroxy-alkoholem, jako je ethyleglykol. Ten stabilizuje distribuci různých kovových iontů v roztoku, což vede ke zlepšení homogenity kovových iontů v průběhu syntézy. Při zahřívání směsi se přebytečné rozpouštědlo (ethyleglykol) odpařuje a dochází tak ke zvýšení viskozity. Směs se tak převede na polymerní gel, jehož složky jsou promíchány na atomární úrovni. Výsledkem jsou vysoce slinuté materiály s vysokou hustotou a homogenitou [35].

Koprecipitace neboli spolusrážení je jev, který se vyskytuje při tvorbě sraženin a většinou je považován za nežádoucí znečištění. Nicméně této skutečnosti lze pozitivně využít při syntéze keramických pigmentů. Koprecipitace může být způsobena adsorpcí, kdy se na povrchu sraženiny mohou sorbovat anionty, kationty nebo neutrální molekuly cizích látek. Dále pak může být způsobena okluzí, která vzniká mechanickým strháváním nečistot během srážení, případně uzavíráním nečistot a matečného louhu do narůstajících krystalů. Koprecipitaci může způsobit i izomorfie, která je charakterizována tvorbou směsných krystalů. Podmínkou izomorfie je přítomnost obvykle stejného náboje a přibližně stejného iontového poloměru, které se můžou v krystalové mřížce zastupovat, i když zcela

nestechiometricky. Poslední příčinou koprecipitace je dodatečné srážení, které je způsobeno zvýšenou koncentrací srážedla na povrchu sraženiny [33].

Touto metodou byla například provedena syntéza sloučenin  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$ , kdy bylo prokázáno, že chemická reakce probíhá mezi složkami v rámci alkalického srážení. Následné tepelné zpracování získané sraženiny na teplotu  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 1 hodiny umožnilo syntetizovat materiály s perovskitovou strukturou [27].

## 1.4 Barevnost pigmentů

Barva je vjem, jehož výsledný barevný efekt zprostředkovává lidské oko pozorováním předmětu, na který dopadá světelné záření. Tento vjem závisí na vlastnostech dopadajícího světla, na samotných optických vlastnostech předmětu a v neposlední řadě i na citlivosti lidského oka registrovat a skládat tyto podněty v konečný barevný efekt. Výsledný vjem barvy pigmentu, vznikající v lidském mozku nezávisí tedy jen na optických vlastnostech pigmentu, tzn. jeho schopnosti spektrální odrazivosti dopadajícího světla, ale i na dalších faktorech, které je proto třeba pro vlastní hodnocení barevnosti pigmentů nějakým způsobem specifikovat [1].

Pod pojmem viditelné světlo se rozumí světelné záření, jehož podstatou je elektromagnetické vlnění o vlnových délkách v rozmezí  $380 - 770\text{ nm}$ , které je schopno bezprostředně vyvolat barevný počitek. Bílé denní světlo obsahuje záření s vlnovými délkami v celém uvedeném rozsahu, které lze rozložit na užší oblasti (tzv. barevné spektrum). Ty odpovídají zářením s následujícími rozsahy vlnových délek, které již mají přiřazen barevný odstín (tab. 1).

Vjemy uvedených barevných odstínů (se označují jako pestré barvy (např.: fialová, modrá, atd.). Nepestré barvy jsou naopak takové, které nemají barevný odstín (bílá, černá a šedá) [1].

Vjem barvy dispergovaného pigmentu bude záviset na spektrálních vlastnostech dopadajícího světla. Proto jsou světelné zdroje používané pro hodnocení barevnosti normovány. Podle mezinárodní komise pro osvětlení CIE, to jsou standardní světla A, B, C a D. Světlo A lze realizovat wolframovým vláknem, světlo B představuje průměrné denní světlo s převažující složkou přímého slunečního záření a světlo C je průměrné denní světlo bez přímého denního záření. Nejnovější je světlo D, které reprezentuje průměrné denní světlo bez přímého slunečního svitu, ale liší se od světla C tzv. teplotou barvy světla.

Tab. 1 Barevné spektrum bílého denního světla

Barevný odstín	Vlnová délka [nm]
fialový	380- 440
modrý	440- 500
zelený	500- 560
žlutý	560- 590
oranžový	590- 620
červený	620- 770

Teplota barvy světla slouží k přesné definici jednotlivých uvedených světél a představuje teplotu absolutně černého tělesa (zářiče) tzv. teplotou chromatičnosti, při které toto těleso vyzařuje elektromagnetické vlnění odpovídající svým spektrálním složením ve viditelné oblasti uvedeným světélům. Pro světlo A je to teplota 2854 K, pro B 4870, pro C 6770 K a pro D 6500 K. Při hodnocení barevnosti se nejčastěji využívá světla D65 [1].

#### 1.4.1 Příčiny barevnosti

Pigmenty jsou práškové látky, které mají po rozptýlení ve vhodném prostředí (pojivu) krycí nebo vybarvovací schopnosti. Krycí schopnost (tzv. kryvost) je schopnost pigmentu zabránit průchodu světla prostředím, ve kterém je dispergován. Pigmenty se totiž používají jako součást nátěrů zejména proto, aby jim dodaly neprůhlednosti, neboť účelem nátěru je především zakrýt natíraný podklad [1]. Tyto vytvořené barevné vrstvy se zhotovují z důvodu ochrany materiálu, zlepšení vlastností nebo pro estetické úpravy nejrůznějších výrobků [4].

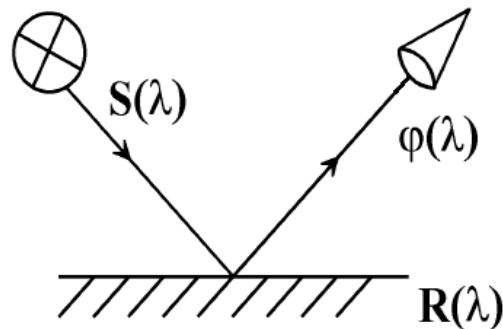
Při vstupu světelného kvanta do dokonale průhledného prostředí, ve kterém je pigment dispergován, nastává některý z následujících dějů:

- 1.) dopadne na částičku pigmentu a absorbuje se
- 2.) dopadne na částičku pigmentu a rozptyluje se
- 3.) prochází mimo částičky pigmentu, dokonale průhledným prostředím a proto beze změny

Jestliže má pigment nižší schopnost absorpce oproti rozptylu, jedná se o bílý pigment. Jestliže naopak v celé oblasti viditelného světla absorpce značně převládá nad rozptylem, je pigment černý. Pokud dochází pouze k tzv. selektivní absorpci, znamená to, že se absorbuje jen světlo určitých vlnových délek (z viditelného světla) a zbylé se rozptyluje, jedná se o pigmenty pestré [1].

Barevné vrstvy působí na pozorovatele odraženým světlem. Barva tohoto odraženého světla je určena jeho spektrálním složením  $\varphi(\lambda)$ , které závisí na barvě dopadajícího světla  $S(\lambda)$

a na odrazivosti zakalené a zbarvené vrstvy  $R(\lambda)$ . Předpokladem je, že vrstva je natolik silná, aby se uplatňoval odraz materiálu pod krycí vrstvou (obr. 4).



Obr. 4 Odraz paprsku na barevné vrstvě

Měřítkem remise (odrazu) je tzv. spektrální součinitel odrazu  $\beta(\lambda)$ , který je definován jako poměr odraženého světla předmětem při určité vlnové délce k světlu odraženému od ideálně bílé plochy reprezentované vrstvou  $BaSO_4$  nebo  $MgO$ , pak platí že,  $\beta(\lambda) = R(\lambda)/100$ . Vynesáním hodnot  $\beta(\lambda)$  nebo  $R(\lambda)$  v závislosti na vlnové délce se získají remisní křivky [1,4].

#### 1.4.2 Objektivní hodnocení barevnosti

Objektivním systémem pro hodnocení barevnosti je kolorimetrický systém, který využívá trichromatické soustavy. Umožňuje jednoznačné číselné vyjádření barevnosti a je založen na skutečnosti, že pomocí tří vhodně zvolených měrných světél lze jejich aditivním mísením vzbudit zrakový vjem jakékoliv barvy. Kolorimetrická množství těchto měrných světél jsou měřítkem, pomocí něhož lze danou barvu charakterizovat [1-2].

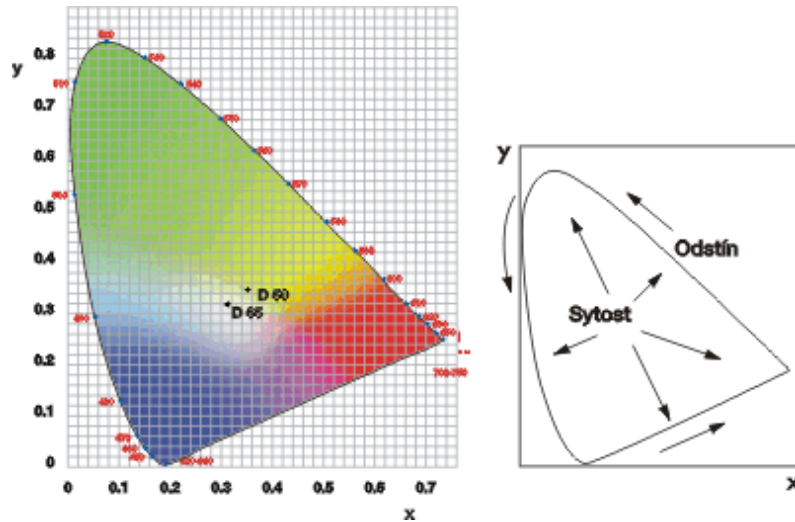
Nejrozšířenější je trichromatický systém CIE, který popisuje každou barvu třemi čísly, tzv. trichromatickými složkami X, Y, Z. Tyto složky se stanovují na základě fyzikálního měření, postupem normovaným CIE, tzn., že musí být použity normovaná standardní světla, standardní podmínky osvětlení a pozorování a v neposlední řadě nahrazena funkce lidského oka funkcemi trichromatických členitelů. Plné vystižení vjemu barvy je zajištěno znázorněním barevnosti v třírozměrném prostoru kolorimetrického zobrazení CIE-XYZ. Zjednodušeně lze složku X považovat za míru obsahu červené barvy, Y za míru obsahu zelené a Z za míru obsahu modré barvy. Pro názornost se často přechází z trichromatických složek X,Y,Z na tzv. trichromatické souřadnice x,y,z, které se dají vypočítat ze vztahů:

$$x = X/X+Y+Z \quad y = Y/X+Y+Z \quad z = Z/X+Y+Z$$

Přitom souřadnici z není třeba uvádět, protože z podmínky vyplývá, že  $x + y + z = 1$

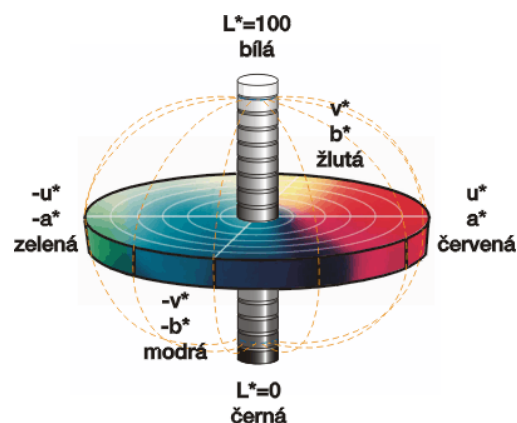


Jelikož prostorové zobrazení je nepraktické, využívá se rovinného zobrazení barevnosti, pouze pomocí souřadnic  $x$  a  $y$  v tzv. kolorimetrickém trojúhelníku CIE-xy (obr. 5). Nevýhodou CIE-XYZ a CIE-xy kolorimetrického trojúhelníku je vizuální nerovnoměrnost.



Obr. 5 Kolorimetrický trojúhelník CIE-xy [36]

Pokud chceme mezi dvěma barvami objektivně vyjádřit a určit číslem barevnou odchylku (diferenci), musí se rozdíly jejich jednotlivých trichromatických složek přepočítat na tzv. celkovou barevnou diferenci. Tato hodnota je vlastně mírou pro vizuálně vnímanou celkovou odchylku. Existuje celá řada vzorců a postupů k výpočtu těchto barevných odchylek ale nejmodernější a nejpoužívanější metoda je metoda CIE  $L^*$   $a^*$   $b^*$  [1].  $L^*$  odpovídá jasu,  $a^*$  a  $b^*$  pak vyjadřují barevný tón (obr. 6) [2].



Obr. 6 Barevný prostor CIE  $L^*$   $a^*$   $b^*$  [36]

Převod naměřených složek  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  vzorku získaných integrací remisní křivky přes vlnové délky viditelného světla se provádí podle následujících vztahů:

$$L^* = 25 (100 Y/Y_0)^{1/3} - 16$$

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

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

kde,  $X_0$ ,  $Y_0$ ,  $Z_0$  jsou trichromatické složky normovaného zdroje světla.

Tento systém umožňuje v prostoru umístit barvu vzorku (S) a standardního vzorku (T). Celkové barevná diference ( $\Delta E_{CIE}^*$ ) mezi barvou vzorku a standardního vzorku se vypočítá podle vztahu:

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

$$\text{kde, } \Delta L^* = L_S^* - L_T^*, \Delta a^* = a_S^* - a_T^*, \Delta b^* = b_S^* - b_T^*$$

Dále platí že:

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

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

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

$$\Delta E_{CIE}^* \geq 3 \text{ velká barevná diference}$$

Hodnota  $\Delta E_{CIE}^*$  je mírou vnímatelné barevné diference mezi vzorkem a standardem, však neindikuje povahu diference. Tuto dodatečnou informaci lze získat po rozdělení  $\Delta E_{CIE}^*$  do tří složek, ty můžeme v CIE  $L^* a^* b^*$  prostoru vyjadřovat dvěma způsoby. První způsob je pomocí pravouhlých souřadnic  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ , kde  $\Delta L^*$  je jasová odchylka a  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  znázorňují rozdíly pozic v  $a^* b^*$  diagramu. Druhým způsobem je převedení pravouhlých souřadnic  $L^* a^* b^*$  do cylindrických  $L^*, S, H^\circ$ . Takto lze vyjadřovat diference v cylindrických souřadnicích CIE LSH, přičemž pro cylindrické souřadnice platí:

$$L^* = 25 (100 Y/Y_0)^{1/3} - 16$$

$$S = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

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

Pro vyjádření diference mezi vzorkem (S) a standardním vzorkem (T) platí:

$$\text{Diference v jasů: } \Delta L^* = L_S^* - L_T^*$$

$$\text{Diference v sytosti: } \Delta S^* = S_S - S_T$$

$$\text{Diference v barevném tónu } H^\circ: \Delta H^\circ = [(\Delta E_{CIE}^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta S^*)^2]^{1/2} [2]$$

## 1.5 Měření distribuce velikosti částic

Velikost částic práškového materiálu, resp. distribuce velikosti částic (PSD), je jednou z nejsledovanějších charakteristik, neboť zrnitost soustavy je jedním z rozhodujících parametrů, které ovlivňují její technologické vlastnosti a úzce souvisí s optickými vlastnostmi pigmentů. Také primárně souvisí s mechanismem rozptylu světla v pigmentové aplikaci (v nátěru, hmotě nebo glazuře) a současně s jeho kryvostí a barvivostí. Při výrobě pigmentů a jejich výstupní kontrole je tedy nutné sledovat distribuci velikosti částic a střední velikost částic pigmentů.

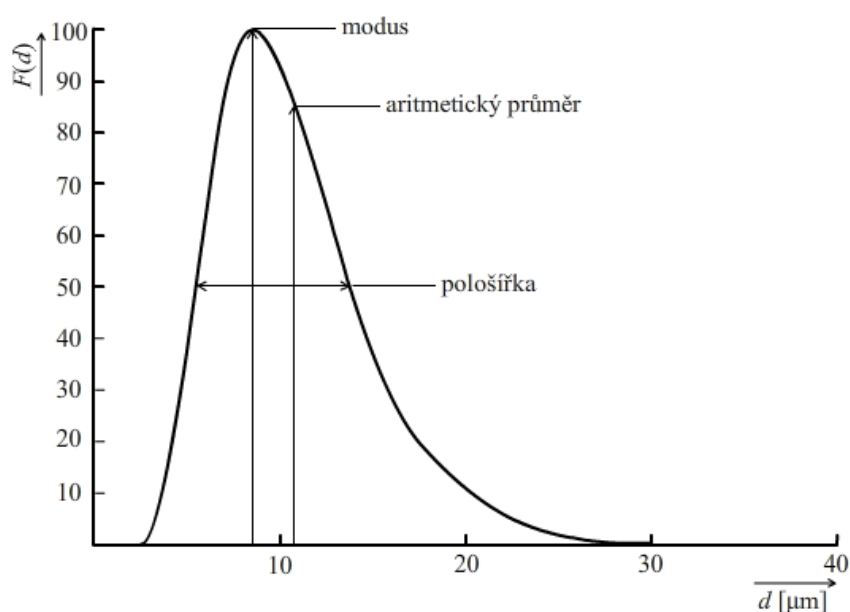
Existuje celá řada metod pro zjišťování velikosti částic a její distribuce. Patří sem síťová analýza, sedimentační metody, propustnostní metody a mikroskopické metody. Mezi moderní a široce využívané metody patří sedimentační metody s využitím fotodetektorů nebo detektorů rentgenového záření, metody využívající rozptylu světla částicemi s vyhodnocením na základě Mieho teorie nebo Fraunhoferovy aproximace a také metoda fotonové korelační spektroskopie založená na sledování časových změn intenzity světla rozptylovaného suspenzí v důsledku Brownova pohybu částic. Každá z nich má své výhody i nevýhody a lze je použít pro různou velikost částic [3]. Přehled nejdůležitějších metod měření velikosti částic je uveden v tab. 2.

Tab. 2 Přehled nejdůležitějších metod měření velikosti částic

Metoda	Použití [ $\mu\text{m}$ ]
Síťová analýza	mm- 40 $\mu\text{m}$
Mikroskopické metody	
a) světelná mikroskopie	250- 0,5
b) elektronová mikroskopie	10- 0,001
Sedimentační a elutriační metody	
a) sedimentace v kapalině	300- 1
b) sedimentace v plynu	100- 1
c) sedimentace v odstředivém poli	5- 0,05
d) elutriace (rozplavování)	200- 1
Metody založené na ohybu a rozptylu světla	nm- 1000 $\mu\text{m}$
Metody založené na změně elektrické vodivosti	> $\mu\text{m}$

Vzhledem k optimálním velikostem částic pigmentů, které se pro většinu aplikací pohybují v intervalu 0,1 - 10  $\mu\text{m}$ , se při jejich měření uplatňují především metody sedimentační, mikroskopické a metody založené na ohybu a rozptylu světla.

Z naměřených dat lze určit granulometrické složení pigmentu, které je popsáno rozdělením neboli distribucí velikostí částic. Rozdělení částic podle jejich velikosti se znázorňuje diferenciální funkcí  $F(x)$  nebo integrální funkcí  $f(x)$ . Diferenciální funkce  $F(x)$  vyjadřuje četnost výskytu částic určené velikosti. Integrální funkce  $f(x)$  pak vyjadřuje podíl částic, jejichž rozměr je menší nebo stejný jako zvolená hodnota velikosti. Na obr. 7 a 8 je zobrazena diferenciální a integrální distribuční křivka velikosti částic [2-3].

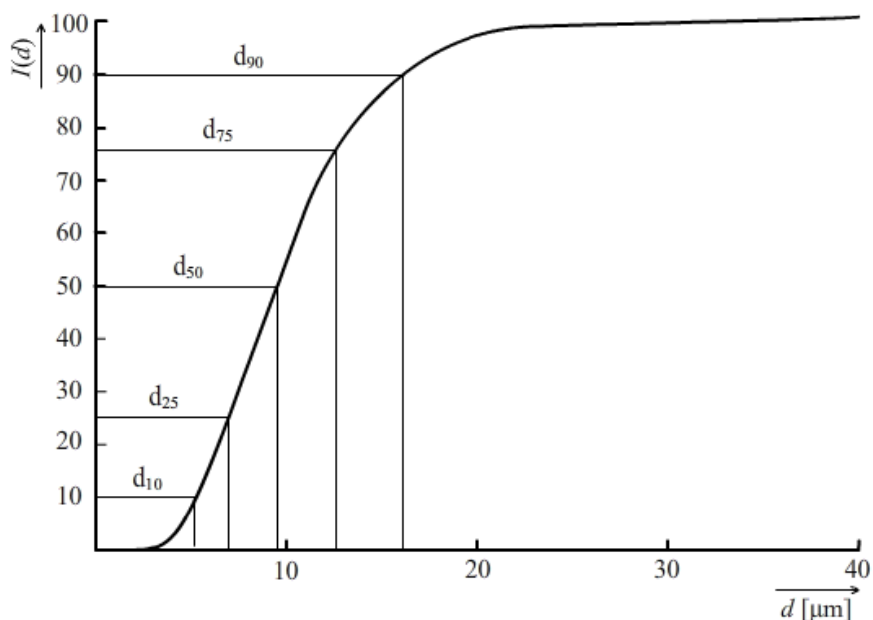


Obr. 7 Grafické zobrazení diferenciální křivky velikosti částic [37]

Z průběhu distribučních křivek se vyhodnocují parametry, které vypovídají o distribuci velikosti částic v daném vzorku. Používá se směrodatná odchylka ( $\sigma$ ), která je mírou monodisperzity, a vyhodnocuje se jako směrnice lineárního úseku v úseku určitých funkčních hodnot.

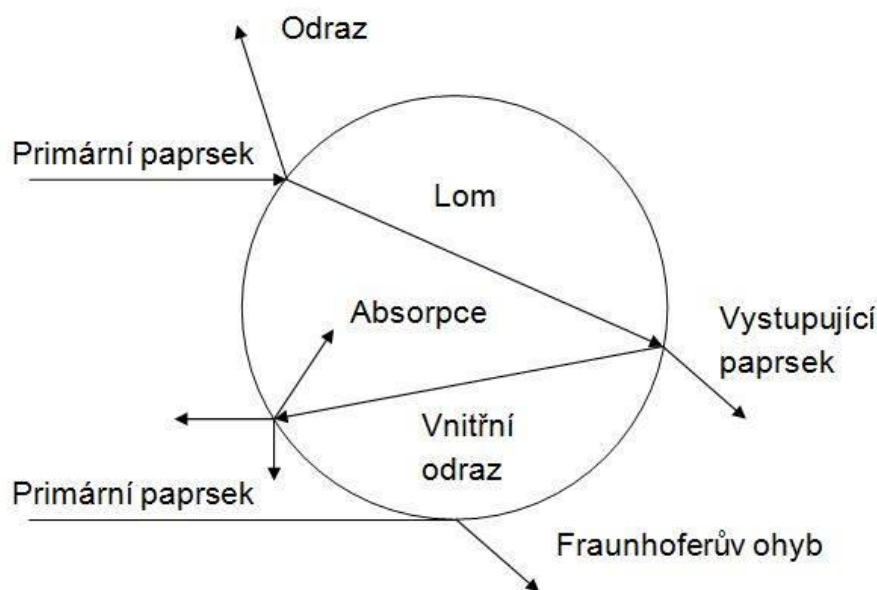
Dále se používá hodnota  $d_{10}$ , což znamená, že 10 % částic ve vzorku má menší velikost částic než uváděná hodnota [ $\mu\text{m}$ ], hodnota  $d_{50}$  vyjadřuje střední velikost částic [ $\mu\text{m}$ ] a vyhodnocuje se v poloviční vzdálenosti mezi horní a dolní vodorovnou větví distribuční křivky a hodnota  $d_{90}$  znamená, že 90 % částic ve vzorku má menší velikost částic než uváděná hodnota [ $\mu\text{m}$ ].

Technický vývoj 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 [2-3].



Obr. 8 Grafické zobrazení integrální křivky velikosti částic [37]

Podle vztahu mezi velikostí částic  $d$  a vlnovou délkou použitého laserového záření je velikost částic vyhodnocována pomocí Fraunhoferovy aproximace (platí, že pro  $d > \lambda$ , obvykle pro částice s velikostí vyšší než  $1 \mu\text{m}$ ), podle Mieho teorie (pro  $d \sim \lambda$ , obvykle pro velikosti od  $0,1$  do  $1 \mu\text{m}$ ) nebo teorie dynamického rozptylu světla (pro  $d < \lambda$ , obvykle pro velikost od  $5 \text{ nm}$  do  $5 \mu\text{m}$ ). Modifikace Mieho teorie, tzv. rozšířená Mieho teorie, dnes umožňuje měřit částice až do průměru  $3000 \mu\text{m}$ . Na obr. 9 je zobrazen rozptyl a ohyb světla na kulové částici [2-3].



Obr. 9 Rozptyl a ohyb světla na kulové částici

Pokud dopadne světlo na kulovou částici, částečně se absorbuje a částečně se různými mechanismy rozptýlí do prostoru kolem částice. Intenzita rozptýleného světla do prostoru je do značné míry 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. V případě, kdy 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 poměrně složitým matematickým způsobem zpětně odvodit jak počty, tak průměry částic. Tento způsob rozptylu je proto využíván ke stanovení distribuce velikosti částic pigmentů. Nutností je znalost indexu lomu materiálu i kapaliny, absorpčního indexu materiálu a přístroj musí být vybaven příslušnými detektory pro snímání rozptýleného světla [2-3].

## 1.6 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je rychlá analytická technika používaná především pro identifikaci fází krystalického materiálu a také může poskytnout informace o rozměrech elementární buňky. Tato metoda je dnes běžně používána pro studium krystalové struktury a atomové vzdálenosti [38].

Rentgenová difrakce je založena na konstruktivní interferenci monochromatického rentgenového záření a krystalického vzorku. Rentgenové záření je vytvářeno pomocí katodové trubice, dále jde přes filtr, kde vzniká monochromatické záření, které je

usměřováno pomocí kolimátoru na vzorek. Interakce dopadajících paprsků se vzorkem produkuje konstruktivní interference (tedy difraktovaný paprsek), pokud jsou splněny podmínky Braggova zákona. Tento zákon se vztahuje na vlnovou délku elektromagnetického záření na difrakčním úhlu a vzdálenosti mřížky v krystalickém vzorku. Tyto difrakční rentgenové paprsky jsou po té detekovány a zpracovávány. Skenováním vzorku prostřednictvím rozsahu úhlu  $2\theta$ , by mělo být dosaženo všech možných směrů difrakční mřížky v důsledku náhodné orientace práškového materiálu [38].

Pokud dva rovnoběžné paprsky dopadající na soubor krystalových rovin pod úhlem  $\theta$  a odražené pod stejným úhlem budou spolu interferovat a k zesílení intenzit dojde v tom případě, že dráhový rozdíl bude roven celistvému násobku vlnové délky rentgenového záření.

Pod podmínkou zesílení intenzity difraktovaného paprsku musí platit Braggova rovnice:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka použitého záření,  $n$  je celé číslo vyjadřující řád difrakce a  $d_{hkl}$  je mezivzrostná vzdálenost (nejkratší vzdálenost mezi dvěma sousedními rovinami).

Analyzované vzorky jsou nejčastěji ve formě prášků, může to být i kompaktní polykrystalický materiál (např.: drát, plech, keramika, atd.), proto dochází velmi často k označování metody jako prášková difrakce [34].

Tato metoda se nejčastěji používá pro identifikaci neznámých krystalických materiálů (například minerální látky, anorganické sloučeniny). Stanovení neznámých těles je rozhodující ke studiu v geologii, pro studium životního prostředí, materiálových věd, techniky i biologie.

Další aplikace zahrnují:

- Charakterizace krystalických materiálů
- Identifikace jemnozrnných minerálních látek, jako jsou jíly a smíšené vrstvy jílu, které je obtížné určit opticky
- Stanovení rozměrů elementární buňky
- Měření čistoty vzorku [38]

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použité chemikálie a zařízení

#### 2.1.1 Použité chemikálie

##### A) Základní suroviny

Uhličitan strontnatý	$\text{SrCO}_3$ (96%,99%)	ML Chemica, ČR
Titaničitan strontnatý	$\text{SrTiO}_3$ (99+%)	Alfa Aesar, USA
Oxid titaničitý	$\text{TiO}_2$ (AV01)	Precheza, a.s., ČR
Oxid terbia	$\text{Tb}_4\text{O}_7$	India RareEarth Ltd., IND
Oxid praseodymu	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	India RareEarth Ltd., IND
Chlorid draselný	KCl	Lachema, a.s., ČR
Síran sodný	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (99,9%)	Lachema, a.s., ČR
Kyselina boritá	$\text{H}_3\text{BO}_3$ (99,5%)	Lachema, a.s., ČR
Hexafluorokřemičitan sodný	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	Lachema, a.s., ČR
Difosforečnantetrasodný	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Fosfa, a.s., ČR
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Univerzita Pardubice

##### B) Pojiva

Akrylátový disperzní lak	Balakom, a.s., ČR
--------------------------	-------------------

#### 2.1.2 Použitá zařízení

Laboratorní váhy KERN EG 420	KERN & Sohn, GmbH, SRN
Hmoždířový mlýn Pulverisette2	Fritsch, SRN
Planetový mlýn Pulverisette 5	Fritsch, SRN
Laboratorní sušárna Memmert CNB 400	Fisher Scientific, spol. s.r.o., ČR
Elektrická laboratorní pec	Clasic CZ, s.r.o., ČR
Spektrofotometr ColourQuest XE	HunterLab, USA
Granulometr Master Sizer 2000/MU	Malvern Instruments Ltd., VB
Difraktometr Miniflex 600	Rigaku, Japonsko
Difraktometr D8 Advance	Bruker AXS, VB
Mlecí tělesa achátová Ø 1 cm	Fritsch, SRN
Termostat s chlazením F34-HE	Julabo GmbH, Německo
Mlecí tělesa SiLibeads Ø 1-1,2 mm	Sigmund Lindner, GmbH, SRN
Birdův aplikátor (100 µm)	



Lesklý bílý neabsorbující papír

Běžné laboratorní vybavení

## **2.2 Syntéza pigmentů**

### **2.2.1 Syntéza pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ klasickou keramickou metodou**

Vzorky perovskitových pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6$  a  $0,8$ , byly připraveny klasickou keramickou metodou. Jako výchozí suroviny byly použity uhličitan strontnatý, oxid titaničitý a oxid terbia. Pro tyto látky byla vypočtena stechiometrická množství jednotlivých reakčních komponent tak, aby celkové množství reakční směsi činilo 10 g. Výchozí suroviny byly naváženy na analytických vahách s přesností na dvě desetinná místa a po té přemístěny k homogenizaci do hmoždířového mlýnu na 10 minut. Dalším krokem byla mechanoaktivace v planetovém mlýnu po dobu 5 hodin při otáčkách 200 ot/min za mokra s ethanolem. Jako mlecí tělesa byly použity achátové kuličky o průměru 1 cm a poměr plnění byl 20:1. Po mechanoaktivaci byly vzorky převedeny do odpařovacích misek a ponechány v sušárně. Dobře vysušené vzorky byly homogenizovány ve třecí misce pomocí tloučku a převedeny do kalcinačních kelímků.

Vzorky perovskitových pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6$  a  $0,8$ , byly rovněž připraveny klasickou keramickou metodou. Jako výchozí suroviny byly použity uhličitan strontnatý, oxid titaničitý a oxid praseodymu. Opět byla vypočtena stechiometrická množství jednotlivých reakčních komponent tak, aby celkové množství reakční směsi činilo 10 g. Při přípravě těchto pigmentů byl zachován stejný postup, jako je uveden u přípravy perovskitových pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  v předchozím odstavci.

### **2.2.2 Syntéza pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ klasickou keramickou metodou s přidavkem mineralizátorů**

Pro přípravu vzorků s mineralizátory bylo vybráno složení  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2$  a  $0,4$ . Jako mineralizátory byly použity KCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Pro výchozí suroviny byla opět vypočítána stechiometrická množství jednotlivých reakčních komponent tak, aby celkové množství směsi činilo 10 g. Mineralizátory byly přidávány k jednotlivým směsím v množství 5 hm.%. Výchozí suroviny byly naváženy na analytických vahách s přesností na dvě desetinná místa a po té přemístěny k homogenizaci do hmoždířového mlýnu na 10 minut. V dalším kroku byly mechanoaktivace ve Fritschově planetovém mlýnu po dobu 5 hodin při

otáčkách 200 ot/min za mokra s ethanolem. Jako mlecí tělesa byly použity achátové kuličky o průměru 1 cm a poměr plnění byl 20:1. Po mechanoaktivaci byly vzorky převedeny do odpařovacích misek a ponechány v sušárně. Dobře vysušené vzorky byly homogenizovány ve třecí misce pomocí tloučku a převedeny do kalcinačních kelímků.

### 2.2.3 Kalcinace reakčních směsí

Kalcinace reakčních směsí je nedílnou součástí výroby pigmentů. Při tomto procesu totiž dochází vlivem vysokých teplot k přeměně výchozích reakčních směsí na produkt reakce. Jedná se o velice energeticky náročný proces vzhledem k tomu, že je potřeba dosáhnout velmi vysokých teplot.

Kalcinace pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  a  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  byla prováděna dvoustupňově. Vzorky v připravených kalcinačních kelímcích, byly přemístěny do elektrické laboratorní pece a první výpal byl prováděn na 1000 °C po dobu zádrže 3 hodiny s rychlostí náběhu 10 °C/min. Po prvním výpalu byly všechny vzorky důkladně homogenizovány pomocí třecí misky s tloučkem a následně opět přemístěny do kalcinačních kelímků. Jednotlivé reakční směsi byly rozděleny na tři části a následně byl proveden druhý výpal. První část byla kalcinována na 1100 °C, druhá část vzorku na 1200 °C a poslední část byla kalcinována na 1300 °C. Ve všech třech případech byla doba zádrže nastavena na 3 hodiny s rychlostí náběhu 10 °C/min. Po druhé kalcinaci byly všechny vzorky opět homogenizovány ve třecí misce pomocí tloučku a připraveny pro další zpracování.

Kalcinace vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  s mineralizátory byla prováděna rovněž dvoustupňově. Nejprve na 1000 °C po dobu zádrže 3 hodiny s rychlostí náběhu 10 °C/min a poté na teplotu 1100 °C nebo 1200 °C za stejných podmínek. Po kalcinaci byly vzorky opět homogenizovány ve třecí misce pomocí tloučku a následně byly převedeny do Erlenmeyerových baněk a ve 250 ml destilované vody byly zahřívány k varu a za horka filtrovány přes Büchnerovu nálevku. Vzniklý filtrační koláč byl promýván 2x 250 ml horké vody. Po promytí byly vzorky přemístěny do sušárny a vysušené vzorky byly opět homogenizovány ve třecí misce pomocí tloučku.

### 2.2.4 Úprava granulometrie

Všechny připravované pigmenty byly podrobeny mletí, a to z důvodu úpravy distribuce velikosti částic. Mokrý mletí bylo prováděno v planetovém mlýnu po dobu 10 minut při otáčkách 250 ot/min v prostředí ethanolu a zirkonových mlecích tělísek o průměru 1-1,2 mm. Poměr plnění byl 20:1. Po mletí byly vzorky převedeny do

odpařovacích misek a ponechány v sušárně. Dobře vysušené vzorky byly homogenizovány ve třecí misce pomocí tloučku a připraveny pro měření pigmentově-aplikačních vlastností.

### 2.3 Aplikace pigmentů do organického pojiva

Pro posouzení barevných vlastností a krycí schopnosti pigmentů se používá tzv. stahovací zkouška. Tato metoda používá jednoduché nástroje a poskytuje dostačující informace o barevnosti pigmentů [4].

Nátěry byly zhotoveny následujícím způsobem: na vahách byl navážen cca 1 g pigmentu, který byl roztírán v achátové třecí misce pomocí tloučku. Po důkladném rozetření pigmentu bylo přidáváno organické pojivo v takové míře, aby vznikla pasta schopná tečení. Po té byla pasta nanesena pomocí špachtle na šířku neabsorbujícího bílého papíru v podobě asi 0,5 cm širokého pásu. Pomocí Birdova aplikátoru o šířce štěrbin 100  $\mu\text{m}$ , byl tažením vytvořen celistvý nátěr. Takto připravené nátěry byly ponechány cca 2 hodiny na vzduchu pozvolna usychat a po té byly změřeny barevné souřadnice  $L^*a^*b^*$  pomocí přístroje ColourQuest XE.

### 2.4 Měření barevnosti pigmentů aplikovaných do organického pojiva a v práškovitém stavu

Měření barevnosti pigmentů aplikovaných do organického pojiva a v práškovém stavu v kyvetě s optickou délkou 1 cm, bylo prováděno spektrofotometrem ColourQuest XE [2]. Tento přístroj má k dispozici celkem čtyři druhy kolorimetrických prostorů, a to XYZ, xyz, Hunter Lab a CIE  $L^*a^*b^*$ , přičemž pro měření byl zvolen barevný prostor CIE  $L^*a^*b^*$ . Geometrie měření byla  $d/8^\circ$ , což znamená, že měřený vzorek byl osvětlován difúzně a pozorován pod úhlem nepřesahující  $8^\circ$  od kolmice. Jako smluvního bílého světla bylo využíváno mezinárodně doporučené normalizované denní světlo pod označením D65. Tento přístroj má k dispozici hodnoty pro  $2^\circ$  normálního pozorovatele a  $10^\circ$  doplňkového pozorovatele, který byl pro toto měření využíván.

Před vlastním měřením byl přístroj ColourQuest XE kalibrován. Pro kalibraci byly použity dva standardy: bílý standard s cejchovanými hodnotami trichromatických souřadnic X, Y, Z ( $X = 80,21$ ;  $Y = 85,07$ ;  $Z = 89,63$ ) a černé těleso, tzv. světelná past. Detailní popis kalibrace přístroje je uveden v příručce dodávané výrobcem [4].

## 2.5 Měření velikosti částic připravených pigmentů

K měření velikosti částic, resp. distribuce velikosti částic, je na katedře anorganické technologie k dispozici přístroj Mastersizer 2000 MU (Malvern Instruments Ltd., Velká Británie). Tento přístroj využívá rozptylu dopadajícího světla na částicích a umožňuje vyhodnotit měřený signál buď na základě Mieho rozptylu nebo Fraunhoferovy aproximace.

Velikost částic byla vyhodnocována pomocí tzv. červeného světla (He-Ne laser,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) a tzv. modrého světla (laserová dioda,  $\lambda = 466 \text{ nm}$ ).

Pro vlastní měření bylo 0,1 g vzorku disperováno ve 40 ml difosforečnanu sodného o koncentraci  $0,15 \text{ g.l}^{-1}$  pomocí ultrazvukového generátoru po dobu 2 minut. Následovalo převedení připravené disperze do kádinky obsahující 800 ml destilované vody a 4,8 ml difosforečnanu sodného o koncentraci  $3 \text{ g.l}^{-1}$ . Vhodná koncentrace vzorku v dispergační kapalině byla přístrojem vyhodnocena automaticky. Vlastní měření probíhalo v měřící cele, ve třech cyklech. Při každém cyklu byly snímány na detektorech difraktované paprsky po dobu 12s a následně byl signál vyhodnocen na základě Mieho teorie [3].

## 2.6 Měření rentgenové difrakční analýzy připravených pigmentů

Rentgenová difrakční analýza byla prováděna na dvou přístrojích. Vzorky  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  byly měřeny difraktometrem D8 Advance se scintilačním detektorem doc. Ing. Ludvíkem Benešem, CSc. na katedře obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko- technologické, Univerzity Pardubice. Tento difraktometr využívá rentgenového záření mědi s vlnovou délkou  $K_{\alpha 1} = 0,15418 \text{ nm}$  pro úhly  $2\Theta < 35^\circ$ , pro  $2\Theta > 35^\circ$   $K_{\alpha 2} = 0,15405 \text{ nm}$ . Poloměr goniometru je 17 cm a byl použit sekundární monochromátor. Rozsah měření byl nastaven na  $10- 80^\circ 2\Theta$  při nulovém pohybu vzorku. Jako vnější standard byl použit polykrystalický křemen [34].

Všechny ostatní vzorky byly měřeny difraktometrem Miniflex 600 na Katedře anorganické technologie Fakulty chemicko- technologické, Univerzity Pardubice. Tento difraktometr používá detektor 1 D z křemíkového pásu D/tex Ultra a poloměr goniometru je 15 cm. Přístroj využívá rentgenového záření mědi (CuK $\beta$  filtr) a rozsah měření byl nastaven na  $20- 80^\circ 2\Theta$ , při rychlosti snímání  $5^\circ/\text{min}$ . Vyhodnocování difraktogramů bylo provedeno pomocí programu PDXL Basic software.

## 2.7 Stanovení vodorozpustných látek

Podstatou této metody je extrakce anorganických pigmentů horkou vodou a stanovení obsahu vodorozpustných látek v extraktu gravimetrickou analýzou. Příliš vysoký obsah těchto látek může způsobovat obtíže při dispergaci pigmentu do pojiva a má rovněž má vliv na stabilitu nátěrové hmoty během skladování [3].

Vodorozpustné látky byly zjišťovány u vybraných vzorků typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2, 0,4, 0,6$  a  $0,8$ . Navážka připravených pigmentů byla cca 10 g směsi, tato navážka byla smáčena ve 200 ml destilované vody a povařena 5- 10 minut za stálého míchání. Suspenze byla po povaření přelita do 250 ml odměrné baňky a doplněna po rysku. Obsah baňky byl promíchána zfiltrován. Ze vzniklého filtrátu bylo do předem vysušené a zvážené odpařovací misky odpipetováno 100 ml roztoku. Obsah misky byl následně odpařen do sucha a vyžihán nad kahanem. Takto připravená odpařovací miska byla vložena na 2 hodiny do sušárny a následně přemístěna do exikátoru a na závěr znovu zvážena na analytických vahách. Obsah vodorozpustných látek byl v každém pigmentu změřen 2 krát.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

V této části diplomové práce jsou hodnoceny vlastnosti připravených pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  a  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  připravených klasickou keramickou metodou rovněž také vzorky  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  připravené v prostředí mineralizátorů.

U vybraných vzorků byla popsána fázová analýza a byl zkoumán vliv obsahu terbia a praseodymu na teplotu kalcinace a také vliv mineralizátorů na fázové složení. Dále byla u vybraných pigmentů hodnocena velikost částic, jejich hodnoty jsou uvedeny v příslušných tabulkách. Barevné vlastnosti byly hodnoceny pomocí barevných souřadnic  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  a pomocí hodnot sytosti  $S$ , barevného odstínu  $H^\circ$  a celkové barevné difference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$ , které jsou uvedeny v příslušných tabulkách. Pro lepší přehlednost barevných souřadnic byly vytvořeny  $a^*$   $b^*$  diagramy. Jako poslední byly posuzovány výsledky stanovení vodorozpustných látek pro pigmenty typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ . V neposlední řadě byl zkoumán vliv čistoty výchozí suroviny na kvalitu připravených pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  a  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ .

#### 3.1 Pigmenty typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$

##### 3.1.1 Výsledky fázové analýzy pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$

###### 3.1.1.1 Vliv teploty kalcinace na fázové složení pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$

Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo u pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2, 0,4, 0,6$  a  $0,8$  zjišťováno fázové složení jednotlivých vzorků, při teplotách kalcinace 1100, 1200 a 1300 °C. Pro posouzení vlivu podmínek kalcinace na změnu fázového složení byl vybrán vzorek  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ , na kterém je tato změna nejvíce patrná.

V tab. 3 jsou uvedeny jednotlivé kalcinační teploty a k tomu odpovídající fázové složení vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ . Je patrné, že se zvyšující se teplotou se snižuje počet obsažených fází ve vzorku.

Tab. 3 Vliv teploty kalcinace na fázové složení vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$

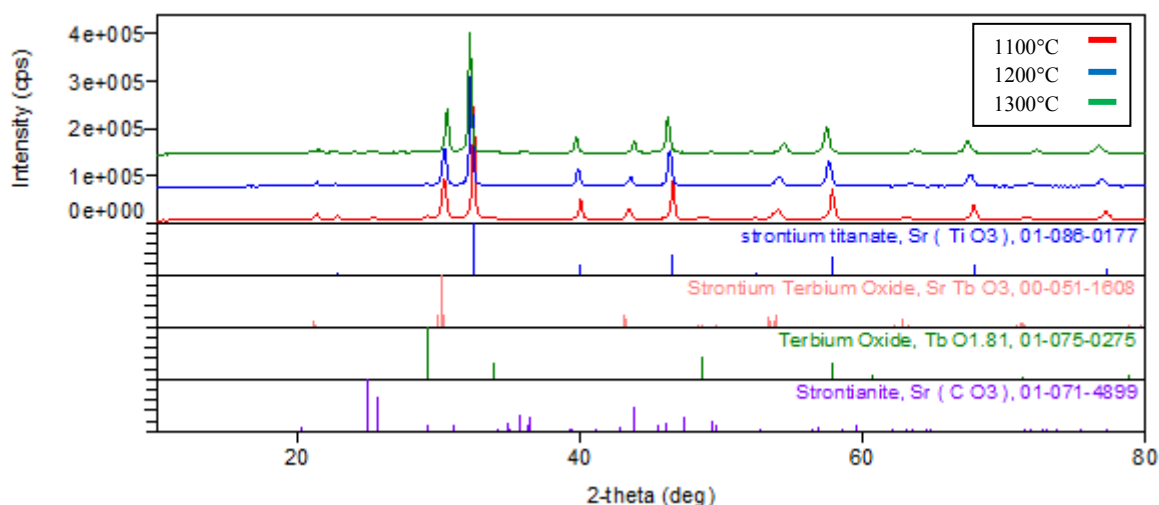
Teplota kalcinace	1100 °C	1200 °C	1300 °C
Složení	$\text{SrTiO}_3$	$\text{SrTiO}_3$	$\text{SrTiO}_3$
	$\text{SrTbO}_3$	$\text{SrTbO}_3$	$\text{SrTbO}_3$
	$\text{TbO}_{1,81}$	$\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$	-
	$\text{SrCO}_3$	-	-

Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připraveného při různých teplotách kalcinace jsou zobrazeny na obr. 10. Jak již bylo uvedeno výše, tento vzorek při nejnižší teplotě kalcinace vykazuje čtyřfázové složení. Modře označené píky znázorňují  $\text{SrTiO}_3$  který má kubickou krystalovou strukturu. Jedná se o nejdominantnější zastoupenou fázi v tomto vzorku, s nejvyššími hodnotami intenzit. Druhou nejvíce zastoupenou fází je  $\text{SrTbO}_3$  s orthorombickou krystalovou strukturou (růžové píky). Zeleně zbarvené píky potom představují přítomnost  $\text{TbO}_{1,81}$ , který je kubický a jako poslední fáze byla stanovena přítomnost orthorombického  $\text{SrCO}_3$ .

Při teplotě kalcinace 1200 °C byly identifikovány rentgenovou difrakční analýzou tři přítomné fáze a to  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrTbO}_3$  a  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ . Z difraktogramu vzorku připraveného kalcinací na 1200 °C lze vidět úplné vymizení některých píků, či jejich zmenšení oproti difraktogramu vzorku získaného při teplotě kalcinace 1100 °C. Což značí zániknutí fáze  $\text{SrCO}_3$  a tedy úplné zabudování iontů  $\text{Sr}^{2+}$  do perovskitové struktury. Fáze  $\text{SrTiO}_3$  má opět kubickou strukturu a zůstává zachována i stejná krystalová struktura pro  $\text{SrTbO}_3$ , tedy orthorombická. Při vyšší kalcinační teplotě byl ve vzorku detekován triklinický směsný oxid terbia  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ .

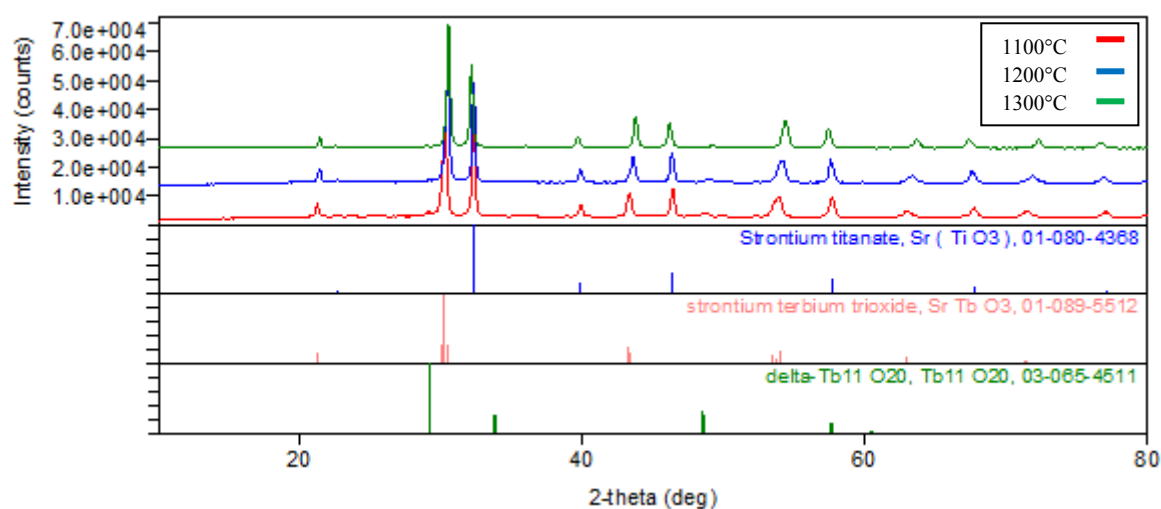
Zelené linie na difraktogramu na obr. 10 odpovídající vzorku připraveného při teplotě kalcinace 1300 °C ukazují nejlepší dosažené výsledky z hlediska fázové struktury. Podařilo se připravit vzorek, který obsahuje dvě fáze. V tomto případě se jedná o kubický  $\text{SrTiO}_3$ , který je v tomto vzorku majoritní fází. Druhou fází je orthorombický  $\text{SrTbO}_3$ .

Snížující se počet fází se zvyšující se teplotou kalcinace dokazuje, že při zvyšování teplot dochází k mnohem lepšímu proreagování výchozích surovin, avšak ani při nejvyšší teplotě výpalu nedošlo ke vzniku jednofázového pevného roztoku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ .



Obr. 10 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  získané kalcinací na 1100, 1200 a 1300 °C

Obr. 11 vyobrazuje difraktogramy pigmentu  $\text{SrTi}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_3$  při různých teplotách kalcinace. Rentgenovou difrakční analýzou byla identifikována pro složení vzorku  $x = 0,4$  přítomnost tří fází při kalcinačních teplotách 1100 a 1200 °C. Nejvyšší intenzitu má v tomto případě orthorombický  $\text{SrTbO}_3$ , jehož intenzita se oproti vzorku s obsahem terbia  $x = 0,2$  mírně navyšuje. Druhou nejvíce zastoupenou fází je kubický  $\text{SrTiO}_3$ , u kterého dochází oproti složení  $x = 0,2$  k výraznému snižování intenzity. Navyšování intenzit u  $\text{SrTbO}_3$  a naopak snižování u  $\text{SrTiO}_3$  je způsobeno narůstajícím obsahem iontů terbia ve vzorku, které vytvářejí spolu s ionty  $\text{Sr}^{2+}$  samostatnou perovskitovou fází. Třetí identifikovanou fází je delta- $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ , který má triklinickou krystalovou soustavu. Teplota kalcinace 1300 °C vedla opět k dvoufázovému složení, a to směsi orthorombického  $\text{SrTbO}_3$  a kubického  $\text{SrTiO}_3$ .



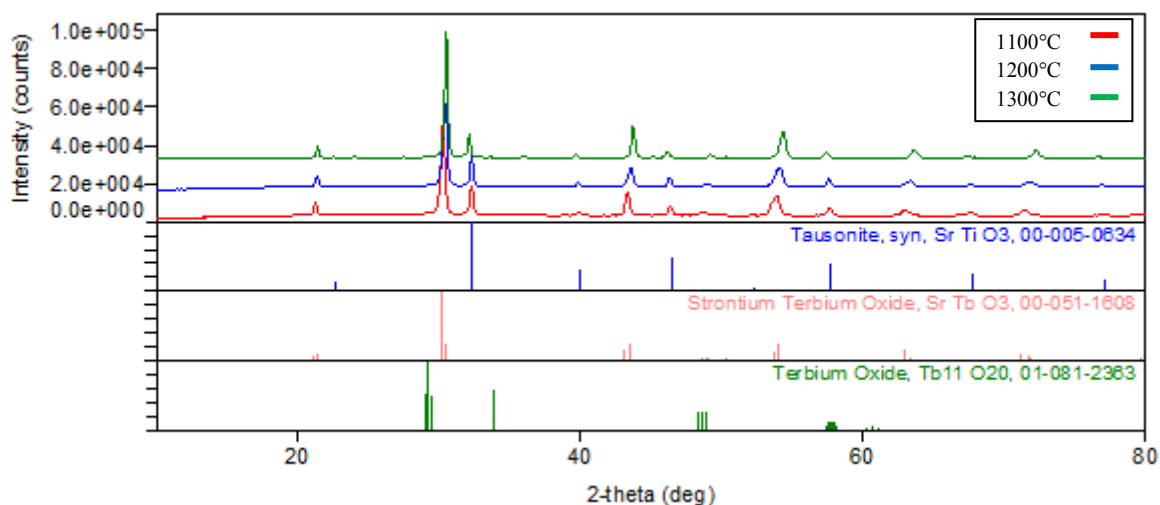
Obr. 11 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_3$  získané kalcinací na 1100, 1200 a 1300 °C

Vliv teploty kalcinace na fázové složení vzorku  $\text{SrTi}_{0,4}\text{Tb}_{0,6}\text{O}_3$  jsou prezentovány na difraktogramech obr. 12. Identifikace jednotlivých fází opět prokázala třífázové složení pro teploty kalcinace 1100 a 1200 °C. V tomto případě se jedná o zřetelně majoritní fází  $\text{SrTbO}_3$ , který má opět orthorombickou krystalovou strukturu. Druhou nejvíce zastoupenou fází je kubický  $\text{SrTiO}_3$ , poslední určenou a nejméně zastoupenou fází je triklinický  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ .

Při zvyšující se teplotě výpalu se zároveň zvyšuje i intenzita všech píků charakterizujících fází  $\text{SrTbO}_3$ . Se zvyšující se teplotou kalcinace můžeme u jednotlivých difraktogramů registrovat určité změny např. v poloze píků a zároveň tvarové změny, při kterých dochází ke zvyšování intenzity a snižování šířky píků. Změna šířky a polohy jednotlivých píků může být způsobena např. změnou mřížkových parametrů, ale také rozdílnou velikostí pigmentových částic. Zvyšování intenzity píků znamená zvyšování krystalinity nebo množství přítomné fáze  $\text{SrTbO}_3$ .

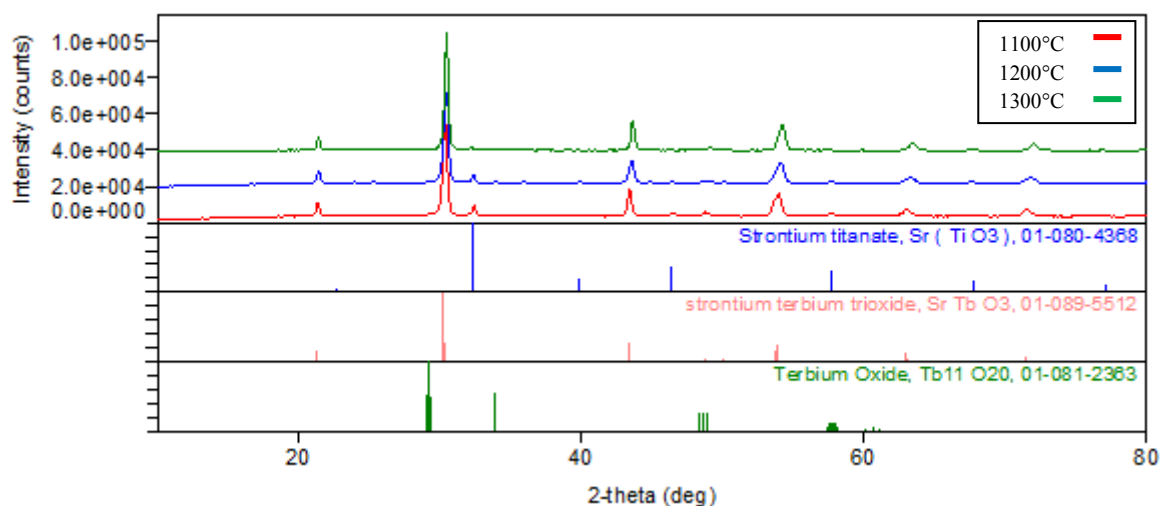


Při teplotě kalcinace 1300 °C vzorku  $\text{SrTi}_{0,4}\text{Tb}_{0,6}\text{O}_3$  bylo zjištěno rovněž dvoufázové složení, kdy nejvyšší intenzitu má orthorombický  $\text{SrTbO}_3$  a druhou fází je opět kubický  $\text{SrTiO}_3$ .



Obr. 12 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,4}\text{Tb}_{0,6}\text{O}_3$  získané kalcinací na 1100, 1200 a 1300 °C

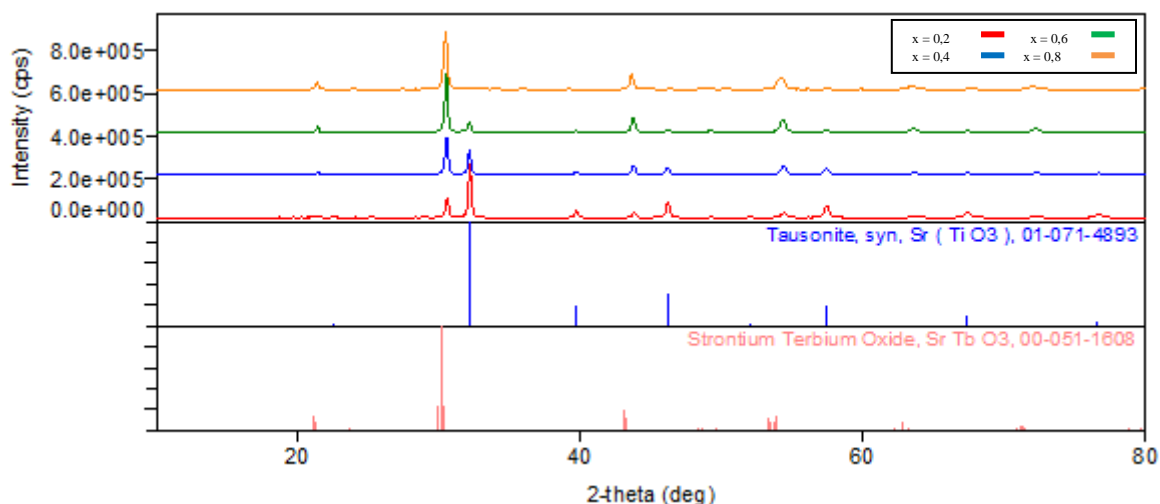
Posledním popisovaným vzorkem je  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{O}_3$  obsahující nejvyšší množství vnesených iontů terbia do perovskitové mřížky  $\text{SrTiO}_3$ . Na obr. 13 jsou zobrazeny jeho difraktogramy při různých teplotách kalcinace. Pro teploty kalcinace 1100 a 1200 °C byly opět nalezeny tři fáze  $\text{SrTbO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  a  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ . Nejvyšší intenzity ze všech čtyř měřených vzorků dosahuje  $\text{SrTbO}_3$  a to díky nejvyššímu obsahu terbia. Pro teplotu kalcinace 1100 °C byla identifikována krystalová struktura  $\text{SrTbO}_3$  jako orthorombická a pro teplotu kalcinace 1200 °C byla pro tuto fázi určena tetragonální krystalová struktura. Krystalová struktura fáze  $\text{SrTiO}_3$  s druhou nejvyšší intenzitou zůstává stále stejná, tedy kubická a třetí nejméně zastoupenou fází je triklinický  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ . Při zvyšující se teplotě kalcinace je viditelná změna, která se týká stále se snižující intenzity všech píků kubického  $\text{SrTiO}_3$ , což je opět způsobeno zvýšením množství iontů terbia ve vzorku.



Obr. 13 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{O}_3$  získané kalcinací na 1100, 1200 a 1300 °C

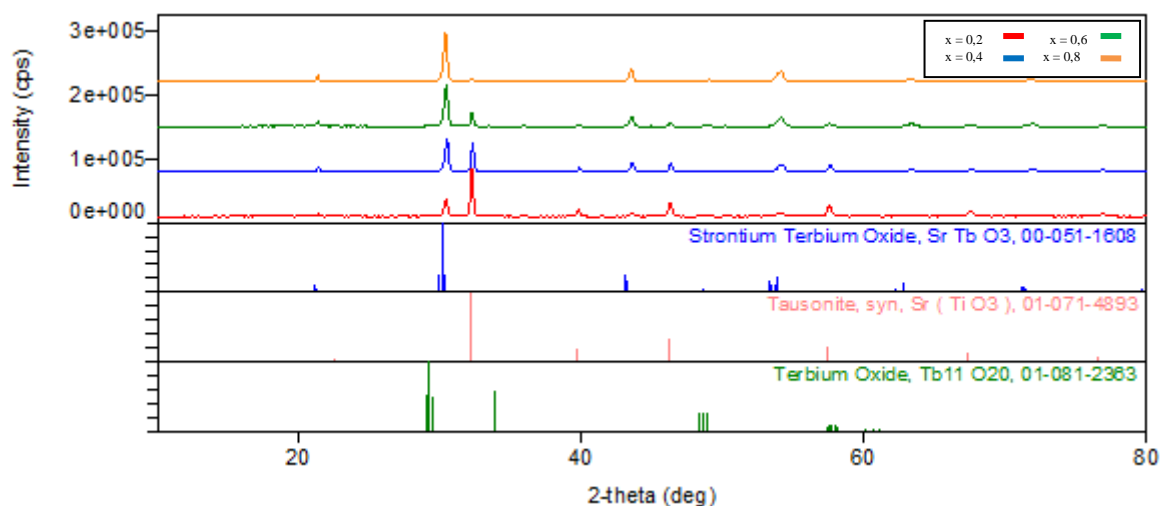
Vliv rostoucího obsahu terbia na fázovou analýzu vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2, 0,4, 0,6$  a  $0,8$ , připravených kalcinací při teplotě 1300 °C jsou prezentovány difraktogramy na obr. 14. Na těchto uvedených difraktogramech je dobře vidět, jak se snižují intenzity píků patřící kubickému  $\text{SrTiO}_3$  se zvyšujícím se obsahem iontů terbia. A naopak nárůst intenzit píků v podobě orthorombického  $\text{SrTbO}_3$ . Tato skutečnost je způsobena rostoucí mírou substituovaných iontů  $\text{Ti}^{4+}$  ionty  $\text{Tb}^{4+}$  a tedy zvyšujícím se množstvím iontů terbia v jednotlivých vzorcích.

Na počátku, kdy je složení vzorku  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$   $x = 0,2$  převažují intenzity píků fáze  $\text{SrTiO}_3$ , pro složení  $x = 0,4$  se intenzity píků obou fází  $\text{SrTiO}_3$  a  $\text{SrTbO}_3$  dorovnávají a již mírně převažuje  $\text{SrTbO}_3$ . U složení  $x = 0,6$  nastává zřetelná změna, kdy se hodně výrazně snižuje intenzita  $\text{SrTiO}_3$  oproti předchozím dvěma složením ( $x = 0,2$  a  $0,4$ ) a markantně se zvyšuje intenzita píků  $\text{SrTbO}_3$ . U vzorku s nejvyšším obsahem terbia k žádným velkým změnám intenzit jednotlivých fází nedochází. Ačkoliv klesá intenzita píků  $\text{SrTiO}_3$ , nejedná se o nijak výrazné změny, tak jako v předchozím případě. Intenzita píků fáze  $\text{SrTbO}_3$  opět narůstá. Dalo by se říci, že největší změny, týkající se intenzit jednotlivých píků obou fází, byly zaznamenány mezi složením  $x = 0,2- 0,6$ .



Obr. 14 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  získané kalcinací na  $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Při teplotě kalcinace  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  došlo u všech vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2- 0,8$  ke vzniku tří fází. Na difraktogramech připravených vzorků byly detekovány linie odpovídající kubické mřížce  $\text{SrTiO}_3$ , orthorombické mřížce  $\text{SrTbO}_3$  a triklinickému podvojnému oxidu terbia  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ . Na základě těchto výsledků byla ověřena možnost ovlivnění fázové složení vzorků výpalem při téže teplotě, tedy  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , avšak při prodloužené době zádrže. Byl tedy proveden druhý výpal vzorků s dobou zádrže opět 3 hodiny při stejné teplotě a byl pozorován vliv na fázové složení. Na obr. 15 jsou uvedeny příslušné difraktogramy vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2, 0,4, 0,6$  a  $0,8$ . U vzorku s obsahem iontů terbia  $x = 0,2$  nedošlo k žádné zásadní změně ve fázovém složení, byly zjištěny opět tři fáze. Nejvyšší intenzitu mají linie odpovídající fázi perovskitového oxidu  $\text{SrTiO}_3$ , který je kubický, vedle něj byly detekovány linie orthorombického  $\text{SrTbO}_3$  a poslední nejméně zastoupenou fází opět tvoří triklinický  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ . Změna ve fázovém složení nastala u ostatních tří vzorků, tedy pro  $x = 0,4- 0,8$ , kde bylo detekováno dvoufázové složení vzorků. Jedná o stejné fáze jako při teplotě kalcinace na  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{SrTiO}_3$  s kubickou krystalovou strukturou a orthorombický  $\text{SrTbO}_3$ . Lze tedy konstatovat, že u vzorků s vyšším obsahem iontů terbia ( $x = 0,4- 0,8$ ) došlo k určitému progresu ve fázovém složení, ale stále nebyly získány vzorky s jednofázovým složením odpovídající obecnému vzorci  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .



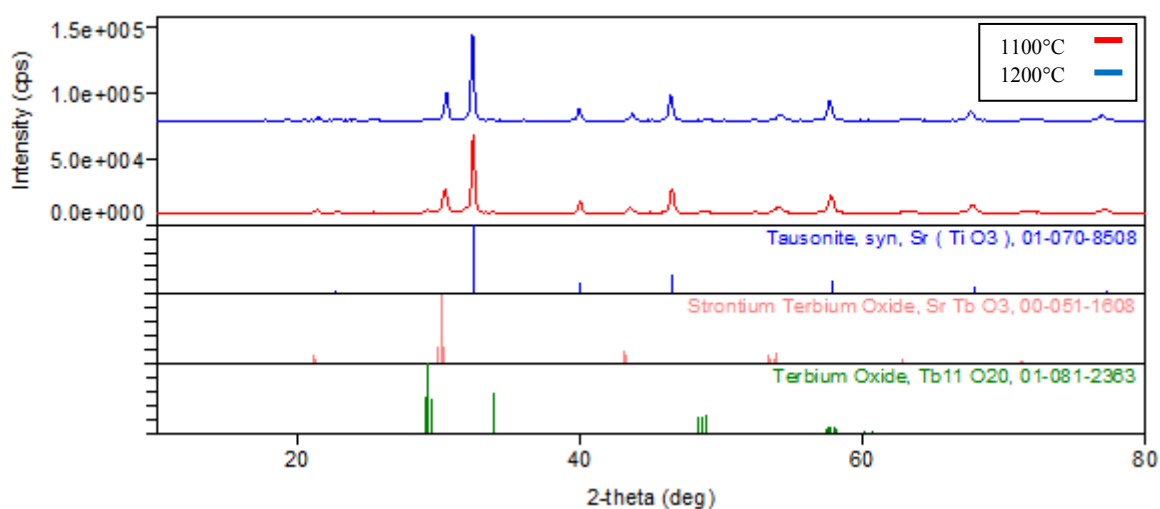
Obr. 15 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  kalcinovaný na teplotu  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  6 hodin

### 3.1.1.2 Vliv mineralizátorů na fázové složení vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$

Vzhledem k tomu, že při teplotách kalcinace  $1100$ ,  $1200$  ani  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  nedošlo ke vzniku požadovaného jednofázového pevného roztoku typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , byl vzorek  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připraven znovu, a to za použití různých druhů mineralizátorů, které by mohly průběh reakce pozitivně ovlivnit. Použitím mineralizátorů by mohlo být docíleno změny vícefázového složení na jednofázové, případně by mohlo dojít ke změně barevnost pigmentů, která bude diskutována v dalších kapitolách. Jako mineralizátory byly použity nížetající sloučeniny  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

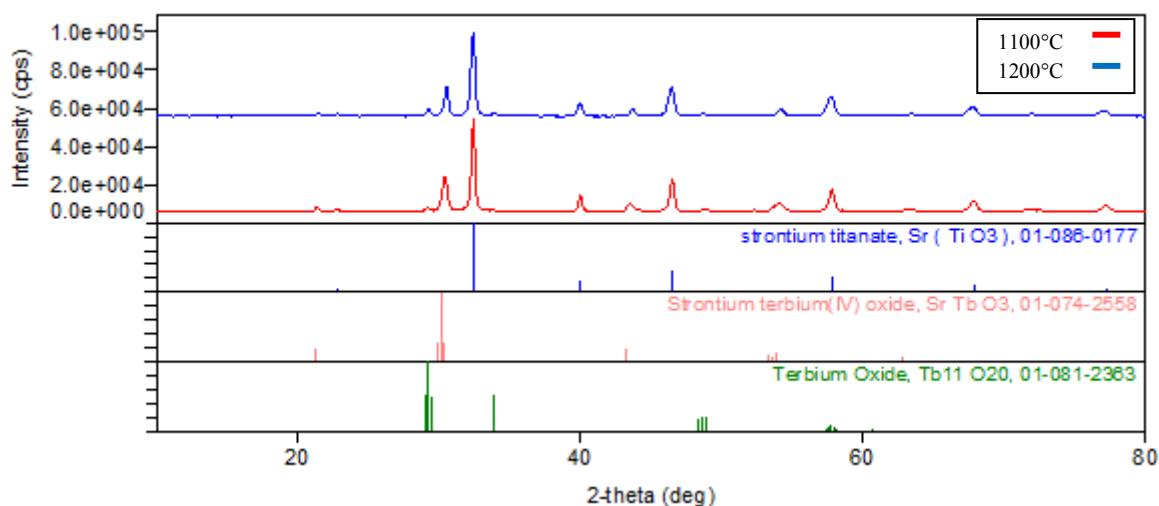
Vzorek  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připravený kalcinací na teploty  $1100$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  v prostředí mineralizátoru  $\text{KCl}$  byl podroben rentgenové difrakční analýze a jeho difraktogramy jsou zobrazeny na obr. 16. Při kalcinační teplotě  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  bylo zjištěno třífázové složení. Modře vyznačené píky patří  $\text{SrTiO}_3$ , který má kubickou krystalovou strukturu. Jedná se o nejvíce zastoupenou fázi, což je patrné s velikostí intenzit jednotlivých píků. Druhou poměrně výrazně zastoupenou fází je orthorombický  $\text{SrTbO}_3$  (růžové píky). V malé míře je zde zastoupen také  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ , který vykazuje triklinickou krystalovou soustavu (zelené píky). Jak je patrné z difraktogramů, při zvyšující se teplotě výpalu se mění fázové složení vzorku. Dochází zaniknutí fáze  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$  a tedy úplné zabudování iontů  $\text{Tb}^{4+}$  do perovskitové struktury. Při teplotě kalcinace  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  s použitím mineralizátoru  $\text{KCl}$  bylo získáno dvoufázové složení. Jedná se o fáze  $\text{SrTiO}_3$  a  $\text{SrTbO}_3$ . Krystalová struktura obou fází zůstává zachována, tedy kubická pro  $\text{SrTiO}_3$  a orthorombická  $\text{SrTbO}_3$ . Lze tedy říci, že použitím mineralizátoru  $\text{KCl}$  došlo k určitému zlepšení ve změně počtu fází a to při teplotě kalcinace  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  v porovnání s fázovým složením stejného vzorku připraveného bez mineralizátorů, který při teplotě výpalu

1200°C obsahuje navíc jednu další fázi. I přes určité zlepšení z hlediska počtu jednotlivých fází se stále nepodařilo připravit jednofázový pevný produkt.



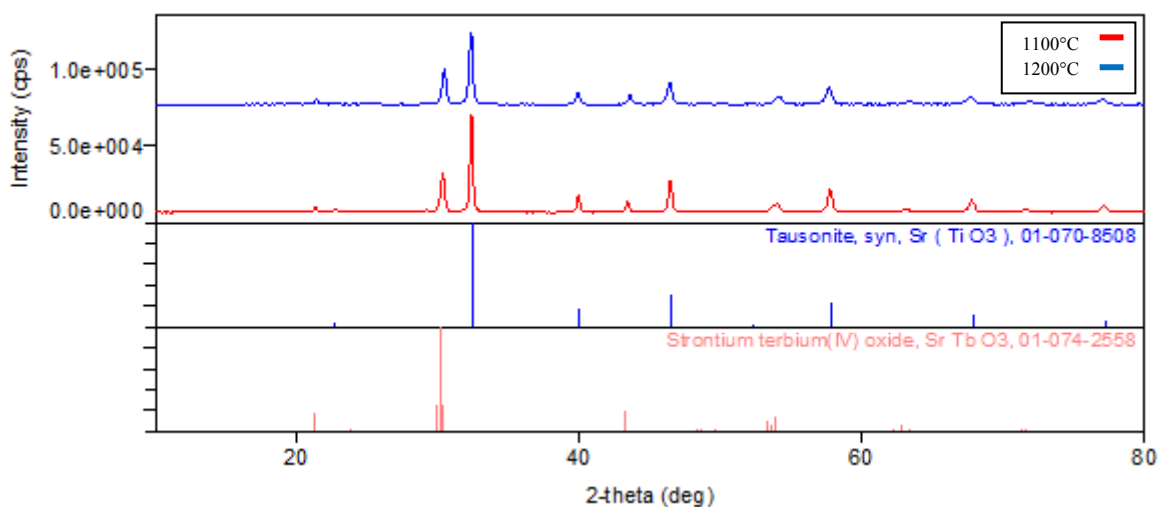
Obr. 16 Difraktogramy vzorku SrTi<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> připraveného s mineralizátorem KCl při různých kalcinačních teplotách

Na obr. 17 jsou uvedeny difraktogramy vzorku SrTi<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> připraveného kalcinací s mineralizátorem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při teplotách 1100 a 1200 °C. V obou vzorcích byly identifikovány rentgenovou difrakční analýzou tři přítomné fáze a to SrTiO<sub>3</sub>, SrTbO<sub>3</sub> a Tb<sub>11</sub>O<sub>20</sub>. Z uvedených difraktogramů je patrné, že majoritní fází je kubický SrTiO<sub>3</sub>. Oproti předchozímu vzorku připraveného s mineralizátorem KCl se intenzita píků kubického SrTiO<sub>3</sub> snižuje, což může být ovlivněno druhem použitého mineralizátoru. Při zvýšení kalcinační teploty na 1200 °C je viditelná snižující se intenzita píků SrTiO<sub>3</sub>, která může být způsobena snižováním množství přítomné fáze. Další detekovanou fází je SrTbO<sub>3</sub>, který má orthorombickou krystalovou strukturu. Krystalová struktura Tb<sub>11</sub>O<sub>20</sub> zůstává stejná, tedy triklinická. Na rozdíl od předchozího vzorku připraveného s mineralizátorem KCl nedochází při zvýšení teploty výpalu na 1200 °C k zániknutí fáze Tb<sub>11</sub>O<sub>20</sub>, ale naopak k mírnému narůstání intenzity jeho píků. To je patrné z modře označeného difraktogramu a může to znamenat zvýšení množství této fáze. Z uvedených informací lze vyvodit závěr, že použití mineralizátoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> není efektivní z hlediska fázové analýzy, neboť při obou kalcinačních teplotách poskytuje třífázové složení vzorku.



Obr. 17 Difraktogram vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připraveného s mineralizátorem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  při různých kalcinačních teplotách

Vzorek  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  byl také připraven výpalem reakční směsi s mineralizátorem  $\text{H}_3\text{BO}_3$  při teplotách 1100 a 1200 °C. Jeho získané difraktogramy jsou prezentovány na obr. 18.

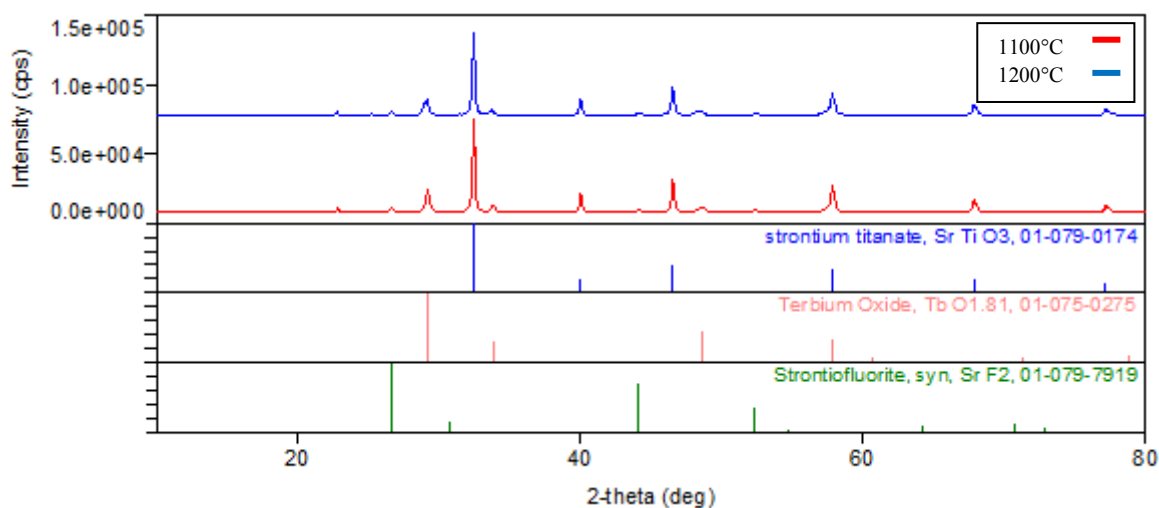


Obr. 18 Difraktogram vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připravený s mineralizátorem  $\text{H}_3\text{BO}_3$  při různých kalcinačních teplotách

Při obou teplotách výpalu bylo získáno dvoufázové složení. Převažující fází je kubický  $\text{SrTiO}_3$  a druhou přítomnou fází je orthorombický  $\text{SrTbO}_3$ . Z difraktogramů je patrné, že zvyšující se teplota výpalu má za následek mírné snížení intenzity píků majoritní fáze  $\text{SrTiO}_3$ , což může znamenat pokles množství obsažené fáze ve vzorku. Mění se rovněž intenzity píků druhé fáze  $\text{SrTbO}_3$ , kdy zase naopak dochází ke zvýšení intenzity jednotlivých píků.

Navyšování intenzity může být způsobeno zvyšováním množství přítomné fáze. Při teplotě kalcinace 1100 °C je výška intenzity píků SrTiO<sub>3</sub> srovnatelná s intenzitou stejné fáze u vzorku připraveného s mineralizátorem KCl. Vzorek SrTi<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> připravený s mineralizátorem H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> však poskytuje lepší výsledky z hlediska fázového složení, protože bylo dosaženo dvoufázového složení a to při obou teplotách kalcinace. Požadovaného jednofázového složení se ale ani při použití tohoto mineralizátoru získat nepodařilo.

Posledním použitým mineralizátorem je Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, který byl rovněž použit při přípravě vzorku SrTi<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> kalcinací na 1100 a 1200 °C. Získané difraktogramy jsou uvedeny na obr. 19. Příprava vzorku s tímto mineralizátorem přinesla změnu ve fázovém složení v porovnání s doposud popsány výsledky. Při teplotě výpalu 1100 i 1200 °C bylo získáno třífázové složení. Nejvíce dominantní fází je kubický SrTiO<sub>3</sub>, který byl identifikován i v předchozích vzorcích. Intenzita jeho píků je při teplotě kalcinace 1100 °C srovnatelná s intenzitou píků vzorku připraveného s mineralizátorem KCl. Při zvýšení teploty kalcinace na 1200 °C je z difraktogramu na obr. 20 viditelný mírný pokles intezit píků SrTiO<sub>3</sub>. Další stanovenou fází je TbO<sub>1,81</sub>, který má rovněž kubickou strukturu. Na difraktogramu byly dále detekovány linie odpovídající SrF<sub>2</sub>, který má také kubickou strukturu. Přítomnost SrF<sub>2</sub> ve vzorku znamená, že nedošlo k úplnému zabudování iontů Sr<sup>2+</sup> do perovskitové struktury, ale k chemické reakci mezi uhličitanem strontnatým a mineralizátorem Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.



Obr. 19 Difraktogram vzorku SrTi<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> připraveného s mineralizátorem Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> při různých kalcinačních teplotách

Vzniklý fluorid strontnatý je ve vodě téměř nerozpustný, a proto nebyl při odstraňování mineralizátoru ze vzorků dekantací horkou destilovanou vodou odstraněn. Jedná se o velmi

stabilní bílou krystalickou látku s vysokou teplotou tavení (1477 °C). Použití mineralizátoru Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> vedlo sice ke změně obsažených fází, ale ne k požadovanému produktu SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.1.2 Hodnocení distribuce velikostí částic pigmentů SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

Všechny připravené pigmenty SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, kde x = 0,2, 0,4, 0,6 a 0,8 kalcinované na teploty 1100, 1200 a 1300 °C byly po provedeném mokřém mletí v planetovém mlýnku hodnoceny z pohledu distribuce velikostí částic. V tabulkách 4, 5 a 6 je uveden vliv rostoucího obsahu terbia ve vzorcích na distribuci velikostí částic při daných teplotách kalcinace.

V tabulce 4 jsou zaznamenány šířky distribucí velikostí pigmentových částic vzorků připravených výpalem při teplotě 1100 °C reprezentované hodnotami d<sub>10</sub> d<sub>50</sub> a d<sub>90</sub>. Naměřené hodnoty d<sub>50</sub> se pohybují v poměrně úzkém rozmezí, a to 0,82- 1,09 μm. Stejně tak hodnoty d<sub>10</sub> v rozmezí 0,37- 0,43 μm se téměř neliší. Nejširší rozptyl mezi naměřenými hodnotami poskytují výsledky d<sub>90</sub> které se pohybují od 1,97 do 9,57 μm. Nejvyšší hodnotu d<sub>90</sub> má potom vzorek s obsahem terbia x = 0,4, který má zároveň nejvyšší hodnotu střední velikosti částic a to 1,09 μm. Vztah mezi jednotlivými hodnotami velikostí částic d<sub>10</sub> d<sub>50</sub> a d<sub>90</sub> a rostoucím obsahem iontů terbia ve vzorcích nenaznačuje žádný trend.

Tab. 4 Vliv rostoucího obsahu terbia na velikost částic pro SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> při teplotě kalcinace 1100 °C

x	d <sub>10</sub> [μm]	d <sub>50</sub> [μm]	d <sub>90</sub> [μm]
0,2	0,37	0,82	1,97
0,4	0,42	1,09	9,57
0,6	0,41	0,95	2,31
0,8	0,43	1,06	3,11

Poměrně vyrovnané výsledky velikostí částic se objevují rovněž u pigmentů kalcinovaných na 1200 °C, jejichž hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5, a to zejména u hodnot d<sub>10</sub> a d<sub>50</sub>. Hodnoty d<sub>10</sub> a d<sub>50</sub> se oproti předchozí teplotě výpalu 1100 °C nijak výrazně neliší, opět se hodnoty d<sub>10</sub> pohybují kolem 0,40 μm a d<sub>50</sub> okolo 1 μm. Interval mezi hodnotami d<sub>90</sub> není tentokrát tolik rozsáhlý a pohybuje se od 2,25 do 5,07 μm. Nejvyšší hodnotu střední velikosti částic má vzorek obsahující x = 0,8 terbia a to 1,06 μm, který má zároveň i nejvyšší hodnotu d<sub>90</sub> 5,07 μm. Rostoucí trend ve zvyšující se šířce distribuce velikostí částic lze vidět v celém rozsahu substituce. Lze tedy shrnout, že zvyšující se množství iontů terbia ve



vzorcích téměř neovlivňuje hodnoty  $d_{10}$  a  $d_{50}$ , ale vede k postupnému zvyšování hodnot  $d_{90}$  a tím ke rozšiřování distribuční křivky.

Tab. 5 Vliv rostoucího obsahu terbia na velikost částic pro  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  při teplotě kalcinace 1200 °C

<b>x</b>	<b><math>d_{10}</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b><math>d_{50}</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b><math>d_{90}</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
0,2	0,42	0,97	2,46
0,4	0,38	0,89	2,25
0,6	0,40	1,02	3,02
0,8	0,40	1,06	5,07

V tabulce 6 je prezentován vliv rostoucího obsahu iontů terbia ve vzorcích  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  na velikost částic při teplotě kalcinace 1300 °C. Z této tabulky je zřejmé, že všechny uvedené hodnoty  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  i  $d_{90}$  vykazují rostoucí trend v závislosti na zvyšujícím se obsahu terbia ve vzorcích. Střední velikost částic a hodnoty  $d_{10}$  se oproti předchozím velikostem částic mírně zvyšují. Střední velikosti částic se pohybují v rozmezí 0,99 až 1,27  $\mu\text{m}$ . Velikost částic  $d_{90}$  je mírně vyšší oproti vzorkům kalcinovaným na 1200 °C. Rozsah velikostí částic je v tomto případě 2,62- 6,92  $\mu\text{m}$ , přičemž nejnižší hodnota patří vzorku o složení  $x = 0,2$  a nejvyšší hodnota  $x = 0,8$ . Z uvedených výsledků plyne, že zvyšující se obsah terbia ve vzorku má vliv na zvyšující se hodnoty velikostí částic.

Tab. 6 Vliv rostoucího obsahu terbia na velikost částic pro  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  při teplotě kalcinace 1300 °C

<b>x</b>	<b><math>d_{10}</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b><math>d_{50}</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b><math>d_{90}</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
0,2	0,41	0,99	2,62
0,4	0,44	1,08	3,18
0,6	0,48	1,21	3,52
0,8	0,49	1,27	6,92

Studium vlivu teploty kalcinace na velikost pigmentových částic byl vybrán vzorek  $\text{SrTi}_{0,4}\text{Tb}_{0,6}\text{O}_3$ , na kterém je nejlépe viditelná změna velikostí částic (tab. 7). Z výsledků uvedených v tabulce 7 je evidentní, že se zvyšující se teplotou výpalu se zároveň zvyšuje také i velikost částic pigmentu a to ve všech parametrech, tedy  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  i  $d_{90}$ . Přesto lze z pohledu granulometrického složení pigmentů shrnout, že jejich střední hodnoty velikosti částic  $d_{50}$

jsou ve všech případech nižší než 1,3  $\mu\text{m}$  a 90 % částic nepřesáhne hodnoty vyšší než 10  $\mu\text{m}$ , což je optimální granulometrické složení vhodné pro aplikaci pigmentů do organického pojivového systému.

Tab. 7 Vliv teploty kalcinace na velikost částic vzorku  $\text{SrTi}_{0,4}\text{Tb}_{0,6}\text{O}_3$

Teplota kalcinace	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1100	0,41	0,95	2,31
1200	0,40	1,02	3,02
1300	0,48	1,21	3,52

### 3.1.2.1 Vliv mineralizátorů na distribuci velikosti částic pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$

U vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ , který byl připraven také výpalem s několika mineralizátory, bylo rovněž prováděno měření distribuce velikosti částic. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 8. Pro porovnání jsou v tabulce také uvedeny hodnoty  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$  vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připraveného při stejné kalcinační teplotě (1100  $^\circ\text{C}$ ), ale bez mineralizátorů.

Tab. 8 Vliv použitých mineralizátorů na velikost částic vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  při teplotě kalcinace 1100  $^\circ\text{C}$

Mineralizátor	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
$\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$	0,37	0,82	1,97
KCl	0,44	1,02	2,71
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,46	1,26	17,34
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,40	0,95	4,28
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	0,36	1,27	17,93

Z porovnání těchto hodnot plyne, že v prostředí mineralizátorů došlo k nepatrnému zvýšení střední velikosti částic  $d_{50}$  a to z 0,82  $\mu\text{m}$  na hodnoty v rozmezí 0,95- 1,27  $\mu\text{m}$ . U hodnot  $d_{90}$  došlo k výraznému zvětšení a to hlavně v případě mineralizátorů  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Vysoké hodnoty  $d_{90}$  u vzorků připraveného s mineralizátory  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (17,34 a 17,93  $\mu\text{m}$ ) mohou být způsobeny různorodým složením vyplývající z fázové analýzy v předchozích kapitolách. Použitý mineralizátor  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vykazuje při teplotě kalcinace 1100  $^\circ\text{C}$  třífázové složení, kdy je obsažen triklinický  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ , jehož množství může způsobovat navýšení hodnoty  $d_{90}$ . U použitého mineralizátoru  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  byl detekován fluorid strontnatý, který je velmi stabilní bílou krystalickou látkou s vysokou teplotou tavení a může být příčinou nárůstu velikostí částic u hodnot  $d_{90}$ .

V tabulce 9 jsou uvedeny hodnoty velikostí částic vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  při teplotě kalcinace 1200 °C připraveného s mineralizátory. Pro porovnání jsou zde rovněž uvedeny hodnoty velikostí částic vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připraveného při stejné kalcinační teplotě, avšak bez mineralizátorů. Z tabulky vyplývá, že vzorky  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připravené v prostředí mineralizátorů mají ve všech případech vyšší střední hodnoty velikosti částic  $d_{50}$  i hodnoty  $d_{90}$ . K nejmenší změně v granulometrickém složení došlo u vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připraveného s mineralizátorem KCl, naopak nejvíce odlišné granulometrické složení má vzorek připravený s mineralizátorem  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  a to zejména díky hodnotě  $d_{90}$ . U vzorků připravených s mineralizátory se hodnoty  $d_{10}$  téměř nemění a pohybují v rozmezí velikosti částic 0,39- 0,45  $\mu\text{m}$ . Hodnoty  $d_{90}$  se pohybují v intervalu 3,21- 11,41  $\mu\text{m}$ , což je menší rozmezí než v předchozím případě, kdy při nižší teplotě kalcinace bylo 2,71- 17,93  $\mu\text{m}$ . Stejně jako v předcházející kapitole, lze tyto výsledky shrnout do závěru, že všechny připravené pigmenty svým granulometrickým složením odpovídají požadavkům pro aplikaci pigmentů do organického pojivového systému.

Tab. 9 Vliv použitých mineralizátorů na velikost částic vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  při teplotě kalcinace 1200 °C

Mineralizátor	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
$\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$	0,42	0,97	2,46
KCl	0,45	1,12	3,21
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,39	1,03	4,57
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,39	1,17	11,41
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	0,41	1,24	10,78

### 3.1.3 Hodnocení barevnosti pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$

#### 3.1.3.1 Vliv rostoucího obsahu terbia a teploty kalcinace na barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$

Pigmenty typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  byly posuzovány z hlediska vlivu rostoucího obsahu terbia na jejich barevné vlastnosti při teplotách kalcinace 1100, 1200 a 1300 °C, a to po aplikaci do organického pojiva i v práškovém stavu. Vzorník pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému je uveden v příloze. V tabulkách 10, 11 a 12 jsou uvedeny barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  při různých teplotách výpalu po aplikaci do

organického pojiva. V těchto tabulkách je pro porovnání barevných vlastností uveden také zvolený standard, komerční sloučenina  $\text{SrTiO}_3$  o čistotě 99+%, pro který byly rovněž měřeny hodnoty  $L^*$  a  $b^*$  po aplikaci do organického pojiva. Pigmenty typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  jsou zbarveny od světle žluté po tmavší žlutou barvu v závislosti se zvyšujícím se obsahem terbia ve vzorku. Standard  $\text{SrTiO}_3$ , který má bílou barvu, má nejvyšší hodnotu jasové složky  $L^*$  a zároveň nejnižší hodnotu sytosti  $S$  i barevného odstínu  $H^\circ$ . Vznik žlutého zbarvení připravených pigmentů tedy jednoznačně souvisí s vnesením iontů terbia do perovskitové mřížky.

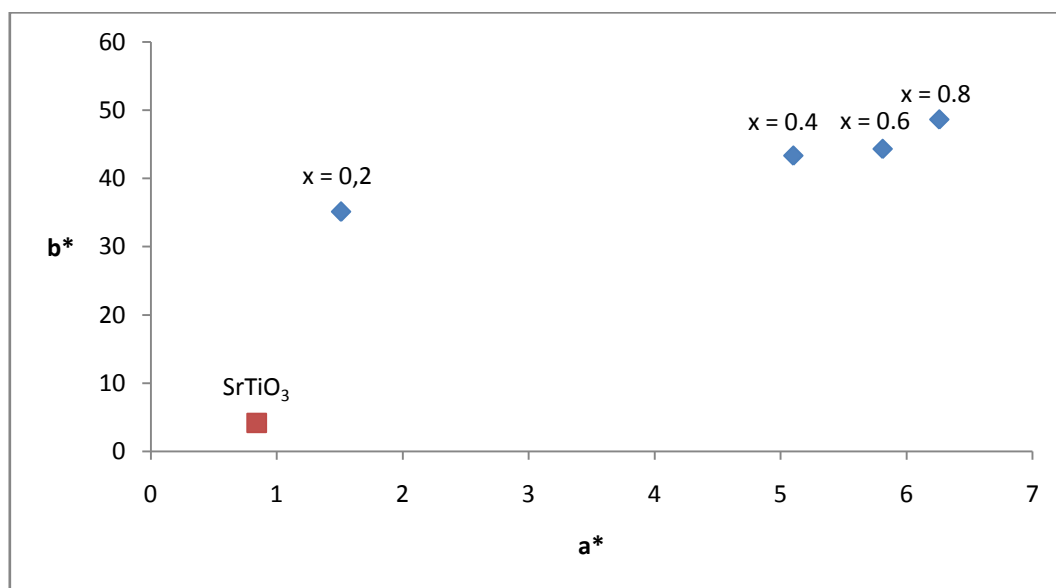
Jak je patrné z tabulky 10, s rostoucím obsahem terbia ve vzorku dochází ke snižování jasové složky  $L^*$  a zároveň se postupně zvyšují hodnoty sytosti  $S$ . Nejnižší hodnotu jasové složky  $L^*$  a současně nejvyšší hodnotu sytosti  $S$  má pigment obsahující nejvíce terbia  $x = 0,8$ . U tohoto vzorku můžeme také pozorovat největší barevnou diferenci  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$  mezi vzorkem a standardem ( $\Delta E_{\text{CIE}}^* = 51,78$ ). Tato odchylka je velmi výrazná a představuje velkou barevnou diferenci. Celková barevná diference vykazuje rostoucí trend v závislosti na zvyšujícím se obsahem terbia ve vzorku. Hodnoty úhlu barevného odstínu  $H^\circ$  se pohybují v rozmezí 82,53- 87,54°, přičemž po vnesení nejnižšího množství iontů terbia ( $x = 0,2$ ) došlo k výraznějšímu posunu barevného odstínu a to téměř do žlutozelené oblasti ( $H^\circ = 87,54^\circ$ ) a další zvyšování rozsahu substituce vede k mírnému poklesu hodnot barevného odstínu a tím k posunu k čistšímu žlutému odstínu. Při hodnotách  $x = 0,6$  a  $0,8$  je hodnota barevného odstínu téměř konstantní, avšak při nejvyšším obsahu iontů Tb má barevná aplikace vyšší sytost.

Tab. 10 Vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1100 °C

x	$L^*$	$a^*$	$b^*$	S	$H^\circ$	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$
$\text{SrTiO}_3$	93,01	0,84	4,16	4,24	78,58	-
0,2	77,56	1,51	35,11	35,14	87,54	34,60
0,4	74,02	5,10	43,33	43,63	83,29	43,74
0,6	67,47	5,81	44,32	44,70	82,53	47,85
0,8	67,02	6,26	48,62	49,02	82,66	51,78

Pro lepší přehlednost byly vytvořeny tzv.  $a^*$   $b^*$  diagramy, které ukazují, v jakých barevných oblastech se vyskytují připravené pigmenty. Obr. 20 ukazuje jaký vliv má zvyšující se obsah terbia na barevné souřadnice  $a^*$  a  $b^*$  pohybující se ve žlutočervené oblasti diagramu. Z obr. 20 je dobře patrné zvýšení žluté souřadnice  $b^*$  u všech připravených

pigmentů oproti standardu  $\text{SrTiO}_3$ . Se zvyšujícím se obsahem terbia dochází ke zvyšování hodnot červené souřadnice  $a^*$  a k mírnému narůstání žluté souřadnice  $b^*$ , čímž je způsobeno také zvýšení sytosti barvy. Velký skokový nárůst souřadnice  $a^*$  je dobře viditelný hlavně mezi vzorkem  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  a  $\text{SrTi}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_3$ . Tento rozdíl může souviset s prudkým zvýšením intenzity píků fáze  $\text{SrTbO}_3$  zjištěného z fázové analýzy při zvyšování obsahu terbia ve vzorku z  $x = 0,2$  na  $0,4$  uvedeného v předchozích kapitolách.



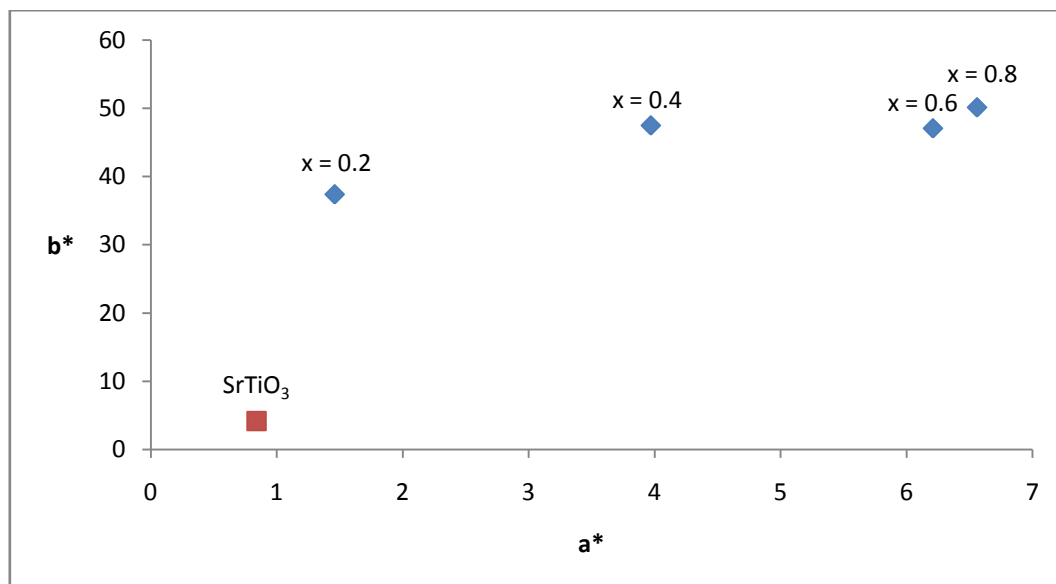
Obr. 20  $a^*$   $b^*$  diagram pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva ( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ )

Pigmenty typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  kalcinované na teplotu  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  aplikované do organického pojiva, jsou rovněž světle žlutého až tmavě žlutého zabarvení. Jejich barevné vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 11. Jasová složka  $L^*$  se jako v předchozím případě se při zvyšujícím se obsahu terbia ve vzorku snižuje po složení  $x = 0,6$  ( $L^* = 67,87$ ) a následně se pro  $x = 0,8$  mírně zvýšila ( $L^* = 67,89$ ). U hodnot úhlu barevného odstínu  $H^\circ$  lze zaznamenat stejný trend v jejich změně jako při teplotě kalcinace  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Nejprve došlo k navýšení souřadnice  $H^\circ$  ( $x = 0,2$ ) a s dalším zvyšováním obsahu vnesených iontů má charakter hodnot opět klesající tendenci. Pro složení  $x = 0,8$ , kdy  $H^\circ = 82,54^\circ$ , má pigment téměř shodnou velikost barevného odstínu jako pigment se složením  $x = 0,6$  ( $H^\circ = 82,24^\circ$ ). Jak hodnoty jasu  $L^*$ , tak i barevného odstínu  $H^\circ$  se od předchozích vzorků kalcinovaných na teplotu  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  nijak výrazně neliší, na rozdíl od hodnot sytosti, které se zvyšují s rostoucí teplotou výpalu. Nejvyšší sytost vykazuje vzorek s obsahem terbia  $x = 0,8$  a to hodnotu  $50,55$ . Celková barevná diference má opět rostoucí charakter se zvyšujícím se obsahem terbia ve vzorku.

Tab. 11 Vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1200 °C

x	L*	a*	b*	S	H°	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$
$\text{SrTiO}_3$	93,01	0,84	4,16	4,24	78,58	-
0,2	75,71	1,46	37,38	37,41	87,76	37,46
0,4	74,72	3,97	47,47	47,64	84,67	47,12
0,6	67,87	6,21	47,05	47,46	82,24	50,00
0,8	67,89	6,56	50,12	50,55	82,54	52,69

Vzorky typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  kalcinované na teplotu 1200 °C aplikované do organického pojiva se pohybují stejně jako předchozí pigmenty ve žlutočervené oblasti. Z uvedeného  $a^* b^*$  diagramu na obr. 21 je patrný velký nárůst obou barevných souřadnic se zvyšujícím se obsahem terbia oproti standardu  $\text{SrTiO}_3$ . Změna zde nastává pro složení  $x = 0,4$ , kdy se oproti stejnému složení při teplotě kalcinace 1100 °C, výrazně snižuje červená souřadnice  $a^*$ . Složení vzorku  $x = 0,6$  a  $x = 0,8$  vykazují hodně podobné hodnoty barevných souřadnic a opět jsou umístěny v diagramu blízko sebe stejně jako v předchozím případě. U složení  $x = 0,6$  pozorujeme mírný pokles žluté souřadnice  $b^*$  oproti vzorku  $x = 0,4$ .



Obr. 21  $a^* b^*$  diagram pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva (1200 °C)

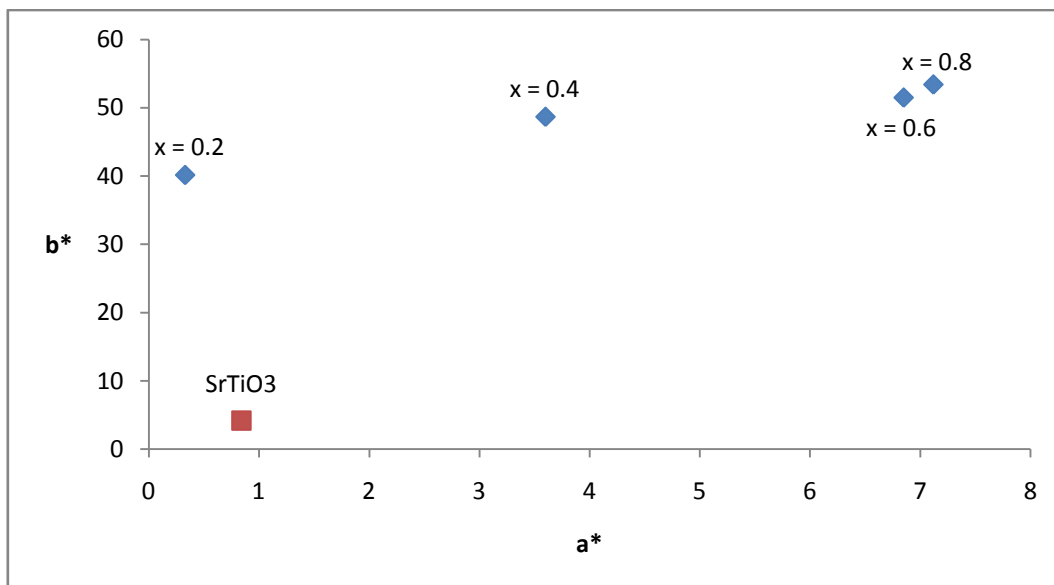
V tabulce 12 jsou uvedeny barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  kalcinované na 1300 °C a aplikované do organického pojiva. Tyto pigmenty mají rovněž světle žluté až tmavě žluté zbarvení. Oproti předchozím dvěma kalcinačním teplotám, je zde jasně patrné zvýšení hodnot sytosti S u všech vzorků, a tím i zvýšení celkové barevné diference oproti

standardu a dále potom navýšení hodnot barevného odstínu pro složení  $x = 0,2$  a  $x = 0,4$ . Nejvyšší hodnoty jasu  $L^*$  bylo zjištěno u pigmentu o složení  $x = 0,2$ , přičemž s rostoucím obsahem terbia tato hodnota klesá a dochází ke tmavnutí barvy vzorků. Naopak sytost  $S$  pigmentů s přibývajícím obsahem terbia roste, což dokazují i uvedené hodnoty v tabulce 12. Hodnoty úhlů barevného odstínu  $H^\circ$  se pohybují v rozmezí  $82,41- 89,53^\circ$  a se zvyšujícím se obsahem terbia dochází k pozvolnému snižování. Nejmenší rozdíl mezi hodnotami barevného odstínu bylo pět zaznamenán mezi složením  $x = 0,6$  ( $H^\circ = 82,42^\circ$ ) a  $x = 0,8$  ( $H^\circ = 82,41^\circ$ ). Nejvyšší odchylku celkové barevné difference  $\Delta E_{CIE}^*$  oproti standardu bylo opět zjištěno pro složení vzorku  $x = 0,8$  a to 55,48, což značí velkou barevnou diferencí.

Tab. 12 Vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu  $SrTi_{1-x}Tb_xO_3$  aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace  $1300^\circ C$

x	$L^*$	$a^*$	$b^*$	S	$H^\circ$	$\Delta E_{CIE}^*$
$SrTiO_3$	93,01	0,84	4,16	4,24	78,58	-
0,2	76,74	0,33	40,13	40,13	89,53	39,48
0,4	73,94	3,60	48,67	48,80	85,77	48,50
0,6	69,58	6,85	51,49	51,94	82,42	53,15
0,8	68,24	7,12	53,41	53,88	82,41	55,48

Na obr. 22 je zobrazen vliv rostoucího obsahu terbia na barevné souřadnice pigmentů  $SrTi_{1-x}Tb_xO_3$  aplikovaných do organického pojiva a kalcinovaných na teplotu  $1300^\circ C$ . Z  $a^* b^*$  diagramu je patrné, že oproti předchozím pigmentům kalcinovaným na teploty  $1100$  a  $1200^\circ C$  se snižuje u vzorku s obsahem terbia  $x = 0,2$  množství červeného odstínu, tzn. souřadnice  $a^*$ . Se zvyšujícím se obsahem terbia ve vzorku se výrazně zvyšuje hodnota červené souřadnice  $a^*$ , což je patrné hlavně u složení  $x = 0,4$  a  $x = 0,6$ . Žlutá souřadnice  $b^*$  je v porovnání se standardem výrazně vyšší u všech připravených vzorků, stejně jako v případě předchozích pigmentů a zvyšuje se také s rostoucí teplotou kalcinace. U pigmentů, jejichž složení charakterizují hodnoty  $x = 0,6$  a  $x = 0,8$ , jsou znovu velice blízké hodnoty barevných souřadnic  $a^*$  a  $b^*$ . Zvyšování obou barevných souřadnic, jak s rostoucím obsahem iontů terbia, tak i se zvyšující se kalcinační teplotou, má za následek zvyšování sytosti pigmentů, což je z hlediska barevnosti rozhodně přínosem.



Obr. 22 a\* b\* diagram pigmentu SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> aplikovaného do organického pojiva (1300 °C)

Barevné vlastnosti byly studovány také v případě vzorků SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> v práškovém stavu v kyvetách. Jejich barevné vlastnosti jsou uvedeny v tabulkách 13- 15. V tabulkách je opět uveden i již zmiňovaný komerční standard SrTiO<sub>3</sub>, jehož barevné souřadnice byly rovněž měřeny v práškovém stavu.

Hodnoty úhlu barevného odstínu H° se pohybují v rozmezí 90,22- 95,80°, z čehož vyplývá, že výsledný barevný odstín pigmentů se pohybuje ve žluté až žlutozelené oblasti. Uvedené hodnoty barevného odstínu H° jsou všechny vyšší než hodnota H° standardu, která je rovna 80,76°. Při zvyšujícím se obsahu terbia ve vzorku dochází k tmavnutí pigmentu, což je patrné z jasové složky L\*, která se následkem této skutečnosti snižuje. Pro složení charakterizované obsahem terbia x = 0,8 se jasová složka opět mírně zvyšuje, přesto však zůstává složením, pro které byla zjištěna nejvyšší sytost S, a to 32,02. Sytost všech vzorků se výrazně mění oproti standardu a její hodnoty se zvyšují současně se zvyšujícím se obsahem iontů terbia. Pigmenty se oproti standardu výrazně barevně odlišují, což je patrné z rozmezí celkové barevné difference, které je 21,16- 33,37, a tyto hodnoty se postupně zvyšují se vrůstajícím obsahem iontů terbia ve vzorku. Nejvyšší barevnou diferencí oproti standardu vykazuje vzorek s nejvyšším obsahem terbia x = 0,8 a to 33,37, což značí velkou barevnou diferencí.

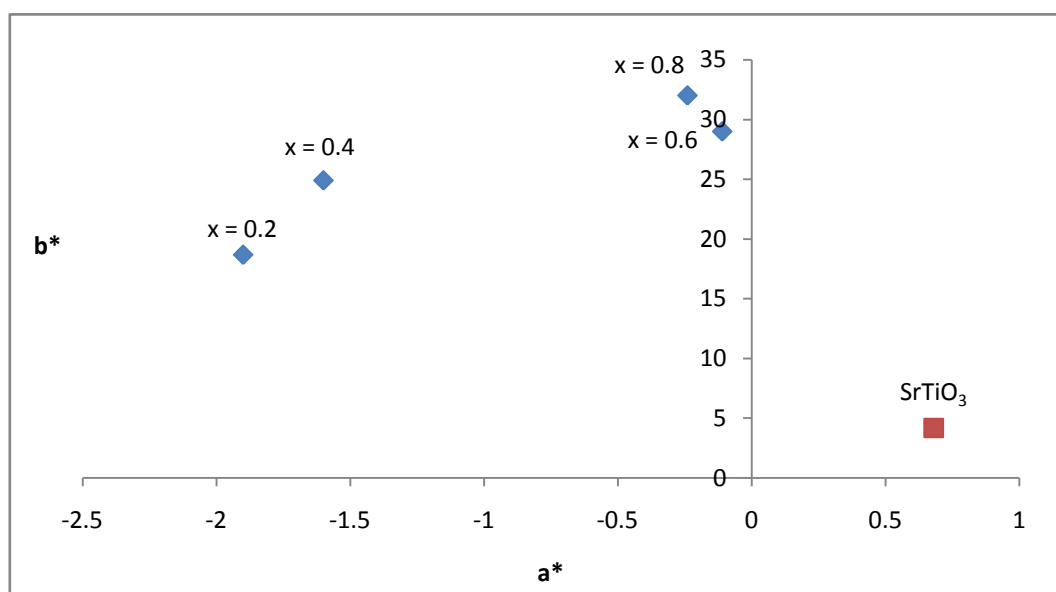
Barevné souřadnice a\* a b\* se od standardu velice výrazně odlišují, zvláště pak souřadnice a\*, která nabývají záporné hodnoty a vzorky se dostávají do zelenožluté oblasti diagramu. Z diagramu na obr. 23 je patrné, že nejvíce posunutou hodnotu souřadnice a\* do zelené oblasti má vzorek jehož složení charakterizuje x = 0,2. Postupně při zvyšování terbia



ve vzorcích dochází ke snižování hodnot zelené souřadnice  $a^*$  a k jejich posunu zpět ke středu barevnostního kříže. Malá odchylka od tohoto trendu byla zaznamenána u složení  $x = 0,8$ , kdy se hodnota zelené složky  $a^*$  opět lehce zvyšuje. Množství žlutého odstínu se oproti standardu rovněž zřetelně odlišuje, a rostoucí hodnotou  $x$  se zvyšuje. Výraznější nárůst žluté souřadnice  $b^*$  je viditelný u složení  $x = 0,4$  oproti  $x = 0,2$  u kterého byla zjištěna nejnižší hodnota souřadnice  $b^*$  a to 18,79. Složení vzorku  $x = 0,6$  a  $x = 0,8$  mají velice podobný úhel barevného odstínu, který plyne z jejich blízké polohy v  $a^*b^*$  diagramu a odpovídá žlutému zabarvení s lehkých nádechem do zelena.

Tab. 13 Vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu při teplotě kalcinace 1100 °C

x	L*	a*	b*	S	H°	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$
$\text{SrTiO}_3$	89,42	0,68	4,18	4,23	80,76	-
0,2	74,23	-1,90	18,69	18,79	95,80	21,16
0,4	72,64	-1,60	24,91	24,96	93,68	26,77
0,6	70,00	-0,11	29,01	29,01	90,22	31,53
0,8	71,05	-0,24	32,02	32,02	90,43	33,37



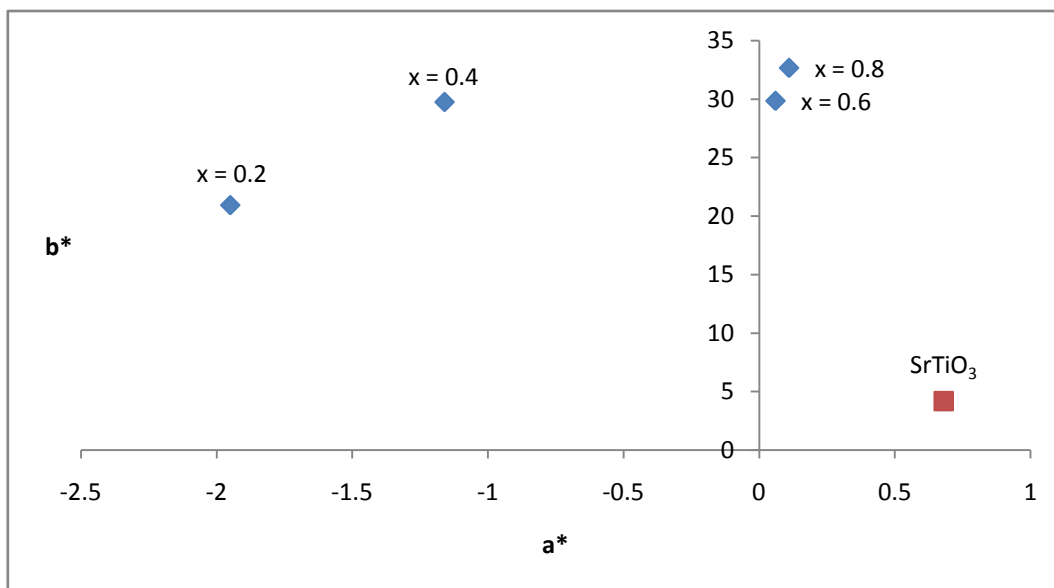
Obr. 23  $a^*b^*$  diagram pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu (1100 °C)

Pigmenty typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  kalcinované na vyšší teplotu (1200 °C) byly rovněž měřeny v práškovém stavu a byly u nich zjišťovány barevné vlastnosti. Jasová složka  $L^*$  se

opět snižuje se vzrůstajícím obsahem iontů terbia, což znamená tmavnutí pigmentů (tab. 14). Hodnoty sytosti u prvních dvou složení, tedy  $x = 0,2$  a  $0,4$  se zvyšují oproti předchozím vzorkům o stejném složení, ale při nižší teplotě výpalu. Se zvyšujícím se obsahem terbia se rovněž mění hodnoty barevného odstínu  $H^\circ$ , které se snižují. Snižující se hodnoty barevného odstínu  $H^\circ$  souvisí nejprve s poklesem množství zeleného odstínu v pigmentech a následně s nárůstem množství červeného odstínu (obr. 24). Vznikají tedy pigmenty s vyšším podílem červeného tónu. Nejvyšší hodnotu úhlu barevného odstínu má vzorek  $x = 0,2$  ( $H^\circ = 95,33^\circ$ ) který má zároveň i nejvyšší hodnotou jasové složky  $L^* = 73,60$  a také nejnižší hodnotu sytosti  $S = 21,01$ . Mezi vzorky s obsahem iontů terbia  $x = 0,6$  a  $x = 0,8$  je opět velmi nepatrný rozdíl mezi hodnotami úhlu barevného odstínu  $H^\circ$ . Na rozdíl od předchozích dvou vzorků o stejném složení (kalcinace  $1100^\circ\text{C}$ ), mají o něco nižší hodnoty a to  $89,88$  a  $89,81$  s čímž souvisí hlavně zvýšení červené souřadnice  $a^*$  a tím pádem jejich umístění ve žlutočervené oblasti diagramu. Interval mezi hodnotami celkové barevné difference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$  má tentokrát větší rozsah než u předchozích vzorků (výpal při  $1100^\circ\text{C}$ ) a pohybuje od  $23,18$  do  $34,55$ . Což opět značí velkou barevnou diferencí oproti standardu  $\text{SrTiO}_3$ . Při zvýšení teploty kalcinace na  $1200^\circ\text{C}$  u pigmentů  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  měřených v práškovém stavu, nebyly zjištěny nijak výrazné změny v barevnosti oproti vzorkům připraveným při teplotě kalcinace  $1100^\circ\text{C}$ .

Tab. 14 Vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu při teplotě kalcinace  $1200^\circ\text{C}$

<b>x</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>S</b>	<b>H°</b>	<b><math>\Delta E_{\text{CIE}}^*</math></b>
$\text{SrTiO}_3$	89,42	0,68	4,18	4,23	80,76	-
0,2	73,60	-1,95	20,92	21,01	95,33	23,18
0,4	73,64	-1,16	29,74	29,76	92,23	30,09
0,6	69,98	0,06	29,84	29,84	89,88	32,20
0,8	69,87	0,11	32,66	32,66	89,81	34,55



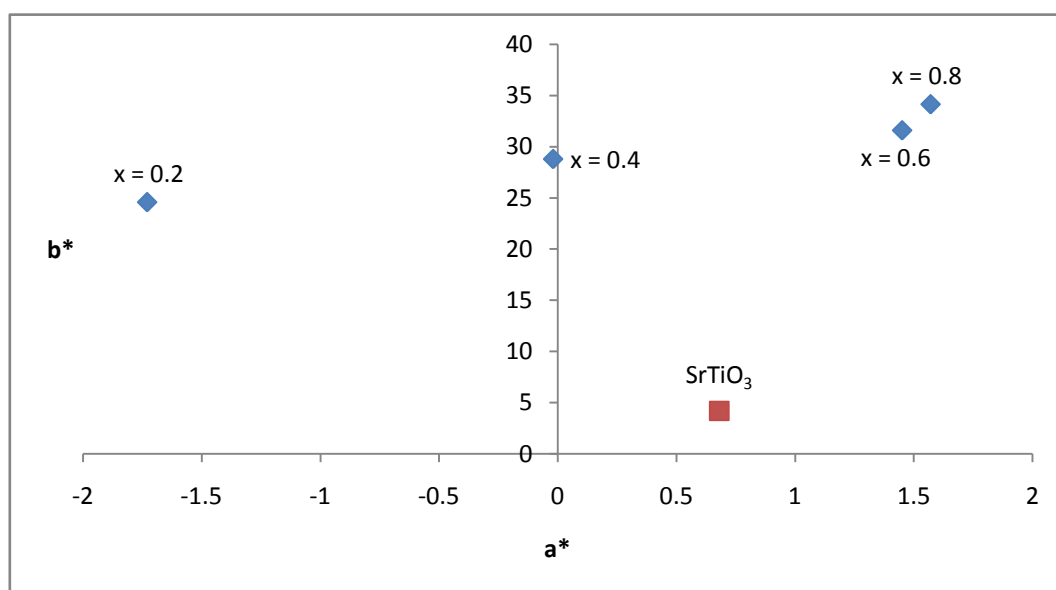
Obr. 24 a\* b\* diagram pigmentu SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> v práškovém stavu (1200 °C)

V tabulce 15 a obrázku 25 je zobrazen vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> měřený v práškovém stavu, který byl připraven kalcinací na teplotu 1300 °C. Při nejvyšší teplotě kalcinace byla u vzorků SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> zjištěna mírně se snižující hodnota jasové složky L\* oproti předchozím dvěma kalcinačním teplotám, což je pozitivní zjištění z hlediska barevnosti. Se zvyšujícím se obsahem terbia dochází postupně ke snižování jasové složky L\*, to však neplatí pro složení x = 0,8, u něhož se jasová složka mírně navýšila na hodnotu 69,59. I přes tuto skutečnost má ale vzorek s nejvyšším obsahem terbia největší hodnotu sytosti S = 34,18. Tento vzorek se vyznačuje nejvyšší sytostí barvy ze všech připravených pigmentů. Při kalcinační teplotě 1300 °C se u vzorků mění rovněž úhly barevného odstínu, a to směrem ze žlutozelené do žlutočervené oblasti. Hodnoty barevného odstínu se pohybují v rozpětí 87,37- 94,03°, přičemž velmi podobná hodnota byla zaznamenána pro x = 0,6 a 0,8. Zvyšují se i hodnoty celkové barevné diference ΔE<sub>CIE</sub>\*, kdy nejvyšší hodnotu poskytuje složení x = 0,8 a to ΔE<sub>CIE</sub>\* = 35,94.

Z a\* b\* diagramu na obr. 25 je jasně patrný posun vzorků x = 0,4- 0,8, u nichž se výrazně navýšila hodnota červené souřadnice a\*, což způsobilo změnu v poloze vzorků v a\* b\* diagramu, kdy se postupně s teplotou výpalu 1100- 1300 °C posunuly ze žlutozelené oblasti až do oblasti žlutočervené. Množství zeleného i žlutého odstínu vzorku x = 0,2 zůstává přibližně na stejných hodnotách a nijak výrazně se nemění jeho poloha v diagramu. U všech vzorků se velmi výrazně a postupně také zvyšuje množství žlutého odstínu, a tím souřadnice b\*. Barva pigmentů x = 0,6 a 0,8 je velmi podobná, o čemž svědčí i srovnatelné hodnoty a\* i b\*.

Tab. 15 Vliv rostoucího obsahu terbia na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu při teplotě kalcinace 1300 °C

x	L*	a*	b*	S	H°	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$
$\text{SrTiO}_3$	89,42	0,68	4,18	4,23	80,76	-
0,2	72,70	-1,73	24,56	24,62	94,03	26,47
0,4	70,40	-0,02	28,78	28,78	90,04	31,10
0,6	68,39	1,45	31,59	31,62	87,37	34,56
0,8	69,59	1,57	34,14	34,18	87,37	35,94



Obr. 25 a\* b\* diagram pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu (1300 °C)

Z popisu uvedených barevných vlastností vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  měřených po aplikaci do organického pojiva i v práškovém vyplývá, že teplota kalcinace 1300 °C je optimální z hlediska vybarvovacích vlastností, kdy vznikají pigmenty s nejvyšší sytostí, s hodnotami úhlu barevného odstínu odpovídající zajímavým žlutým odstínům a poměrně nízkými hodnotami jasové složky, tudíž se dají považovat za barevně nezajímavější. Zvláště pak vzorky s obsahem iontů terbia  $x = 0,6$  a  $x = 0,8$  jsou barevně nejintenzivnější.

### 3.1.3.2 Vliv mineralizátorů na barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$

Barevné vlastnosti byly měřeny i pro vzorky  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připravované v prostředí mineralizátorů při dvou různých kalcinačních teplotách 1100 a 1200 °C. Takto připravené pigmenty byly měřeny po aplikaci do organického pojiva a v práškovém stavu. Pro porovnání

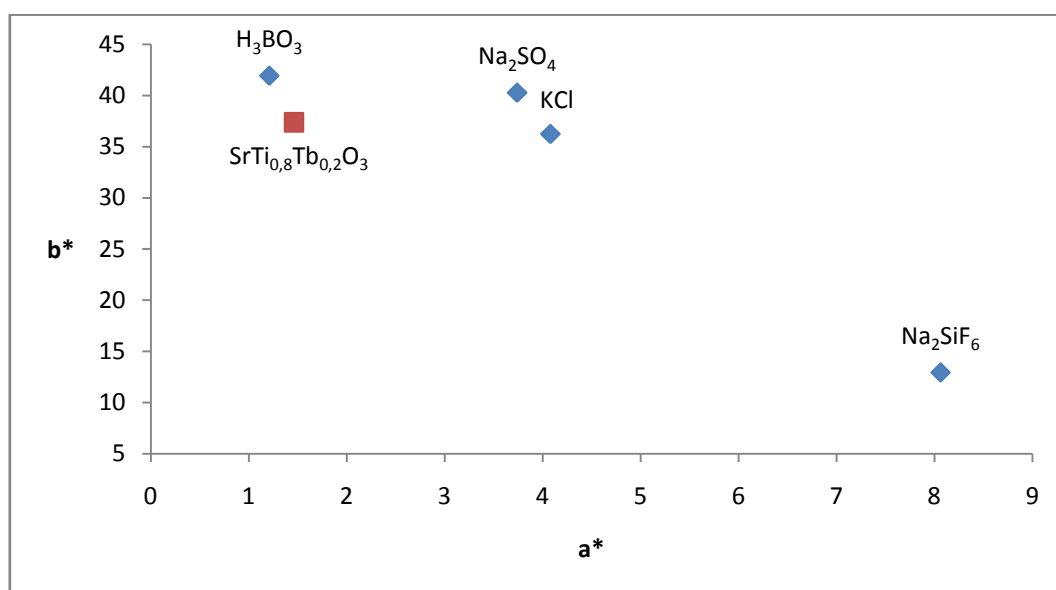
změny v barevnosti jsou ve všech níže uvedených tabulkách zobrazeny barevné vlastnosti vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připraveného bez mineralizátorů, vždy při stejné kalcinační teplotě.

V tabulce 16 jsou uvedeny barevné vlastnosti vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  s mineralizátory aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1100 °C. Z hlediska jasové složky  $L^*$  lze konstatovat, že má u všech použitých mineralizátorů vyšší hodnotu než uvedený vzorek  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ . Výjimku tvoří mineralizátor  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  u něhož byla zjištěna hodnota jasové složky velmi nízká a to 60,80. Použitím tohoto mineralizátoru bylo také získáno nejnižší hodnoty sytosti S a největšího rozdílu celkové barevné difference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$ . Hodnota úhlu barevného odstínu činí 29,38°, což se naprosto odlišuje od ostatních uvedených vzorků a barevný odstín odpovídá světle hnědému zbarvení. Z uvedených výsledků vyplývá, že tento mineralizátor nespĺňuje požadavky na zlepšení barevných vlastností pigmentu  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ . Naopak nejlepší vlastnosti v tomto případě poskytuje mineralizátor  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , který má sice nejvyšší hodnotu jasové složky  $L^*$ , avšak nejvyšší hodnotu sytosti S, největší rozdíl celkové barevné difference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$  (7,32) a rovněž nejvyšší hodnotu úhlu barevného odstínu, poskytující zajímavé žluté zbarvení pigmentu. Vyšší hodnotu sytosti S poskytuje i mineralizátor  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , který má oproti mineralizátoru  $\text{H}_3\text{BO}_3$  nižší jasovou složku  $L^*$ .

Vliv přípravy  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  s mineralizátory na barevné souřadnice pigmentu aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1100 °C je zobrazen na obr. 26. Z  $a^*$   $b^*$  diagramu je patrné, že všechny naměřené vzorky se pohybují ve žlutočervené oblasti. Oproti pigmentu  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připravenému bez mineralizátorů se od  $\text{H}_3\text{BO}_3$  postupně snižuje hodnota žluté složky  $b^*$ , a mění se rovněž červená souřadnice  $a^*$ . Pro mineralizátor  $\text{H}_3\text{BO}_3$  je hodnota žluté souřadnice  $b^*$  nejvyšší ze všech měřených vzorků (41,93), po té se mírně snižuje, ale mineralizátor  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  má stále vyšší hodnotu souřadnice  $b^*$  než uvedený vzorek  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$ . Pro mineralizátor KCl se žlutá souřadnice  $b^*$  dále snižuje a má již menší hodnotu než uváděný vzorek, po té dochází k velkému skoku, kdy se rapidně snižuje hodnoty žluté souřadnice  $b^*$  pro  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Tento mineralizátor má nejnižší hodnotu barevné souřadnice  $b^*$  a nejvyšší hodnotu červené souřadnice  $a^*$ , což odpovídá jeho světle hnědému zbarvení.

Tab. 16 Vliv přípravy  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  s mineralizátory na barevné vlastnosti pigmentu aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1100 °C

Mineralizátor	L*	a*	b*	S	H°	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$
$\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$	75,71	1,46	37,38	37,41	87,76	–
KCl	77,67	4,08	36,23	36,46	83,57	3,47
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	80,57	3,74	40,27	40,44	84,69	6,10
$\text{H}_3\text{BO}_3$	81,44	1,21	41,93	41,95	88,35	7,32
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	60,80	8,06	12,94	15,24	58,08	29,38



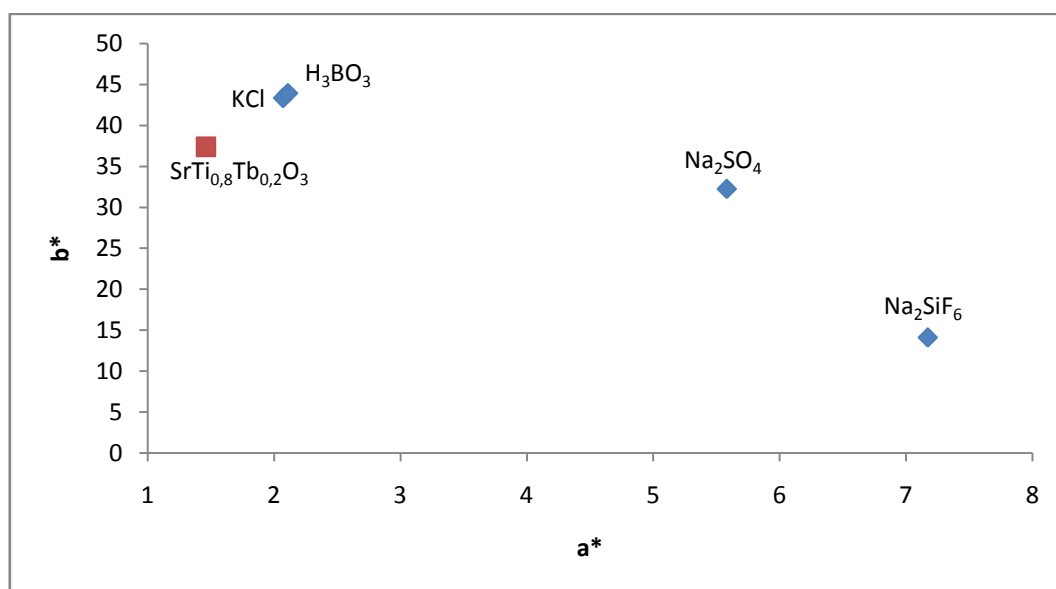
Obr. 26 Vliv přípravy  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  s mineralizátory na barevné souřadnice pigmentu aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1100 °C

Vliv přípravy  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  s mineralizátory na barevné vlastnosti pigmentu aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1200 °C je uveden v tabulce 17. Pro tři uvedené mineralizátory se při zvýšení teploty kalcinace na 1200 °C snížila jasová složka  $L^*$ , avšak stále mají KCl a  $\text{H}_3\text{BO}_3$  vyšší hodnotu než vzorek  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připravený bez mineralizátorů. U mineralizátoru  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  došlo pouze k mírnému navýšení jasové složky  $L^*$ , ostatní souřadnice jsou téměř beze změny. Největší hodnotu sytosti S poskytuje opět mineralizátor  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a to 43,98, velmi podobný výsledek byl pozorován i u KCl (43,38), u něhož se oproti teplotě kalcinace 1100 °C sytost výrazně zvýšila. Snížení všech hodnot barevnosti vykazuje po zvýšení teploty kalcinace mineralizátor  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , což může být způsobeno narůstáním množství fáze  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$  zjištěného při fázové analýze.

Tab. 17 Vliv přípravy  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  s mineralizátory na barevné vlastnosti pigmentu aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1200 °C

Mineralizátor	L*	a*	b*	S	H°	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$
$\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$	75,71	1,46	37,38	37,41	87,76	–
KCl	79,76	2,07	43,33	43,38	87,26	7,22
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	73,77	5,58	32,25	32,73	80,18	7,49
$\text{H}_3\text{BO}_3$	79,73	2,11	43,93	43,98	87,25	7,71
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	63,69	7,17	14,12	15,84	63,08	26,80

Ve žlutočervené oblasti  $a^*$   $b^*$  diagramu se pohybují i vzorky  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  s mineralizátory aplikované do organického pojiva a kalcinované na 1200 °C (obr. 27). Oproti vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  se pro dva mineralizátory KCl a  $\text{H}_3\text{BO}_3$  zvyšuje žlutá souřadnice  $b^*$  a zároveň se mírně zvyšuje i červená souřadnice  $a^*$ , čímž jsou získány sytější odstíny žlutého zabarvení. Ostatní dva mineralizátory  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  mají nižší hodnotu žluté souřadnice  $b^*$  a výrazně vyšší červenou souřadnici  $a^*$  než připravený vzorek  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  bez mineralizátoru. Poloha vzorku připraveného s mineralizátorem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se oproti teplotě kalcinace 1100°C výrazně změnila, jak je patrné z obr. 28 a 29, klesla hodnota žluté souřadnice  $b^*$  a došlo ke zvýšení červené souřadnice  $a^*$ , což souvisí s velmi rapidním snížením sytosti S.



Obr. 27 Vliv přípravy  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  s mineralizátory na barevné souřadnice pigmentu aplikovaného do organického pojiva při teplotě kalcinace 1200 °C

Tato změna patrně souvisí s fázovou analýzou popsanou v předchozím odstavci. Zlepšení barevných vlastností u KCl při zvýšení teploty kalcinace na 1200 může být způsobeno úplným vymizením triklinického oxidu terbia  $Tb_{11}O_{20}$  a získáním dvoufázové struktury, tedy kubického  $SrTiO_3$  a orthorombického  $SrTbO_3$ , kdy převažující fází je  $SrTbO_3$ .

Vzorky  $SrTi_{1-x}Tb_xO_3$  připravené v prostředí různých mineralizátorů byly hodnoceny i v práškovém stavu v kyvetách. Výsledky barevných vlastností těchto pigmentů jsou prezentovány v tabulce 18. U tří použitých mineralizátorů dochází k navyšování jasové složky  $L^*$ , oproti vzorku připravenému bez mineralizátorů. Pouze u mineralizátoru  $Na_2SiF_6$  byl zjištěn úbytek jasové složky  $L^*$ . Mineralizátory KCl,  $Na_2SO_4$  a  $H_3BO_3$  mají všechny vyšší hodnotu sytosti než uvedený vzorek  $SrTi_{0,8}Tb_{0,2}O_3$ , přičemž nejvyšší hodnotu sytosti S má  $H_3BO_3$  (28,54), který má zároveň i druhou nejvyšší odchylku celkové barevné difference  $\Delta E_{CIE}^* = 10,76$ , což značí velkou barevnou diferencí. Nejvyšší hodnotu celkové barevné difference  $\Delta E_{CIE}^*$  má vzorek připravený s mineralizátorem  $Na_2SiF_6$  a to 14,83. Použitím tohoto mineralizátoru byla také zjištěna odlišná hodnota úhlu barevného odstínu  $H^\circ = 67,89^\circ$ , což odpovídá světle hnědému až našedlému zbarvení pigmentu. Tento mineralizátor poskytuje také nejnižší hodnotu sytosti  $S = 10,07$ , jejíž změna je oproti vzorku  $SrTi_{0,8}Tb_{0,2}O_3$  připraveného bez mineralizátorů je velmi výrazná. Co se týče hodnot úhlů barevného odstínu  $H^\circ$  u ostatních mineralizátorů, jejich hodnoty se pohybují v rozmezí 91,49- 93,66°, což odpovídá žlutému až žlutozelenému zbarvení pigmentů.

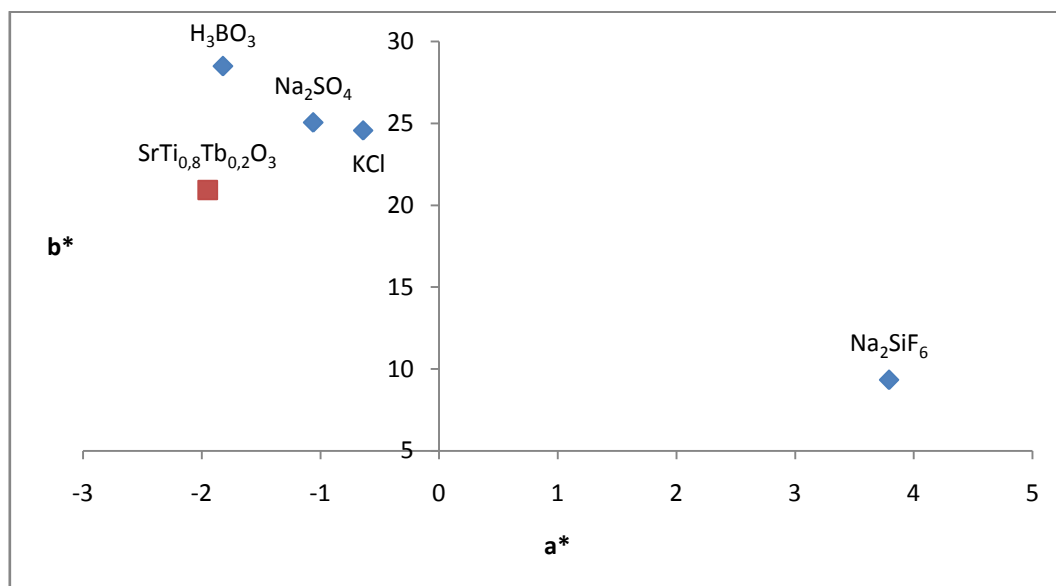
Tab. 18 Vliv přípravy  $SrTi_{0,8}Tb_{0,2}O_3$  s mineralizátory na barevné vlastnosti pigmentu v práškovém stavu při teplotě kalcinace 1100 °C

Mineralizátor	$L^*$	$a^*$	$b^*$	S	$H^\circ$	$\Delta E_{CIE}^*$
$SrTi_{0,8}Tb_{0,2}O_3$	73,60	-1,95	20,92	21,01	95,33	–
KCl	78,78	-0,64	24,56	24,57	91,49	6,47
$Na_2SO_4$	80,86	-1,06	25,04	25,06	92,42	8,39
$H_3BO_3$	81,26	-1,82	28,48	28,54	93,66	10,76
$Na_2SiF_6$	66,35	3,79	9,33	10,07	67,89	14,83

Všechny měřené pigmenty se v  $a^* b^*$  diagramu pohybují ve žlutozelené oblasti až na vzorek připravený s mineralizátorem  $Na_2SiF_6$ , který je ve žlutočervené oblasti diagramu (obr. 28). Použitím tohoto mineralizátoru došlo ke zvýšení červené souřadnice  $a^*$  a zároveň se výrazně snížila souřadnice  $b^*$  oproti vzorku  $SrTi_{0,8}Tb_{0,2}O_3$  připravenému bez mineralizátoru. U ostatních použitých mineralizátorů  $H_3BO_3$ ,  $Na_2SO_4$  a KCl dochází k postupnému snižování



žluté souřadnice  $b^*$  a také se snižuje zelený odstín a tím i hodnota souřadnice  $a^*$ . Vzorky připravené s těmito mineralizátory se tedy posunují směrem ke středu barevnostního kříže, čili blíže žlutočervené oblasti.



Obr. 28 Vliv přípravy  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  s mineralizátory na barevné souřadnice pigmentu v práškovém stavu při teplotě kalcinace  $1100\text{ }^\circ\text{C}$

Při zvýšení teploty kalcinace na  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , pozorujeme u mineralizátoru KCl a  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  zvýšení hodnot jasové složky  $L^*$  a naopak snížení jasové složky u  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (tab. 19).

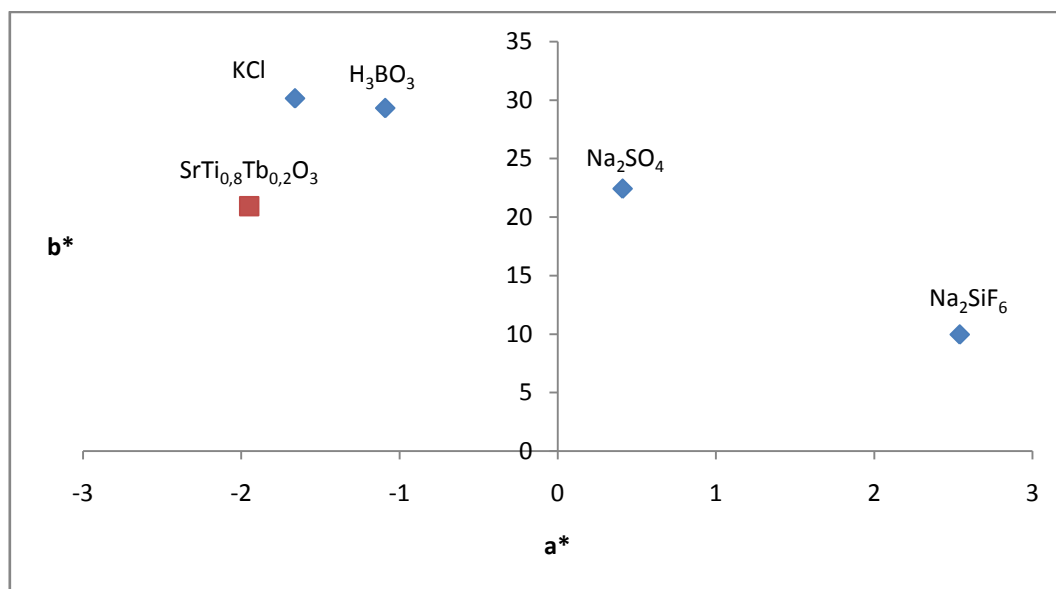
Tab. 19 Vliv přípravy  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  s mineralizátory na barevné vlastnosti pigmentu v práškovém stavu při teplotě kalcinace  $1200\text{ }^\circ\text{C}$

Mineralizátor	$L^*$	$a^*$	$b^*$	S	$H^\circ$	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$
$\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$	73,60	-1,95	20,92	21,01	95,33	–
KCl	80,60	-1,66	30,13	30,18	86,85	11,57
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	78,48	0,41	22,41	22,41	88,95	5,62
$\text{H}_3\text{BO}_3$	80,46	-1,09	29,30	29,32	87,87	10,86
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	72,91	2,54	9,95	10,27	75,68	11,87

Při zvýšení teploty výpalu se také zvyšuje sytost u většiny použitých mineralizátorů kromě  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , kde dochází ke snížení hodnoty sytosti S z 25,06 na 22,41. Tato změna může být způsobena narůstáním množství fáze  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$  zjištěného při fázové analýze. Nejvyšší hodnotu sytosti má v tomto případě použitý mineralizátor KCl, kdy  $S = 30,18$  a hned

v závěsu za ním je  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , rovněž s vysokou hodnotou sytosti 29,32. Hodnoty úhlu barevného odstínu  $H^\circ$  jsou nižší než u uvedeného vzorku připraveného bez mineralizátoru a pohybují se v rozmezí 75,68- 88,95°. Nejvyšší hodnotu celkové barevné difference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$  vykazuje vzorek připravený s mineralizátorem  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  a to 11,87. Opět byla při použití tohoto mineralizátoru zjištěna odlišná hodnota úhlu barevného odstínu  $H^\circ = 75,68^\circ$ , což odpovídá světle hnědému až našedlému zbarvení pigmentu. Druhou nejvyšší hodnotu celkové barevné difference vykazuje vzorek  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připravený s mineralizátorem  $\text{KCl}$  ( $\Delta E_{\text{CIE}}^* = 11,57$ ), což značí velkou barevnou diferencí.

I při zvýšené teplotě kalcinace na 1200 °C se barva vzorků stále pohybuje ve žlutozelené až žlutočervené oblasti  $a^*$   $b^*$  diagramu (obr. 29). Z diagramu je patrné, že mineralizátory  $\text{KCl}$  a  $\text{H}_3\text{BO}_3$  se objevují ve žlutozelené oblasti diagramu a ostatní dva mineralizátory jsou umístěny ve žlutočervené oblasti. Umístění vzorku připraveného s mineralizátorem  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  se při zvýšení teploty výpalu na 1200 °C zase až tak nezměnilo, pouze se nepatrně zvýšila červená souřadnice  $a^*$ . Postupně dochází k ubývání zeleného odstínu (mineralizátor  $\text{KCl}$ ) a následně zvyšování červeného odstínu (mineralizátor  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Vzorky připravené s  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  mají vyšší podíl žluté souřadnice  $b^*$  než uvedený vzorek  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připravený bez mineralizátorů. Nižší hodnotu žluté souřadnice má pouze vzorek s  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .



Obr. 29 Vliv přípravy  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  s mineralizátory na barevné souřadnice pigmentu v práškovém stavu při teplotě kalcinace 1200 °C

Z uvedených informací plyne, že přípravou vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  v prostředí mineralizátorů, bylo dosaženo výrazného zlepšení v oblasti barevných vlastností těchto pigmentů a to zejména z hlediska zvýšení sytosti barev, a získání zajímavějšího žlutého odstínu. Při aplikaci do organického pojiva i při měření v práškovém stavu v kyvetách se nejlépe osvědčily mineralizátory  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a  $\text{KCl}$ , u nichž byla zjištěna nejvyšší sytost barvy a zajímavý žlutý odstín.

### 3.1.4 Stanovení vodorozpustných látek v pigmentech typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$

Množství vodorozpustných látek bylo zjišťováno v pigmentech typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2- 0,8$ , které byly připraveny kalcinací na  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Obsah vodorozpustných látek byl v každém pigmentu změřen 2 krát. Pro tyto dvě navážky byly získány 4 údaje, ze kterých byl vypočten průměr výsledných hodnot vodorozpustných látek.

Obsah látek rozpustných ve vodě ( $w$ ) v procentech, byl vypočten podle vzorce:

$$w = \frac{2,5 \cdot m \cdot 100}{m_0} [\%]$$

kde  $m$  je hmotnost sušiny (rozdíl hmotnosti misky s odparkem a vyžíhané misky) [g] a  $m_0$  je hmotnost vzorku pigmentu [g] [3].

V tabulce 20 jsou uvedeny navážky jednotlivých vzorků a k nim uvedené hodnoty obsahu vodorozpustných látek vypočtené podle již uvedeného vzorce.

Tab. 20 Výsledky vypočtených průměrných hodnot vodorozpustných látek pro pigmenty  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  kalcinovaných při teplotě  $1200\text{ }^\circ\text{C}$

x	Navážka pigmentu [g]	w [%]	øw[%]
0,2	10,00	0,17	0,17
		0,16	
	9,65	0,16	
		0,18	
0,4	10,04	0,20	0,19
		0,21	
	9,72	0,17	
		0,17	
0,6	10,10	0,22	0,23
		0,21	
	9,61	0,26	
		0,23	
0,8	9,95	0,46	0,43
		0,42	
	9,71	0,43	
		0,41	

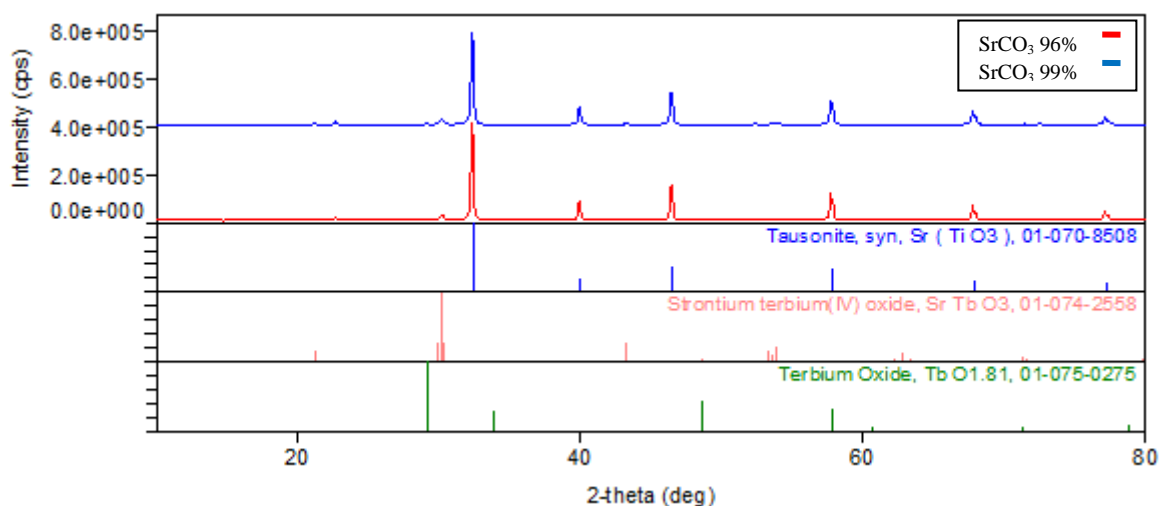
Z tabulky 20 je patrné, že se zvyšujícím se obsahem terbia ve vzorku narůstá i obsah vodorozpustných látek. Nejvyšší hodnotu vodorozpustných látek obsahuje pigment  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{O}_3$  a to 0,43 %. Jedná se však o velmi malé podíly v řádu desetin % a proto se nepředpokládá nijak významný vliv na dispergaci pigmentu do pojiva nebo na stabilitu nátěrových hmot při skladování.

### 3.1.5 Vliv čistoty výchozí suroviny na kvalitu pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$

#### 3.1.5.1 Vliv čistoty výchozí suroviny na fázové složení pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$

U pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05$  a  $0,1$  byl pomocí rentgenové difrakční analýzy zjišťován vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na fázové složení jednotlivých vzorků. K těmto účelům byla použita komerční sloučenina  $\text{SrCO}_3$  o čistotě 96 a 99 %. Připravené reakční směsi byly kalcinovány při teplotách 1100 a 1200 °C.

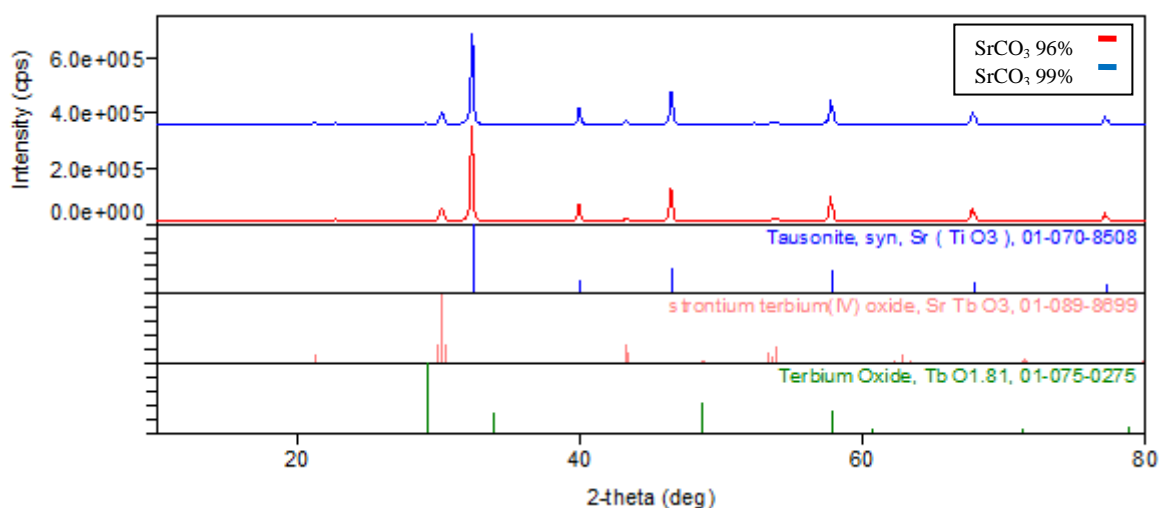
Obr. 30 zobrazuje difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_3$  připraveného z 96 % a 99 %  $\text{SrCO}_3$  získané kalcinací při teplotě 1100 °C. V případě vzorku připraveného z 96 % uhličitanu strontnatého bylo fázovou analýzou zjištěno třífázové složení. Modře označené píky znázorňují přítomnost  $\text{SrTiO}_3$  který má kubickou krystalovou strukturu. Jedná se o nejdominantněji zastoupenou fázi v tomto vzorku, s nejvyššími hodnotami intenzit. Druhou nejvíce zastoupenou fází je  $\text{SrTbO}_3$  s orthorombickou krystalovou strukturou (růžové píky). Nejméně zastoupenou fází je kubický  $\text{TbO}_{1,81}$ , kterému odpovídají zelené linie v difraktogramu.



Obr. 30 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_3$  připravené s výchozí látkou  $\text{SrCO}_3$  (96 % a 99 %) získané kalcinací na 1100 °C

Při použití výchozí látky 99 %  $\text{SrCO}_3$  při stejné kalcinační teplotě bylo rentgenovou difrakční analýzou zjištěno dvoufázové složení vzorku. Z difraktogramu je patrné, že došlo k úplné eliminaci zelených linií kubického  $\text{TbO}_{1,81}$ . A bylo získáno dvoufázové složení vzorku v podobě kubického  $\text{SrTiO}_3$ , který je i v tomto případě opět majoritní fází a orthorombického  $\text{SrTbO}_3$ . Při porovnávání difraktogramů těchto dvou připravených vzorků s různými čistotami výchozí látky  $\text{SrCO}_3$ , nebyly zjištěny žádné výrazné změny v poloze píků či ve výškách intenzit jednotlivých fází. Výška intenzit majoritní fáze  $\text{SrTiO}_3$  je u obou vzorků srovnatelná a stejná situace je pozorována i u výšky intenzit píků  $\text{SrTbO}_3$ .

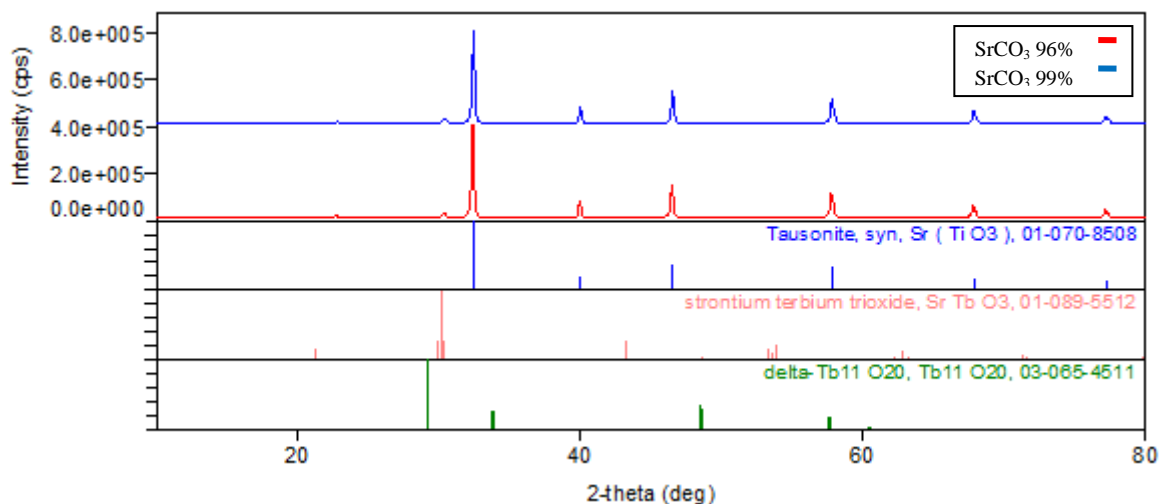
Třífázové složení vzorku bylo zjištěno i pro vzorek  $\text{SrTi}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_3$  připraveného z 96 %  $\text{SrCO}_3$  získaného při kalcinaci 1100 °C (obr. 31). Jedná o nalezení fází  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrTbO}_3$  a  $\text{TbO}_{1,81}$ . Nejvíce zastoupenou fází je opět  $\text{SrTiO}_3$ , který má kubickou krystalovou strukturu. Dále byl detekován orthorombický  $\text{SrTbO}_3$ , který je druhou nejvíce zastoupenou fází. Poslední přítomnou fází je  $\text{TbO}_{1,81}$ , který má kubickou krystalovou strukturu a je nejméně zastoupenou fází ve vzorku. Stejný vzorek  $\text{SrTi}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_3$  připravený z čistější výchozí suroviny (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) poskytuje opět dvoufázové složení vzorku, kde je obsažen kubický  $\text{SrTiO}_3$  jako majoritní fáze a druhý  $\text{SrTbO}_3$ , který má orthorombickou krystalovou strukturu. Se zvýšením obsahu terbia ve vzorku se mírně snižuje intenzita píků majoritní fáze  $\text{SrTiO}_3$  a mírně narůstá intenzita píků u fáze  $\text{SrTbO}_3$  u obou uvedených difraktogramů.



Obr. 31 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_3$  připravené s výchozí látkou  $\text{SrCO}_3$  (96 % a 99 %) získané kalcinací na 1100 °C

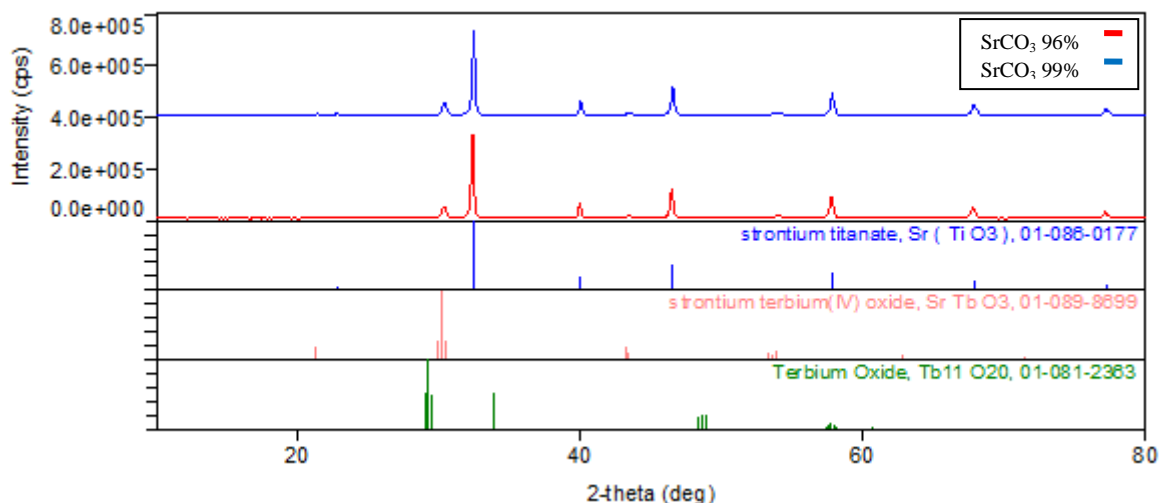
Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_3$  připravené z výchozí látky  $\text{SrCO}_3$  (96 % a 99 %) získané kalcinací na 1200 °C jsou uvedeny na obr. 32. Vzorek připravený z 96 % uhličitanu vykazuje třífázové složení. Nejvyšší intenzitu mají linie odpovídající fází

perovskitového oxidu  $\text{SrTiO}_3$ , který je kubický, vedle něj byly detekovány linie orthorombického  $\text{SrTbO}_3$  a poslední nejméně zastoupenou fází tvoří triklinický směsný oxid terbia delta-  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ . Vzorek  $\text{SrTi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_3$  připravený z čistější výchozí suroviny poskytuje opět dvoufázové složení. Převažující fází je opět kubický  $\text{SrTiO}_3$  a druhou přítomnou fází je orthorombický  $\text{SrTbO}_3$ . Při zvýšení teploty kalcinace na  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  dochází k mírnému navýšení intenzit u všech detekovaných fází při porovnání stejného vzorku  $\text{SrTi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_3$  kalcinovaného při  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .



Obr. 32 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_3$  připravené z výchozí látky  $\text{SrCO}_3$  (96 % a 99 %) získané kalcinací na  $1200\text{ }^\circ\text{C}$

Na obr. 33 jsou prezentovány difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_3$  připravené z výchozí látky  $\text{SrCO}_3$  (96 % a 99 %) získané kalcinací na  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Opět bylo pomocí rentgenové difrakční analýzy zjištěno třífázové složení vzorku (připraveného z  $\text{SrCO}_3$  96 %) a dvoufázové složení u vzorku připraveného z čistější výchozí suroviny. Třífázové složení bylo v tomto případě identifikováno fázemi  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrTbO}_3$  a  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ . Nejvyšší intenzitu píků má kubický  $\text{SrTiO}_3$ . Krystalová struktura fáze  $\text{SrTbO}_3$  s druhou nejvyšší intenzitou zůstává stále stejná, tedy orthorombická. Opravdu v minimálním množství je obsažen také oxid terbia v podobě  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ , který má triklinickou krystalovou strukturu. Ve vzorku  $\text{SrTi}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_3$  připraveném s čistější výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  byly identifikovány pouze dvě fáze a to nejvíce zastoupená fáze  $\text{SrTiO}_3$  s kubickou krystalovou strukturou a druhá méně zastoupená fáze  $\text{SrTbO}_3$  s orthorombickou krystalovou strukturou. Zvýšení obsahu terbia ve vzorku se projevuje mírným snížením intenzit píků majoritní fáze  $\text{SrTiO}_3$  a nepatrným nárůstem intenzit píků fáze  $\text{SrTbO}_3$  v obou uvedených difraktogramech.



Obr. 33 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_3$  připravené z výchozí látky  $\text{SrCO}_3$  (96 % a 99 %) získané kalcinací na 1200 °C

Použitím čistější výchozí suroviny (99 %  $\text{SrCO}_3$ ), byla z difraktogramů zjištěna poměrně viditelná změna ve fázovém složení jednotlivých vzorků. Sice nebylo dosaženo žádoucího jednofázového pevného roztoku typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , ale podařilo se získat dvoufázové složení vzorku, obsahující dvě perovskitové fáze kubický  $\text{SrTiO}_3$  a orthorombický  $\text{SrTbO}_3$ . Tímto bylo prokázáno, že použití čistější výchozí suroviny má jednoznačně vliv na fázové složení vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .

### 3.1.5.2 Vliv čistoty výchozí suroviny na velikost částic a barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$

Pigmenty  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05$  a  $0,1$ , při jejichž přípravě byly použity komerční sloučeniny  $\text{SrCO}_3$  o čistotě 96 a 99 %, byly po provedeném mokřím mletí v planetovém mlýnku hodnoceny z pohledu distribuce velikosti částic a barevných vlastností.

V tabulce 21 jsou uvedeny výsledky barevných vlastností (po aplikaci do organického pojiva) i velikostí pigmentových částic vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05$  a  $0,1$ , při teplotě kalcinace 1100 °C. Distribuce velikostí pigmentových částic jsou reprezentované hodnotami  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$ . Z tabulky je patrné, že velikost částic uvedených pigmentů připravených z čistější výchozí suroviny se oproti vzorkům připraveným z 96 % uhličitanu nijak výrazně nemění a jsou u nich pozorovány jen velmi malé rozdíly. Hodnoty  $d_{50}$  se pohybují v poměrně úzkém rozmezí 0,75- 0,87  $\mu\text{m}$ .

Složení vzorku  $x = 0,05$  při použití 99 %  $\text{SrCO}_3$  vykazuje vyšší hodnotu jasové složky  $L^*$ , což není z hlediska barevnosti žádoucí, avšak poskytuje vyšší hodnotu sytosti  $S = 24,69$  než u vzorku připraveného z 96 % uhličitanu. Úhel barevného odstínu  $H^\circ$  se poměrně výrazně

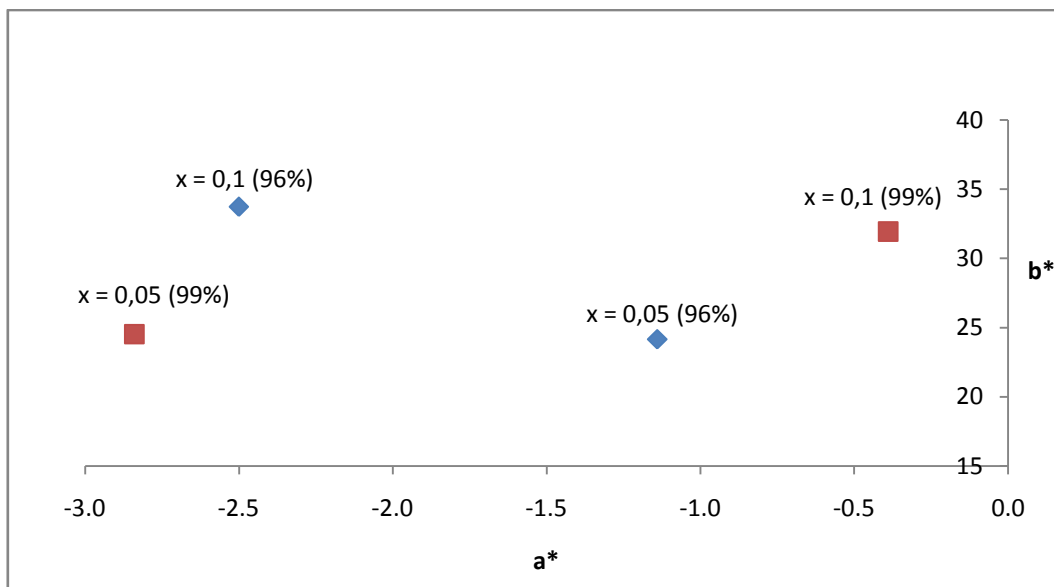
liší a odpovídá žlutozelenému zabarvení pigmentu s výraznějším odstínem do zelena, protože obsahuje více zelené souřadnice  $a^*$  než vzorek  $x = 0,05$  (96 %  $\text{SrCO}_3$ ) viz obr. 36. Naprosto rozdílný výsledek je patrný u složení  $x = 0,1$  při použití 99 %  $\text{SrCO}_3$ , kdy pozorujeme snížení jasové složky  $L^*$ , snížení sytosti  $S$  a rovněž snížení velikosti úhlu barevného odstínu  $H^\circ$  na  $90,70^\circ$ , což značí menší množství zeleného odstínu v pigmentu. V porovnání s pigmentem připraveného z 96 % uhličitanu strontnatého došlo u tohoto složení ke zlepšení ve snížení jasové složky a získání zajímavějšího žlutého pigmentu s menším podílem zeleného odstínu. Bylo zjištěno, že celková barevná diference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$ , je u vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) rovna 2,30, což značí postřehnutelnou barevnou diferencí. Pro vzorek  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) je hodnota  $\Delta E_{\text{CIE}}^* = 3,66$ , což značí velkou barevnou diferencí.

Tab. 21 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva ( $1100^\circ\text{C}$ )

x	$L^*$	S	$H^\circ$	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$	$d_{50}$	$d_{10}-d_{90}$
0,05 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	88,62	24,19	92,70	–	0,85	0,36-2,02
0,05 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	90,12	24,69	96,60	2,30	0,87	0,40-2,84
0,1 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	87,64	33,82	94,24	–	0,75	0,23-1,94
0,1 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	86,28	31,94	90,70	3,66	0,84	0,38-2,00

Pro lepší přehlednost byly vytvořeny tzv.  $a^*$   $b^*$  diagramy, které ukazují, v jakých barevných oblastech se vyskytují připravené pigmenty (obr. 34). Tyto připravené pigmenty se pohybují ve žlutozelené oblasti diagramu. Složení vzorku  $x = 0,05$  při použití 99 %  $\text{SrCO}_3$  vykazuje velký posun oproti vzorku  $x = 0,05$  (96 %  $\text{SrCO}_3$ ) způsobený výrazným navýšením zelené souřadnice  $a^*$ , což je z hlediska získání výraznějšího žlutého odstínu spíše nežádoucí. Žlutá souřadnice  $b^*$  se u vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) mírně zvyšuje. Naprosto obráceně se chová vzorek  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ), u kterého se naopak výrazně snižuje hodnota zelené souřadnice  $a^*$  (oproti vzorku  $x = 0,1$  96 %  $\text{SrCO}_3$ ), tudíž dochází k posunu tohoto vzorku blíže středu barevnostního kříže a tedy k získání čistšího žlutého zabarvení pigmentu. Hodnota souřadnice  $b^*$  se u vzorku  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) lehce snižuje, ale nejedná o nijak markantní rozdíly.





Obr. 34 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO<sub>3</sub> na barevné souřadnice pigmentu SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> aplikovaného do organického pojiva (1100 °C)

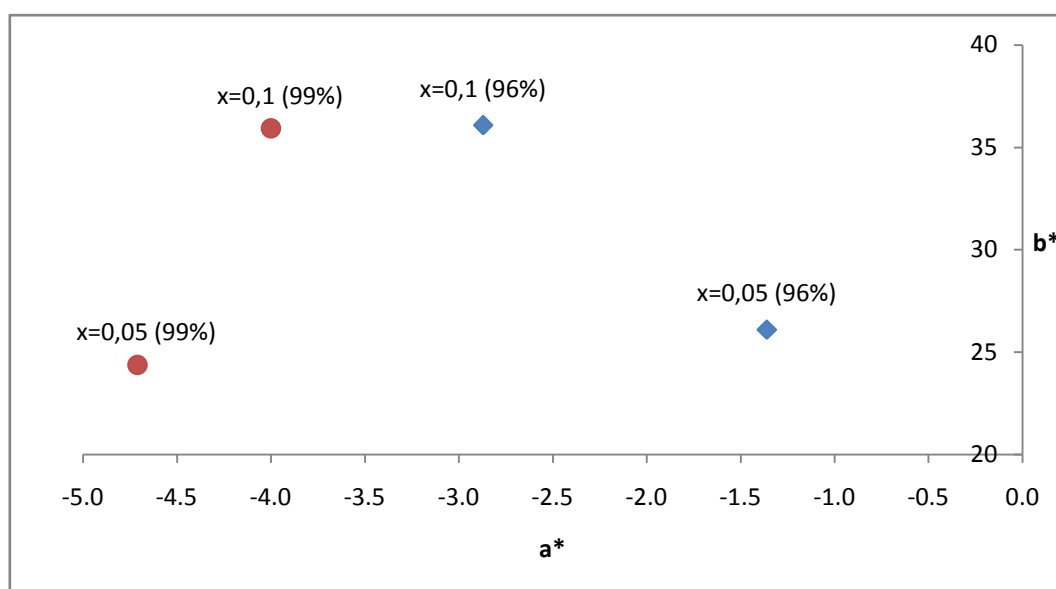
V tabulce 22 jsou uvedeny výsledky barevných vlastností (po aplikaci do organického pojiva) i velikostí pigmentových částic vzorků SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, kde  $x = 0,05$  a  $0,1$  při teplotě kalcinace 1200 °C. Velikost částic uvedených pigmentů připravených z čistější výchozí suroviny se oproti vzorkům připraveným z 96 % SrCO<sub>3</sub> opět nijak výrazně nemění a jsou u nich pozorovány jen velmi malé rozdíly. Hodnoty  $d_{50}$  se pohybují v širším rozmezí než při teplotě kalcinace 1100 °C, a to 0,73- 0,91 μm.

Vzorky o složení  $x = 0,05$  i  $0,1$  (99 % SrCO<sub>3</sub>) poskytují stejné výsledky oproti vzorkům připraveným s 96 % SrCO<sub>3</sub>. V obou případech dochází při použití 99 % uhličitanu ke zvýšení hodnot jasové složky  $L^*$ , snížení hodnot sytosti  $S$  a zvýšení úhlů barevného odstínu  $H^\circ$ , což nepřináší zlepšení barevných vlastností pigmentů. Naopak dochází spíše ke zhoršení výsledků v barevnosti. Tomuto zjištění nasvědčuje i  $a^* b^*$  diagram na obr. 35, ve kterém se vzorky  $x = 0,05$  a  $0,1$  (99 % SrCO<sub>3</sub>) výrazně posunují směrem od středu barevnostního kříže, tudíž se u nich zvyšuje podíl zelené souřadnice  $a^*$  oproti vzorkům připravených z 96 % SrCO<sub>3</sub>. Žlutá souřadnice  $b^*$  se u obou vzorků snižuje  $x = 0,05$  a  $0,1$  (99 % SrCO<sub>3</sub>), což způsobuje i snížení sytosti pigmentů. Z hlediska celkové barevné difference  $\Delta E_{CIE}^*$  byla oproti teplotě výpalu 1100 °C zjištěna opačná situace, kdy u vzorku  $x = 0,05$  (99 % SrCO<sub>3</sub>) byla zjištěna větší barevná difference než u vzorku  $x = 0,1$  (99 % SrCO<sub>3</sub>). Pro vzorek  $x = 0,05$  (99 % SrCO<sub>3</sub>) je celková barevná difference rovna 5,48, což značí velkou barevnou diferencí. U vzorku s vyšším obsahem terbia  $x = 0,1$  (99 % SrCO<sub>3</sub>) byla vypočtena nižší hodnota a to 1,49, z čehož vyplývá, že se jedná o stěžší postřehnutelnou barevnou

diferenci, tudíž téměř stejný barevný odstín pigmentu jako u vzorku  $x = 0,1$  (96 %  $\text{SrCO}_3$ ). Použitím čistější výchozí látky v tomto případě přineslo spíše zhoršení v barevnosti pigmentů.

Tab. 22 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva (1200 °C)

x	L*	S	H°	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$	d <sub>50</sub>	d <sub>10</sub> -d <sub>90</sub>
0,05 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	87,97	26,14	92,98	–	0,86	0,40-1,93
0,05 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	91,95	24,83	100,93	5,48	0,77	0,37-1,72
0,1 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	87,50	36,19	94,55	–	0,91	0,38-2,20
0,1 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	88,46	36,15	96,35	1,49	0,73	0,33-1,63



Obr. 35 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na barevné souřadnice pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva (1200 °C)

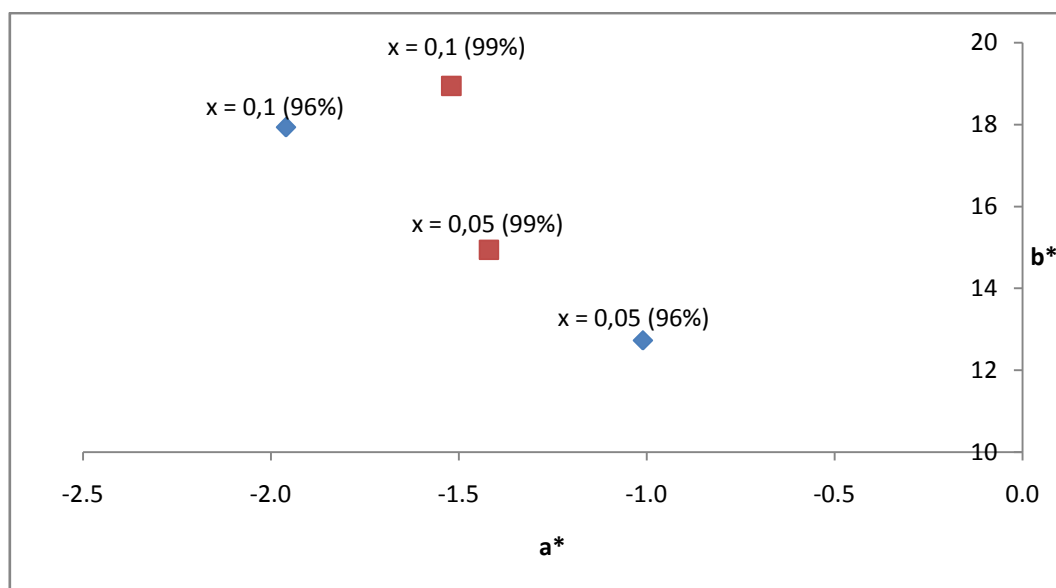
Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  byl studován také u vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05$  a  $0,1$ , měřených v práškovém stavu (teplota výpalu 1100 °C), jejichž barevné vlastnosti jsou prezentovány v tabulce 23. Jasová složka  $L^*$  se mírně zvyšuje pro vzorky  $x = 0,05$  i  $0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ), což není pozitivní zjištění z hlediska barevných vlastností pigmentů, avšak zároveň se u obou složení při použití čistější výchozí suroviny zvyšuje i sytost  $S$  a to na hodnoty 15,01 (z 12,77) a 19,00 (z 18,04). Pro vzorek  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) se mírně zvyšuje hodnota úhlu barevného odstínu  $H^\circ$ , což značí mírný nárůst zelené souřadnice  $a^*$  a tedy vede ke vzniku zelenějšího odstínu žlutého pigmentu. Opačný jev je pozorován u složení vzorku  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ), kdy se úhel barevného odstínu  $H^\circ$  naopak snižuje na

hodnotu  $94,59^\circ$  a pigment tak získává méně zeleného odstínu  $a^*$  oproti pigmentu  $x = 0,1$  připraveného z 96 % uhličitanu strontnatého. Pro vzorek  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) byla zjištěna velká barevná diference 3,38. Nižší hodnota celkové barevné diference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$  byla zjištěna u vzorku  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) a to 2,79, což značí postřehnutelnou barevnou diferencí oproti vzorku  $x = 0,1$  (96 %  $\text{SrCO}_3$ ).

Tab. 23 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu ( $1100^\circ\text{C}$ )

x	L*	S	H°	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$
0,05 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	81,71	12,77	94,54	–
0,05 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	84,24	15,01	95,43	3,38
0,1 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	78,95	18,04	96,24	–
0,1 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	81,51	19,00	94,59	2,79

Vzorky  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05$  a  $0,1$ , připravené z 96 % i 99 % výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  se pohybují opět ve žlutozelené oblasti diagramu (obr. 36).



Obr. 36 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na barevné souřadnice pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu ( $1100^\circ\text{C}$ )

Zelená souřadnice  $a^*$  se u vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) zřetelně navyšuje oproti vzorku o složení  $x = 0,05$  (96 %  $\text{SrCO}_3$ ). Naopak snižující se hodnota zelené souřadnice  $a^*$  je pozorována pro vzorek  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ), což lze považovat za zlepšení v barevnosti oproti vzorku  $x = 0,1$  (96 %  $\text{SrCO}_3$ ), který tak získává více žlutého odstínu bez nádechu do

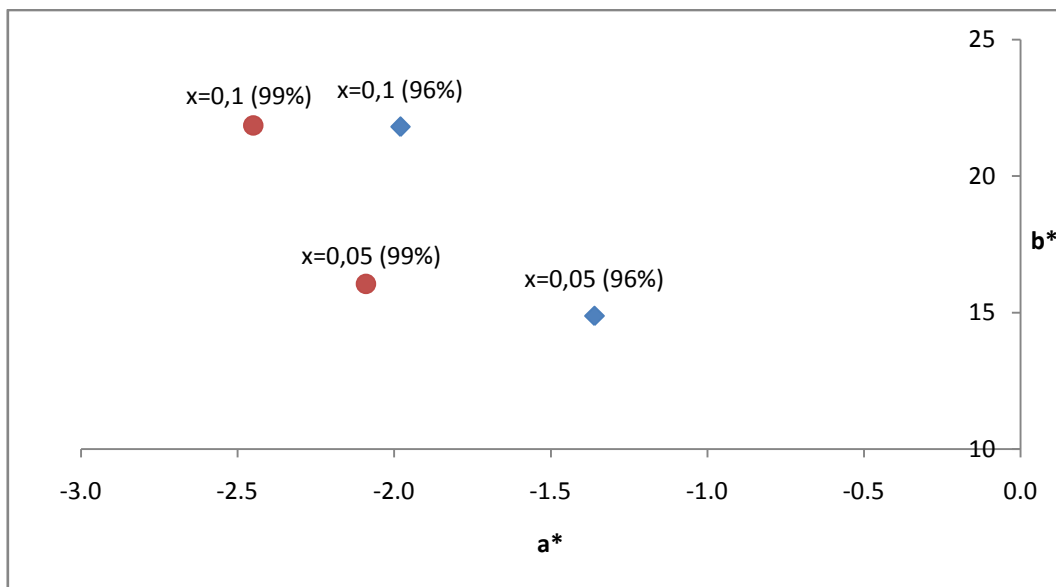
zelená. V případě vzorků o složení  $x = 0,05$  a  $0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) měřených v práškovém stavu dochází ke zřetelnému navyšování souřadnice  $b^*$ , což znamená vyšší podíl žlutého odstínu ve výsledném vybarvení těchto pigmentů.

Příprava vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05$  a  $0,1$  z čistější výchozí surovinou  $\text{SrCO}_3$  vedla ke zvýšení hodnot  $L^*$ ,  $S$  i  $H^\circ$  (uvedených v tab. 24). Zvýšení teploty výpalu na  $1200^\circ\text{C}$ , přineslo zvýšení sytosti u všech vzorků oproti vzorkům kalcinovaných při nižší teplotě kalcinace ( $1100^\circ\text{C}$ ). K poměrně velkému rozdílu došlo hlavně při zvýšení sytosti  $S$  u vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ), kdy se sytost zvýšila z 14,94 na 16,19. Pro složení vzorku  $x = 0,1$  se sytost zvyšuje pouze nepatrně a to z 21,89 na 21,99. V obou případech se rovněž zvyšuje hodnota úhlu barevného odstínu, jemuž odpovídá žlutý odstín pigmentu, ale s větším podílem zelené souřadnice  $a^*$  než je tomu u vzorků připravených z 96 % uhličitanu strontnatého. Celková barevná diference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$  se u vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) poměrně zřetelně snižuje (oproti teplotě výpalu  $1100^\circ\text{C}$ ) a hodnota 2,07 odpovídá postřehnutelné barevné diferenci. U vzorku  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) byla rovněž zjištěna ještě nižší hodnota 1,14, což odpovídá stěží postřehnutelné barevné diferenci.

Jak je patrné z  $a^* b^*$  diagramu na obr. 37, opět se připravené pigmenty pohybují ve žlutozelené oblasti. Oproti předchozímu diagramu se při teplotě kalcinace  $1200^\circ\text{C}$  výrazně zvyšuje zelená souřadnice  $a^*$  pro vzorek  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) a k mírnému navýšení dochází i u vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ). v porovnání se vzorky  $x = 0,05$  a  $0,1$  (96 %  $\text{SrCO}_3$ ) se souřadnice  $a^*$  výrazně snižuje u obou vzorků připravených za použití čistější výchozí suroviny. K výrazné změně hodnoty žluté souřadnice  $b^*$  z 14,88 na 16,05 dochází pouze u vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ). Pro druhý vzorek ( $x = 0,1$ ) připravený z 99 % uhličitanu strontnatého je zvýšení žluté souřadnice  $b^*$  minimální.

Tab. 24 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu ( $1200^\circ\text{C}$ )

<b>x</b>	<b>L*</b>	<b>S</b>	<b>H°</b>	<b><math>\Delta E_{\text{CIE}}^*</math></b>
0,05 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	82,01	14,94	95,22	–
0,05 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	83,56	16,19	97,42	2,07
0,1 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	81,02	21,89	95,19	–
0,1 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	82,06	21,99	96,40	1,14



Obr. 37 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO<sub>3</sub> na barevné souřadnice pigmentu SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> v práškovém stavu (1200 °C)

Z popisu uvedených barevných vlastností a distribuce velikosti částic pigmentů plyne, že čistota výchozích surovin do jisté míry ovlivňuje barevné vlastnosti zkoumaných pigmentů SrTi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a to jak v případě aplikace do organického pojiva, tak i v práškovém stavu. U pigmentů aplikovaných do organického pojiva bylo zjištěno, že při teplotě kalcinace 1100 °C pro složení x = 0,05 (99 % SrCO<sub>3</sub>) došlo ke zvýšení sytosti a u vzorku o obsahu terbia x = 0,1 (99 % SrCO<sub>3</sub>) nastalo zlepšení barevného odstínu posunutím blíže ke středu barevnostního kříže. U pigmentů měřených v práškovém stavu v kyvetách bylo zjištěno zlepšení z hlediska nárůstu sytosti barev a to při obou kalcinačních teplotách.

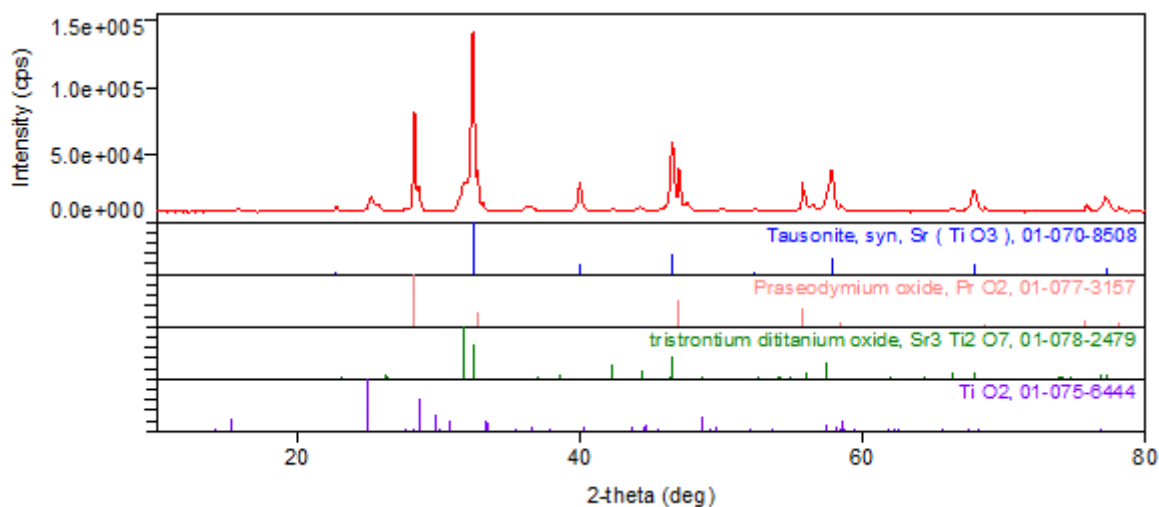
## 3.2 Pigmenty typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$

### 3.2.1 Výsledky fázové analýzy pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$

#### 3.2.1.1 Vliv teploty kalcinace na fázové složení pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$

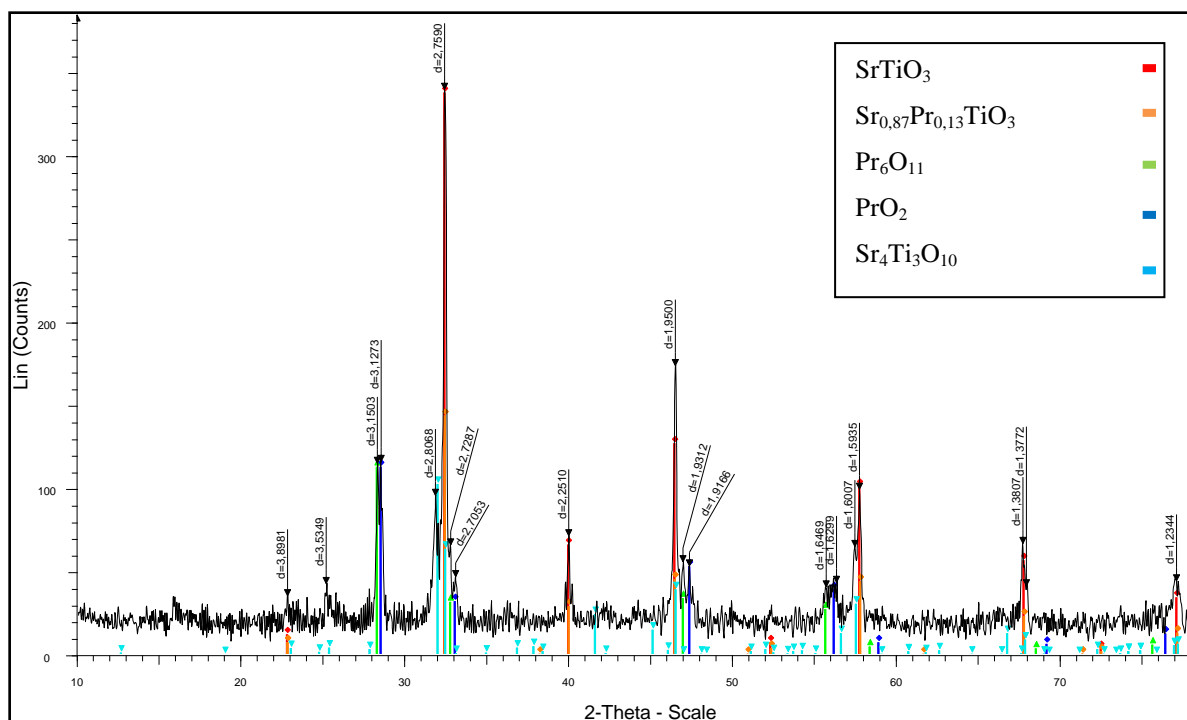
Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo u pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2$ ,  $0,4$ , zjišťováno fázové složení jednotlivých vzorků, při teplotách kalcinace 1100 a 1200 °C. Výsledky rentgenové difrakční analýzy již při nejnižším složení ( $x = 0,2$ ) při teplotě kalcinace 1100 °C, vykazuje čtyřfázové složení pigmentu (obr. 38).

Nejvyšší intenzitu mají modře označené linie odpovídající fázi perovskitového oxidu  $\text{SrTiO}_3$ , který má kubickou krystalovou strukturu. Jedná se o nejdominantněji zastoupenou fázi v tomto vzorku. Druhou identifikovanou fází je  $\text{PrO}_2$ , který má rovněž kubickou krystalovou strukturu (růžové linie). Zelené linie představují přítomnost tetragonálního  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  a poslední nejméně zastoupenou fází je  $\text{TiO}_2$  s monoklinickou krystalovou strukturou (fialově zbarvené linie).



Obr. 38 Difraktogram vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_3$  při teplotě kalcinace 1100 °C

Ani při zvýšení teploty kalcinace na 1200 °C (obr. 39), nebylo docíleno zlepšení fázového složení. Při vyšší teplotě kalcinace 1200 °C bylo identifikováno rentgenovou difrakční analýzou u vzorku se stejným obsahem praseodymu ( $x = 0,2$ ) pět přítomných fází a to  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0,87}\text{Pr}_{0,13}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{PrO}_2$  a  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ .



Obr. 39 Difraktogram vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_3$  při teplotě kalcinace  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (měřeno doc. Ing. L. Benešem, CSc.)

Nejvyšší intenzitu mají červeně vyznačené píky odpovídající opět perovskitovému oxidu  $\text{SrTiO}_3$ , který má kubickou strukturu. Druhou nejvíce zastoupenou fází je tetragonální  $\text{Sr}_{0,87}\text{Pr}_{0,13}\text{TiO}_3$  označen v difraktogramu oranžovými liniemi. Dalšími detekovanými fázemi jsou dva různé oxidy praseodymu  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  a  $\text{PrO}_2$ , které mají oba kubickou strukturu. Poslední nejméně zastoupenou fází je  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  s tetragonální strukturou.

Vzhledem k tomu, že ani při teplotě výpalu  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  nebyl připraven jednofázový produkt, byl proveden i výpal na vyšší teplotu ( $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ), avšak u vzorků došlo k tzv. spečení, tudíž nemohly být produkty dále zpracovány či charakterizovány.

Z výsledků fázové analýzy plyne, že ani u nejnižšího množství vnesených iontů praseodymu do mřížky  $\text{SrTiO}_3$  ( $x = 0,2$ ) a při nejvyšší možné teplotě kalcinace ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ), nebylo dosaženo požadovaného jednofázového produktu. Při zvýšení obsahu praseodymu ve vzorku na hodnotu ( $x = 0,4$ ) již nebyla získána perovskitová struktura vůbec, z čehož se dá usuzovat, že metodika přípravy těchto pigmentů je z hlediska fázového složení nevyhovující.

### 3.2.2 Hodnocení distribuce velikosti částic pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$

U všech připravených pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2, 0,4, 0,6$  a  $0,8$  kalcinovaných na teplotu  $1100$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  byla po provedeném mokřém mletí v planetovém mlýnku hodnocena distribuce velikosti částic. Vliv rostoucího obsahu praseodymu ve

vzorcích na distribuci velikosti částic při daných teplotách kalcinace je uveden v následujících tabulkách.

V tabulce 25 je zobrazen vliv rostoucího obsahu praseodymu na velikost částic při teplotě kalcinace 1100 °C. Naměřené hodnoty  $d_{50}$  se pohybují v poměrně úzkém rozmezí, a to 0,91- 1,51  $\mu\text{m}$ . Se zvyšujícím se obsahem praseodymu ve vzorku se zvyšuje velikost částic  $d_{90}$ , a zároveň roste i střední velikost částic  $d_{50}$ . Nejširší rozptyl mezi naměřenými hodnotami poskytují výsledky  $d_{90}$ , které se pohybují od 1,90 do 5,69  $\mu\text{m}$ .

Tab. 25 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na velikost částic pro  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  při teplotě kalcinace 1100 °C

<b>x</b>	<b><math>d_{10}</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b><math>d_{50}</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b><math>d_{90}</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
0,2	0,44	0,91	1,90
0,4	0,49	1,13	2,76
0,6	0,60	1,51	3,47
0,8	0,57	1,51	5,69

Před úpravou granulometrie mokrým mletím v planetovém mlýnku, byla ověřena distribuce velikosti částic pigmentů  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  připravených kalcinací na teplotu 1200 °C (tabulka 26). V tabulce 27 jsou uvedeny výsledky distribuce velikostí částic stejných pigmentů po granulometrické úpravě. Mezi těmito dvěma tabulkami jsou viditelné velmi markantní rozdíly ve velikostech částic reprezentovaných všemi hodnotami. Nejvíce patrná je změna v řádech desítek  $\mu\text{m}$  u hodnot  $d_{90}$ . Před mletím se velikosti částic  $d_{90}$  pohybovaly v rozpětí 25,69- 35,36  $\mu\text{m}$  a mletím byly sníženy na 2,27- 6,39  $\mu\text{m}$ . Zajímavější z hlediska aplikovatelnosti jsou však střední velikosti částic  $d_{50}$ , které se v obou případech (před i po mletí) se zvyšujícím se obsahem praseodymu zvyšují. Střední hodnoty velikosti částic se u vzorků s praseodymem bez mletí pohybují v rozmezí 2,09- 4,48  $\mu\text{m}$  a po mletí se pohybují v intervalu 0,94- 1,33  $\mu\text{m}$ . Nejvyšší hodnoty u všech měřených velikostí částic po mletí poskytuje vzorek s nejvyšším obsahem praseodymu  $x = 0,8$ .



Tab. 26 Velikost částic pigmentů  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  při výpalu 1200 °C bez mletí

x	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
0,2	0,63	2,09	25,69
0,4	0,82	2,75	32,78
0,6	1,12	3,66	31,12
0,8	1,63	4,48	35,36

Tab. 27 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na velikost částic pro  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  při teplotě kalcinace 1200 °C

x	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
0,2	0,45	0,94	2,27
0,4	0,46	1,11	3,86
0,6	0,50	1,20	3,53
0,8	0,52	1,33	6,39

Z pohledu granulometrického složení pomletých pigmentů lze konstatovat, že jejich střední hodnoty velikosti částic  $d_{50}$  jsou v obou případech nižší než 1,6  $\mu\text{m}$  a 90 % částic nepřesáhne hodnoty vyšší než 7  $\mu\text{m}$ , což je optimální granulometrické složení vhodné pro aplikaci pigmentů do organického pojivového systému.

### 3.2.3 Hodnocení barevnosti pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$

#### 3.2.3.1 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$

Pigmenty typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  byly posuzovány z hlediska vlivu rostoucího obsahu praseodymu na jejich barevné vlastnosti při teplotách kalcinace 1100 a 1200 °C, a to po aplikaci do organického pojiva i v práškovém stavu. V tabulkách 28 a 29 jsou uvedeny barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  po aplikaci do organického pojiva. V těchto tabulkách je pro porovnání barevných vlastností uveden také zvolený standard, komerční sloučenina  $\text{SrTiO}_3$  o čistotě 99<sup>+</sup> %. Pigmenty typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  jsou zbarveny od světlejší hnědé po tmavě hnědou barvu, v závislosti na zvyšujícím se obsahu praseodymu ve vzorku. Standard  $\text{SrTiO}_3$ , který má bílou barvu, má nejvyšší hodnotu jasové složky  $L^*$  a barevného odstínu  $H^\circ$ .

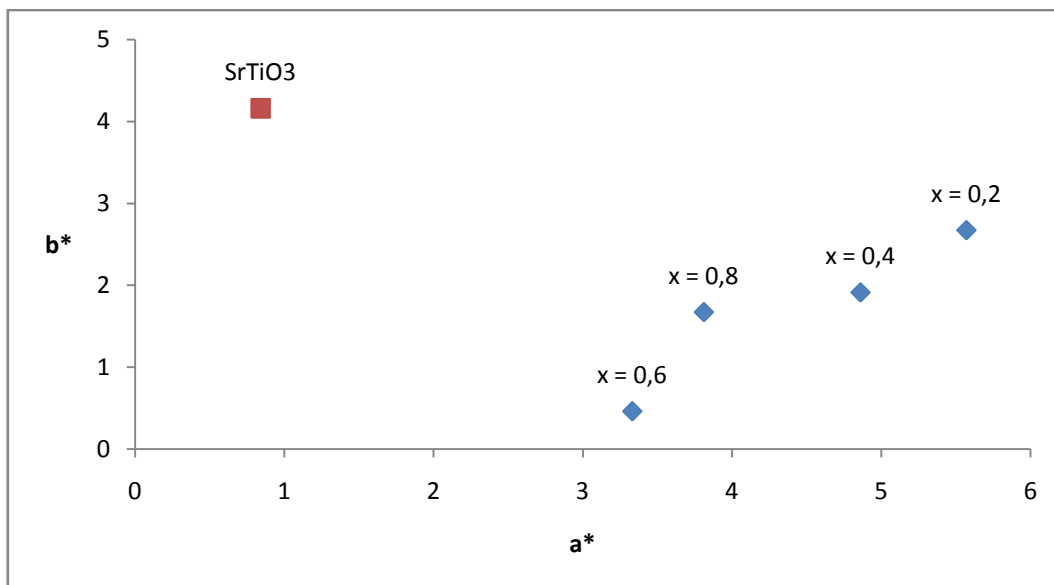
Jasová složka  $L^*$  je oproti standardu výrazně nižší a postupně klesá se zvyšujícím se obsahem praseodymu ve vzorcích. Nejvyšší hodnota sytosti byla zaznamenána u vzorku s nejnižším obsahem praseodymu ( $x = 0,2$ ) a to 6,18, přičemž tento vzorek má i nejvyšší

hodnotu úhlu barevného odstínu  $H^\circ = 25,61^\circ$ , odpovídající světle hnědému zabarvení. Se zvyšujícím se obsahem praseodymu ve vzorku klesá sytost  $S$  pigmentů až po složení  $x = 0,6$  ( $S = 3,36$ ), avšak pro  $x = 0,8$  je zase mírně vyšší (4,16). Mezi vzorkem s obsahem praseodymu  $x = 0,8$  a standardem je největší barevná diference  $\Delta E_{CIE}^*$  ( $\Delta E_{CIE}^* = 60,31$ ).

Tab. 28 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné vlastnosti pigmentu  $SrTi_{1-x}Pr_xO_3$  aplikovaného do organického pojiva (teplota kalcinace  $1100^\circ C$ )

x	L*	a*	b*	S	H°	$\Delta E_{CIE}^*$
$SrTiO_3$	93,01	0,84	4,16	4,24	78,58	-
0,2	46,53	5,57	2,67	6,18	25,61	46,74
0,4	36,30	4,86	1,91	5,22	21,46	56,64
0,6	33,15	3,33	0,46	3,36	7,86	60,03
0,8	32,82	3,81	1,67	4,16	23,67	60,31

V  $a^* b^*$  diagramu na obr. 40 je zobrazen vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné souřadnice pigmentu  $SrTi_{1-x}Pr_xO_3$  aplikovaného do organického pojiva při teplotě výpalu  $1100^\circ C$ . Barva těchto pigmentů se pohybuje ve žlutočervené oblasti  $a^* b^*$  diagramu. Oproti standardu se velmi výrazně liší posunem obou barevných souřadnic, což znamená snížením žluté souřadnice  $b^*$  a navýšením červené souřadnice  $a^*$ . Se zvyšujícím se obsahem praseodymu ve vzorku dochází k postupnému snižování hodnoty žluté souřadnice  $b^*$  až po složení  $x = 0,6$  a následně se její hodnota pro složení  $x = 0,8$  výrazně zvýší. Souřadnice  $a^*$  se u pigmentů  $SrTi_{1-x}Pr_xO_3$  naopak snižuje se zvyšujícím se množstvím praseodymu ve vzorcích po složení  $x = 0,6$ . Vzorek  $x = 0,8$  tuto linii nedeří a dochází u něj opět k mírnému zvýšení červené souřadnice  $a^*$ . Nejvyšší naměřené hodnoty souřadnic  $a^*$  i  $b^*$  a tím i nejvyšší sytost vykazuje pigment  $SrTi_{0,8}Pr_{0,2}O_3$ .



Obr. 40 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné souřadnice pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva (teplota kalcinace 1100 °C)

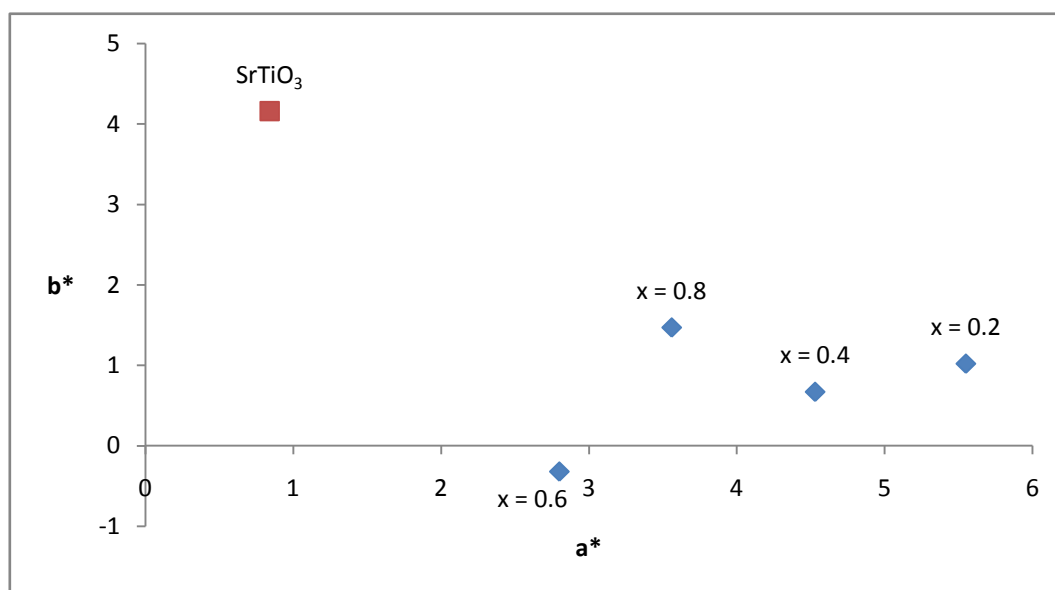
Po aplikaci do organického pojiva byl rovněž měřen vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  při teplotě kalcinace 1200 °C. Z tabulky 29 je patrné, že zvýšením teploty kalcinace o 100 °C, se snížila jasová složka  $L^*$ , což je z hlediska barevnosti rozhodně přínosem, ale zároveň došlo i ke snížení sytosti  $S$ . Dále je pozorována i změna úhlů barevného odstínu  $H^\circ$ , který se poměrně výrazně snížil téměř pro všechny vzorky, s výjimkou složení  $x = 0,8$ , kde změna není až tak markantní. Při zvyšování obsahu praseodymu do hodnoty  $x = 0,6$  ve vzorcích dochází ke snižování jasové složky  $L^*$ . S dalším navýšením obsahu vnesených iontů praseodymu hodnota jasové složky opět mírně narůstá. Sytost  $S$  se snižuje v závislosti na zvyšujícím se obsahu praseodymu. Nejvyšší hodnotu sytosti má vzorek obsahující nejmenší množství praseodymu ( $x = 0,2$ ), a to  $S = 5,64$ . Největší barevná diference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$  mezi vzorkem a standardem nastala u vzorku o obsahu praseodymu  $x = 0,6$ , kde  $\Delta E_{\text{CIE}}^* = 60,33$ .

Tab. 29 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva (teplota kalcinace 1200 °C)

x	$L^*$	$a^*$	$b^*$	S	$H^\circ$	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$
SrTiO <sub>3</sub>	93,01	0,84	4,16	4,24	78,58	-
0,2	44,58	5,55	1,02	5,64	10,41	48,76
0,4	34,88	4,53	0,67	4,58	8,41	58,35

0,6	32,88	2,80	-0,32	2,82	353,48	60,33
0,8	32,96	3,56	1,47	3,85	22,44	60,17

Barevné souřadnice  $a^*$  a  $b^*$  se od standardu opět velice výrazně odlišují, a oproti předchozím vzorkům kalcinovaným při 1100 °C se posunují v  $a^*$   $b^*$  diagramu o něco níže, což znamená snížení žluté souřadnice  $b^*$  a zároveň posun vzorku o obsahu praseodymu  $x = 0,6$  až do modročervené oblasti diagramu (obr. 41). Zbytek vzorků zůstává umístěn stále ve žlutočervené oblasti diagramu. Oproti standardu se vzorky opět velmi výrazně liší posunem obou barevných souřadnic. Všechny vzorky si zachovávají stejný trend jako v předchozím případě (teplota kalcinace na 1100 °C), což znamená, že se zvyšujícím se obsahem praseodymu ve vzorku se postupně snižuje žlutá souřadnice  $b^*$  až po složení  $x = 0,6$  a následně dochází k prudkému navýšení této souřadnice pro složení  $x = 0,8$ . Množství červeného odstínu se oproti standardu rovněž zřetelně odlišuje. S rostoucí hodnotou  $x$  dochází ke snižování množství červeného souřadnice  $a^*$ , pouze u vzorku s nejvyšším obsahem praseodymu ( $x = 0,8$ ) dochází opět k malému navýšení této souřadnice.



Obr. 41 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné souřadnice pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva (teplota kalcinace 1200 °C)

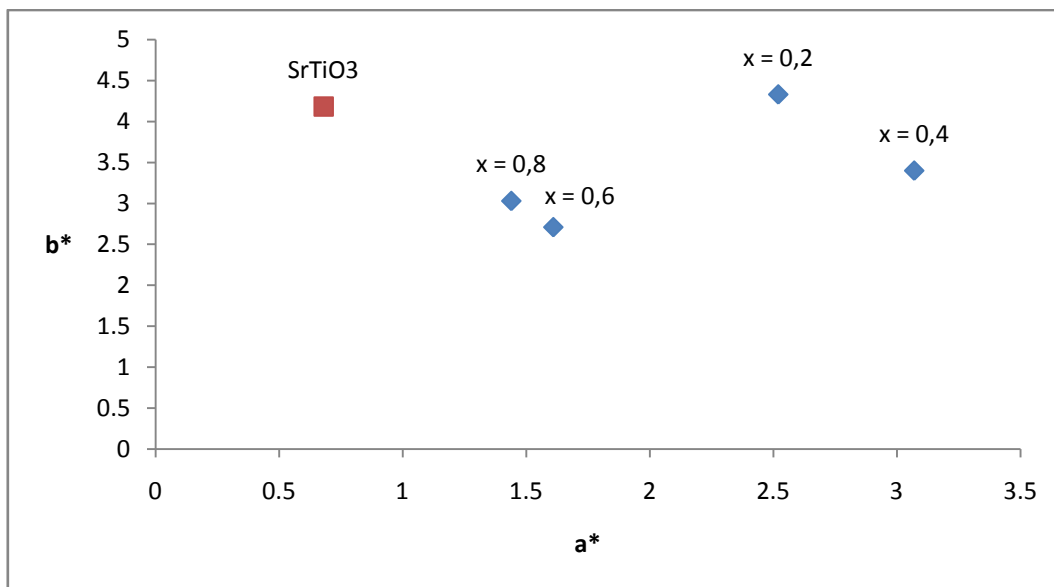
Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné vlastnosti pigmentů  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  byl posuzován i v práškovém stavu v kyvetách (teplota kalcinace 1100 °C). Výsledky barevných vlastností těchto pigmentů jsou prezentovány v tabulce 30. Jasová složka  $L^*$  je oproti standardu zřetelně nižší a postupně klesá se zvyšujícím se obsahem praseodymu ve vzorcích,

jen pro složení  $x = 0,8$  je opět mírně vyšší. Nejnižší hodnota jasové složky  $L^*$  byla zjištěna u vzorku  $x = 0,6$ , který má zároveň nejnižší hodnotu sytosti  $S = 3,15$  a nejvyšší odchylku celkové barevné difference  $\Delta E_{CIE}^* = 40,53$ . Sytost má rovněž snižující se charakter se zvyšujícím se  $x$ , avšak výjimku tvoří složení  $x = 0,8$ , pro které se hodnota sytosti  $S$  opět mírně navyšuje. Nejvyšší hodnotu sytosti má vzorek s nejnižším obsaženým množstvím praseodymu ve vzorku ( $x = 0,2$ ), jehož hodnota je rovna 5,01. Úhel barevného odstínu  $H^\circ$  vykazuje poměrně kolísavé hodnoty a jejich rozmezí se pohybuje od 47,92- 64,58°. Těmto hodnotám odpovídá hnědý barevný odstín pigmentů.

Tab. 30 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné vlastnosti pigmentu  $SrTi_{1-x}Pr_xO_3$  v práškovém stavu (teplota kalcinace 1100 °C)

<b>x</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>S</b>	<b>H°</b>	<b><math>\Delta E_{CIE}^*</math></b>
SrTiO <sub>3</sub>	89,42	0,68	4,18	4,23	80,76	-
0,2	58,90	2,52	4,33	5,01	59,80	30,58
0,4	52,09	3,07	3,40	4,58	47,92	37,41
0,6	48,93	1,61	2,71	3,15	59,29	40,53
0,8	49,00	1,44	3,03	3,35	64,58	40,44

Barevné odstíny práškových pigmentů  $SrTi_{1-x}Pr_xO_3$ , se pohybují pouze ve žlutočervené oblasti  $a^*$   $b^*$  diagramu (obr. 42). Z diagramu je patrné, že jediný pigment o obsahu praseodymu  $x = 0,2$  vykazuje mírně vyšší hodnotu žluté souřadnice  $b^*$  (4,33) než pozorovaný standard (4,18), všechny ostatní vzorky mají nižší hodnotu souřadnice  $b^*$  než uváděný standard. Se zvyšujícím se obsahem praseodymu ve vzorcích dochází k postupnému snižování žlutého odstínu, a potom následuje mírné navýšení u vzorku s nejvyšším obsahem praseodymu ( $x = 0,8$ ). Hodnota červené souřadnice  $a^*$  vykazuje se zvyšujícím se obsahem praseodymu ve vzorcích kolísavé hodnoty.



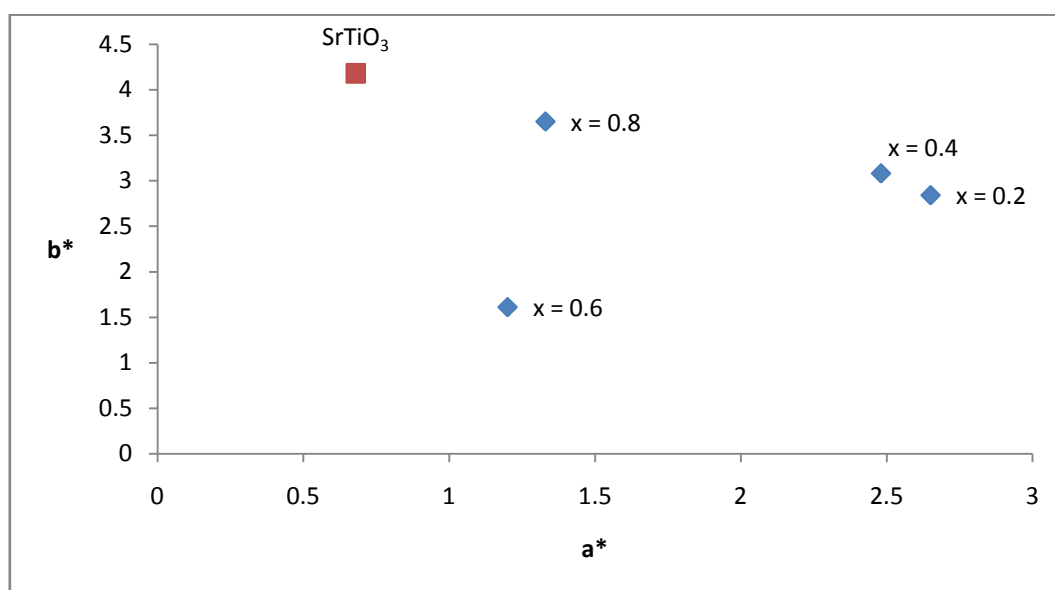
Obr. 42 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné souřadnice pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu (teplota kalcinace 1100 °C)

Pigmenty typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  kalcinované na vyšší teplotu (1200 °C) byly rovněž měřeny v práškovém stavu a byly u nich zjišťovány barevné vlastnosti. Jasová složka  $L^*$  se snižuje se vzrůstajícím obsahem iontů praseodymu, což znamená že dochází k tmavnutí pigmentů (tab. 31). Nejnižší hodnotu jasové složky  $L^*$  (49,70) a zároveň nejvyšší odchylku celkové barevné difference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$  (39,73) má vzorek obsahující největší množství praseodymu. Tento vzorek má rovněž nejvyšší hodnotu sytosti  $S = 3,88$  stejně jako vzorek o složení  $x = 0,2$ , u něhož byla zjištěna stejná hodnota sytosti. Úhel barevného odstínu  $H^\circ$  se zvyšuje s rostoucím obsahem praseodymu ve vzorcích a pohybuje se v rozmezí 46,98- 69,98°, což odpovídá světle hnědému až tmavě hnědému zabarvení. Celková barevná difference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$  má poměrně malý interval hodnot od 30,74 do 39,73, přičemž rozdíly mezi složením 0,4- 0,8 jsou pouze minimální.

Všechny vzorky  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  o složení  $x = 0,2- 0,8$  se pohybují opět ve žlutočervené oblasti  $a^*b^*$  diagramu (obr. 43). Se zvyšujícím se množstvím praseodymu dochází ke snižování červeného odstínu  $a^*$  obsaženého v pigmentech, u složení  $x = 0,8$  dochází opět k mírnému nárůstu této souřadnice. Největší skok hodnoty červené souřadnice  $a^*$  lze zaznamenat při zvýšení obsahu praseodymu z  $x = 0,4$  na  $x = 0,6$ . Žlutá souřadnice  $b^*$  se nejprve mírně zvyšuje ( $x = 0,4$ ) následně se rapidně snižuje ( $x = 0,6$ ) a potom opět prudce narůstá ( $x = 0,8$ ). Žádný z uvedených vzorků nemá vyšší hodnotu žluté souřadnice  $b^*$ , než uvedený standard, ale všechny pigmenty mají vyšší hodnoty červené souřadnice  $a^*$ .

Tab. 31 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu (teplota kalcinace 1200 °C)

x	L*	a*	b*	S	H°	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$
$\text{SrTiO}_3$	89,42	0,68	4,18	4,23	80,76	-
0,2	58,77	2,65	2,84	3,88	46,98	30,74
0,4	51,12	2,48	3,08	3,95	51,16	38,36
0,6	50,18	1,20	1,61	2,01	53,30	39,33
0,8	49,70	1,33	3,65	3,88	69,98	39,73



Obr. 43 Vliv rostoucího obsahu praseodymu na barevné souřadnice pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu (teplota kalcinace 1200 °C)

### 3.2.4 Vliv čistoty výchozí suroviny na kvalitu pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$

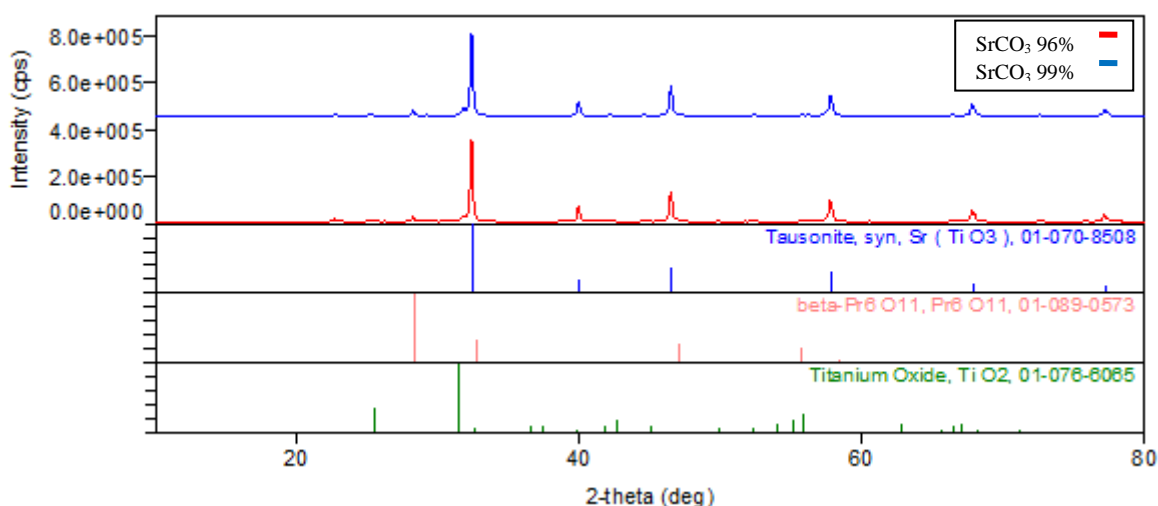
#### 3.2.4.1 Vliv čistoty výchozí suroviny na fázové složení pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$

U pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05$  a  $0,1$  byl pomocí rentgenové difrakční analýzy zjišťován vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na fázové složení jednotlivých vzorků. K těmto účelům byla použita komerční sloučenina  $\text{SrCO}_3$  o čistotě 96 a 99 %. Připravené pigmenty byly kalcinovány na teploty 1100 a 1200°C.

Obr. 44 zobrazuje difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_3$  připraveného z výchozí látky  $\text{SrCO}_3$  (96 % a 99 %) získané kalcinací při teplotě 1100 °C. V případě  $\text{SrTi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_3$  bylo fázovou analýzou zjištěno v obou případech třífázové složení, které se v jedné detekované sloučenině liší. U vzorku připraveného z 96 %  $\text{SrCO}_3$  byly detekovány fáze  $\text{SrTiO}_3$ , beta-

$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  a  $\text{TiO}_2$ . U vzorku připraveného z čistější výchozí suroviny byla rovněž identifikována přítomnost fáze  $\text{SrTiO}_3$  a  $\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ , jediný rozdíl je v poslední identifikované fázi, která se od předchozího vzorku liší a jedná se o fázi  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ .

Modře označené píky znázorňují přítomnost  $\text{SrTiO}_3$ , který má kubickou krystalovou strukturu. Jedná se o nejdominantněji zastoupenou fázi s nejvyššími hodnotami intenzit v obou případech. Druhou zastoupenou fází nalezenou pro oba vzorky připravené s (96 i 99 %  $\text{SrCO}_3$ ) je  $\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$  s monoklinickou krystalovou strukturou (růžové píky). Poslední detekovanou fází je v případě vzorku  $x = 0,05$  (96 %  $\text{SrCO}_3$ ) orthorombický  $\text{TiO}_2$ , který je označen zelenými liniemi v difraktogramu. Poslední přítomnou fází ve vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) je  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , který má tetragonální krystalovou strukturu.

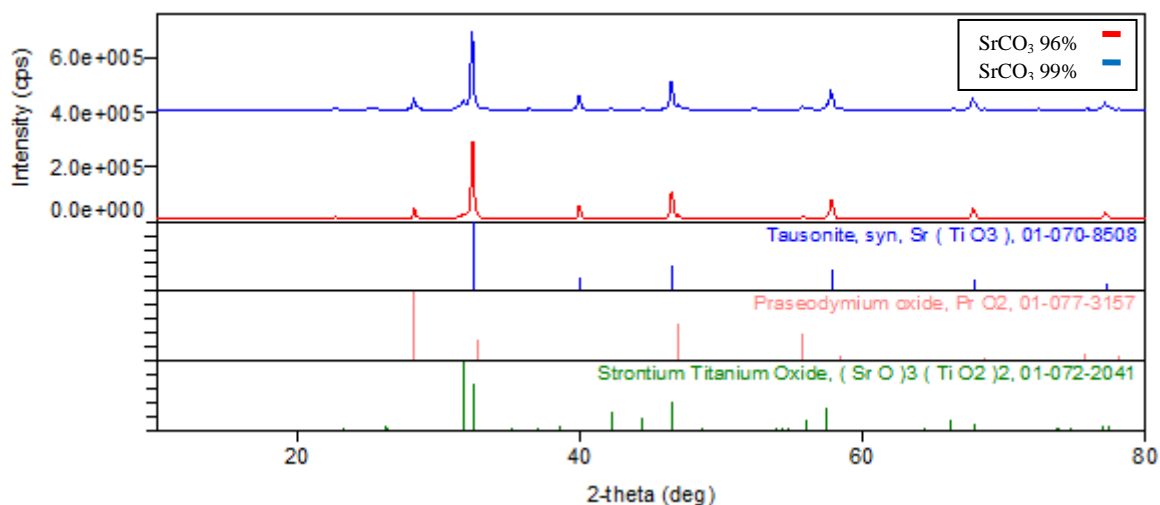


Obr. 44 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_3$  připravené s výchozí látkou  $\text{SrCO}_3$  (96 % a 99 %) získané kalcinací na 1100 °C

Pigmenty  $\text{SrTi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_3$  připravené z 96 % a 99 %  $\text{SrCO}_3$  kalcinací na 1100 °C, byly rovněž podrobeny rentgenové difrakční analýze a jejich difraktogramy jsou prezentovány na obr. 45. Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo zjištěno třífázové složení pro  $x = 0,1$  (96 %  $\text{SrCO}_3$ ) a čtyřfázové složení pro  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ). V případě třífázového složení byly nalezeny fáze  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PrO}_2$  a  $(\text{SrO})_3(\text{TiO}_2)_2$ . Nejvyšší intenzitu mají linie odpovídající fázi perovskitového oxidu  $\text{SrTiO}_3$ , který je kubický, vedle něj byly detekovány linie rovněž kubického  $\text{PrO}_2$  a poslední nejméně zastoupenou fází tvoří  $(\text{SrO})_3(\text{TiO}_2)_2$ , který má tetragonální krystalovou strukturu. Čtyřfázové složení zjištěné u vzorku  $\text{SrTi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_3$  připraveného z čistější výchozí suroviny (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) obsahuje dvě stejné fáze jako předchozí vzorek a to kubický  $\text{SrTiO}_3$  a  $\text{PrO}_2$ . Dalšími identifikovanými fázemi jsou v tomto případě  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , který má tetragonální krystalovou strukturu a poslední nejméně

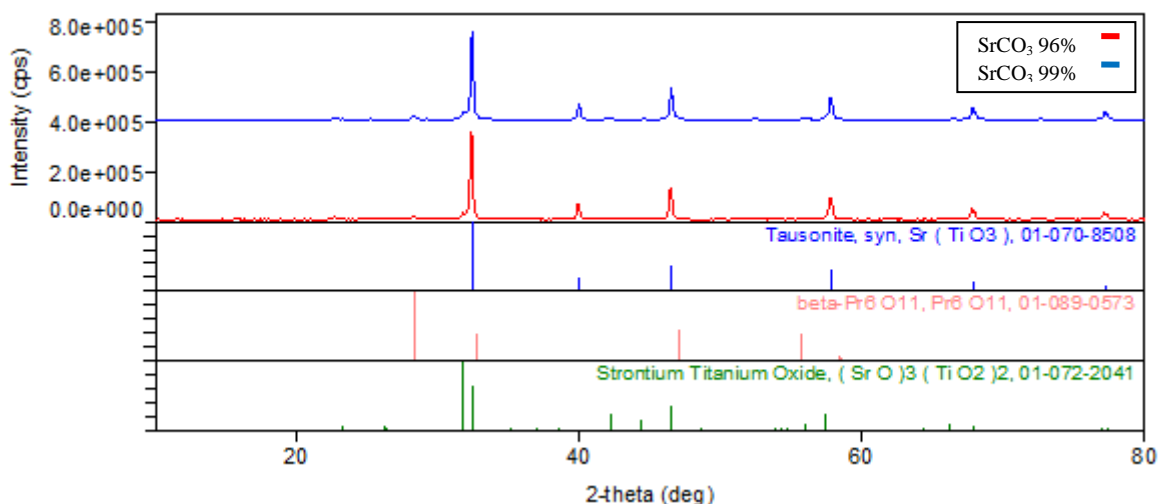


zastoupenou fází je monoklinický  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ . Se zvýšením obsahu praseodymu ve vzorku se mírně snížila intenzita píků  $\text{SrTiO}_3$  a naopak se mírně zvýšila intenzita píků  $\text{PrO}_2$ , což znamená vyšší zastoupení  $\text{PrO}_2$  ve vzorku.



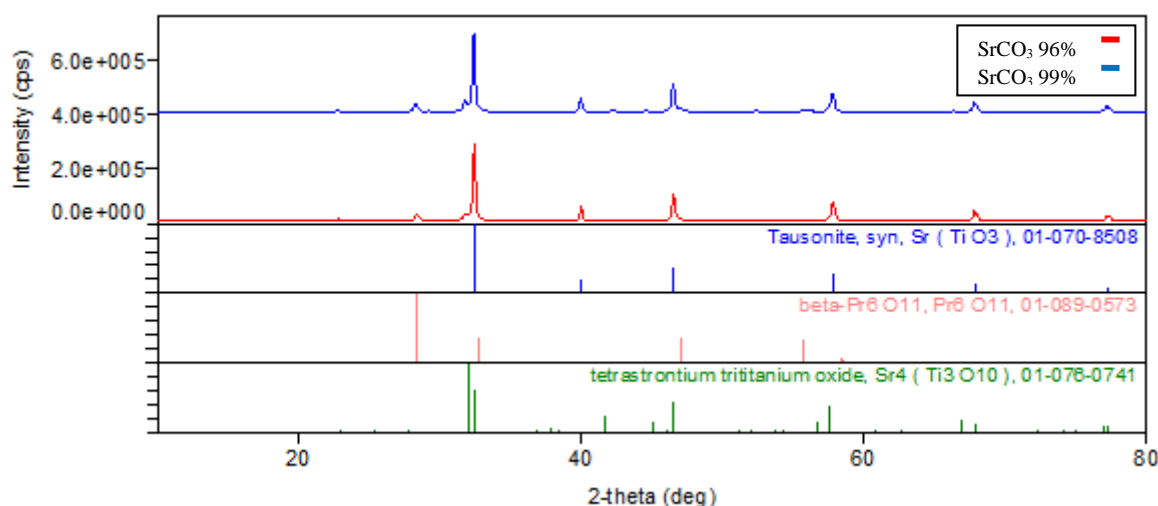
Obr. 45 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_3$  připravené s výchozí látkou  $\text{SrCO}_3$  (96 % a 99 %) získané kalcinací na 1100 °C

Na obr. 46 jsou zobrazeny difraktogramy vzorků  $\text{SrTi}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_3$  získané kalcinací na 1200 °C. Oba připravené vzorky vykazují třífázové složení, ve kterém se liší pouze jednou detekovanou sloučeninou. Rentgenovou difrakční analýzou byla opět zjištěna přítomnost  $\text{SrTiO}_3$  dále potom beta- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , třetí sloučeninou v případě vzorku (96 %  $\text{SrCO}_3$ ) je  $(\text{SrO})_3(\text{TiO}_2)_2$ , u vzorku (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) byla zjištěna přítomnost  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Nejvyšší intenzitu píků vykazuje v obou případech kubický  $\text{SrTiO}_3$  a dále potom beta- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  s monoklinickou krystalovou strukturou. Fáze  $(\text{SrO})_3(\text{TiO}_2)_2$ , která byla detekována v případě vzorku (96 %  $\text{SrCO}_3$ ) má tetragonální krystalovou strukturu a je nejméně zastoupenou fází ve vzorku. A poslední určenou fází u vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) je  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , který má rovněž tetragonální strukturu a je také nejméně zastoupenou fází v tomto vzorku.



Obr. 46 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_3$  připravené s výchozí látkou  $\text{SrCO}_3$  (96 % a 99 %) získané kalcinací na 1200 °C

Třífázové složení bylo zjištěno u obou vzorků  $\text{SrTi}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_3$  připravených z výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  (96 % a 99 %) získané kalcinací při 1200 °C (obr. 47).



Obr. 47 Difraktogramy vzorku  $\text{SrTi}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_3$  připravené s výchozí látkou  $\text{SrCO}_3$  (96 % a 99 %) získané kalcinací na 1200 °C

V tomto případě byla zjištěna pouze jediná společná fáze a to v obou případech převažující  $\text{SrTiO}_3$  s kubickou krystalovou strukturou. Pro vzorek  $x = 0,1$  (96 %  $\text{SrCO}_3$ ) byly kromě této fáze identifikovány také monoklinický beta- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  a tetragonální  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . U pigmentu o složení  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) byly detekovány rovněž další dvě fáze a to  $(\text{SrO})_3(\text{TiO}_2)_2$  s tetragonální krystalovou strukturou a třetí identifikovanou fází je nejméně zastoupený  $\text{PrO}_2$ , který má kubickou krystalovou strukturu. Při zvýšení teploty kalcinace na

1200 °C a zároveň při zvýšení obsahu praseodymu ve vzorku dochází k mírnému snižování intenzity všech píků charakterizující kubickou perovskitovou fází SrTiO<sub>3</sub>.

### 3.2.4.2 Vliv čistoty výchozí suroviny na velikost částic a barevnost pigmentů SrTi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

Všechny pigmenty SrTi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, kde x = 0,05 a 0,1, při jejichž přípravě byly použity komerční sloučeniny SrCO<sub>3</sub> o čistotě 96 a 99 % byly po provedeném mokřím mletí v planetovém mlýnku hodnoceny z pohledu distribuce velikosti částic a barevných vlastností.

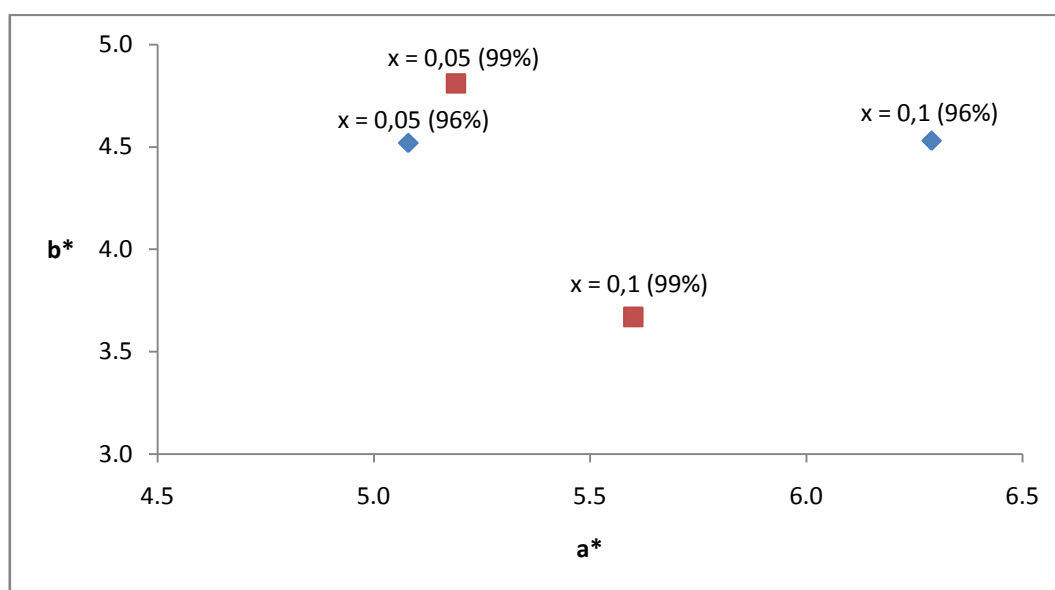
V tabulce 32 jsou uvedeny výsledky barevných vlastností (po aplikaci do organického pojiva) i velikostí pigmentových částic vzorků SrTi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, kde x = 0,05 a 0,1 při teplotě kalcinace 1100 °C. Z tabulky je patrné, že velikost částic uvedených pigmentů připravených z čistější výchozí suroviny se oproti vzorkům připraveným z 96 % SrCO<sub>3</sub> nijak výrazně nemění a jsou u nich pozorovány jen malé rozdíly. Hodnoty d<sub>50</sub> se pohybují v poměrně úzkém rozmezí 0,91- 1,11 μm.

Při použití 99 % uhličitanu jako výchozí látky se u vzorku x = 0,05 (99 % SrCO<sub>3</sub>) zvyšuje jasová složka L\*, což je z hlediska barevnosti nežádoucí, ale zároveň došlo ke zvýšení sytosti S ze 6,80 na 7,08. Rovněž se zvýšila i hodnota úhlu barevného odstínu H° ze 41,66° na 42,82°. Na vzorek x = 0,1 má čistější výchozí surovina naprosto opačný vliv. Způsobuje snížení jasové složky L\*, snížení hodnoty sytosti S a rovněž snížení úhlu barevného odstínu H° na 33,24°, což značí menší množství červeného odstínu v pigmentu. Barevný odstín 33,24-42,82° odpovídá hnědému odstínu. Celková barevná diference se pohybuje u obou vzorků x = 0,05 a 0,1 (99 % SrCO<sub>3</sub>) v oblasti stěží postřehnutelné barevné diference, což znamená, že se barevný odstín téměř nemění.

Pro lepší přehlednost byly vytvořeny tzv. a\* b\* diagramy, které ukazují, v jakých barevných oblastech se vyskytují připravené pigmenty. Pigmenty SrTi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> se pohybují ve žlutočervené oblasti diagramu (obr. 48). U vzorku x = 0,05 (99 % SrCO<sub>3</sub>) se oproti vzorku připraveného z 96 % uhličitanu zvyšuje obsah žluté souřadnice b\*, s čímž souvisí i již zmiňovaná zvyšující se hodnota sytosti S. Naopak pro vzorek x = 0,1 (99 % SrCO<sub>3</sub>) se hodnota žluté souřadnice b\* oproti vzorku x = 0,1 připraveného z 96 % SrCO<sub>3</sub> velmi výrazně snižuje, z čehož vyplývá i snižující se hodnota sytosti S. U tohoto vzorku se rovněž radikálně mění hodnota červené souřadnice a\*, která se snižuje. Pro vzorek x = 0,05 (99 % SrCO<sub>3</sub>) se hodnota červené souřadnice mírně navyšuje oproti vzorku připraveného s 96 % uhličitanem.

Tab. 32 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO<sub>3</sub> na barevné vlastnosti pigmentu SrTi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> aplikovaného do organického pojiva (teplota kalcinace 1100 °C)

x	L*	S	H°	ΔE <sub>CIE</sub> *	d <sub>50</sub>	d <sub>10</sub> -d <sub>90</sub>
0,05 (96 % SrCO <sub>3</sub> )	71,99	6,80	41,66	–	1,06	0,48-2,65
0,05 (99 % SrCO <sub>3</sub> )	72,89	7,08	42,82	0,95	0,91	0,44-1,90
0,1 (96 % SrCO <sub>3</sub> )	61,90	7,75	35,76	–	1,07	0,46-2,69
0,1 (99 % SrCO <sub>3</sub> )	61,83	6,70	33,24	1,10	1,11	0,49-3,28



Obr. 48 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO<sub>3</sub> na barevné souřadnice pigmentu SrTi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> aplikovaného do organického pojiva (1100 °C)

V tabulce 33 jsou uvedeny výsledky barevných vlastností (po aplikaci do organického pojiva) i velikostí pigmentových částic vzorků SrTi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, kde x = 0,05 a 0,1 při teplotě kalcinace 1200 °C. Distribuce velikostí pigmentových částic jsou rovněž reprezentovány hodnotami d<sub>10</sub>, d<sub>50</sub> a d<sub>90</sub>. Velikost částic uvedených pigmentů připravených z čistější výchozí suroviny se oproti vzorkům připraveným z 96 % uhličitanu opět nijak výrazně nemění a jsou u nich pozorovány jen velmi malé rozdíly. Hodnoty d<sub>50</sub> kolísají v užším intervalu než při teplotě kalcinace 1100 °C, a to 0,91- 1,09 μm.

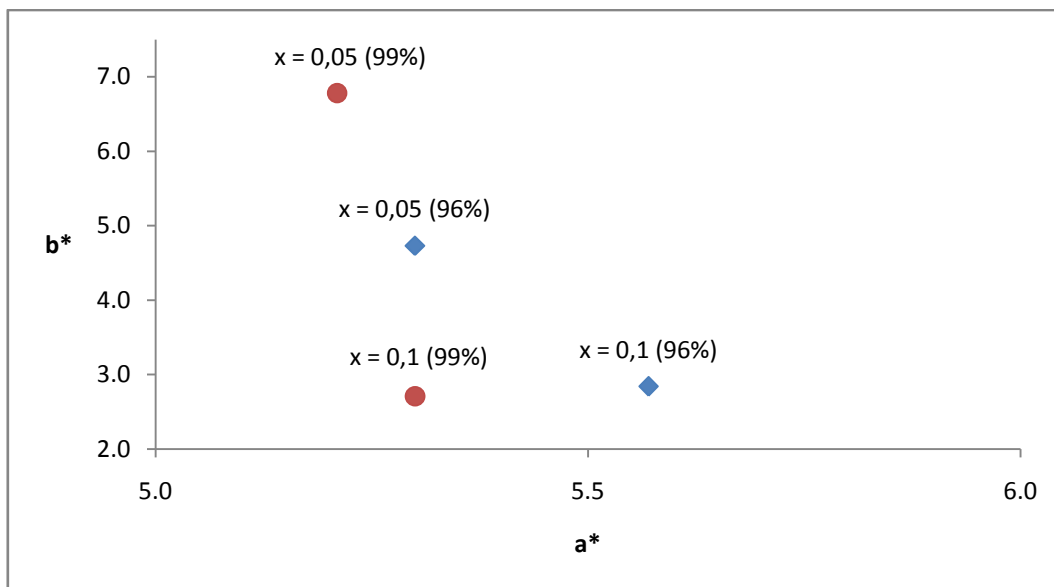
Při zvýšení teploty kalcinace na 1200 °C je pozorovatelné snížení jasové složky L\*, zvyšování sytosti S i barevného odstínu H°. U vzorku x = 0,05 (99 % SrCO<sub>3</sub>) se zvyšuje jasová složka L\* a navyšuje se hodnota sytosti S z 7,10 na 8,55. Dochází i ke zvýšení hodnoty úhlu barevného odstínu ze 41,75 na 52,46°. Změna vybarvení pigmentu o obsahu praseodymu

$x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) vykazuje naprosto opačné chování. Dochází ke snižování jasové složky  $L^*$ , což je pozitivní zjištění, ale zároveň dochází i ke snížení hodnoty sytosti  $S$  a to z 6,25 na 5,95. Mírně se snižuje i hodnota barevného odstínu  $H^\circ$  (z  $27,12^\circ$  na  $27,08^\circ$ ), jedná se však o nepatrný rozdíl. Celková barevná diference se u vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) oproti předchozímu vzorku (výpal na  $1100^\circ\text{C}$ ) velmi zřetelně navyšuje na hodnotu 5,51, což značí velkou barevnou diferenci, naopak pro vzorek  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) se mírně snižuje, ale stále zůstává v oblasti stěží postřehnutelné barevné diference.

Tab. 33 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva (teplota kalcinace  $1200^\circ\text{C}$ )

$x$	$L^*$	$S$	$H^\circ$	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$	$d_{50}$	$d_{10-d_{90}}$
0,05 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	70,63	7,10	41,75	–	0,91	0,39-1,97
0,05 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	75,74	8,55	52,46	5,51	1,00	0,46-2,35
0,1 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	60,40	6,25	27,12	–	0,92	0,41-2,02
0,1 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	59,96	5,95	27,08	0,53	1,09	0,47-2,09

Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na barevné souřadnice pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva ( $1200^\circ\text{C}$ ) jsou uvedeny v  $a^* b^*$  diagramu na obr. 49. Všechny vzorky se opět pohybují ve žlutočervené oblasti diagramu. Při zvýšení teploty výpalu na  $1200^\circ\text{C}$  dochází ke zřetelnému navyšování žluté souřadnice  $b^*$  a červená souřadnice  $a^*$  se oproti teplotě kalcinace  $1100^\circ\text{C}$  u všech vzorků snižuje. Výrazné zvýšení žluté souřadnice  $a^*$  je viditelné u vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) oproti vzorku připraveného z 96 % uhličitanu, což způsobuje navýšení sytosti  $S$  u tohoto vzorku. Pigment o složení  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) vykazuje nepatrně nižší hodnotu žluté souřadnice  $b^*$ . Hodnota červené souřadnice  $a^*$  se mírně zvyšuje u vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) a výrazné zvýšení je pak patrné u vzorku o složení  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ), který se tak posunuje blíže do středu barevnostního kříže.



Obr. 49 Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO<sub>3</sub> na barevné souřadnice pigmentu SrTi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> aplikovaného do organického pojiva (1200 °C)

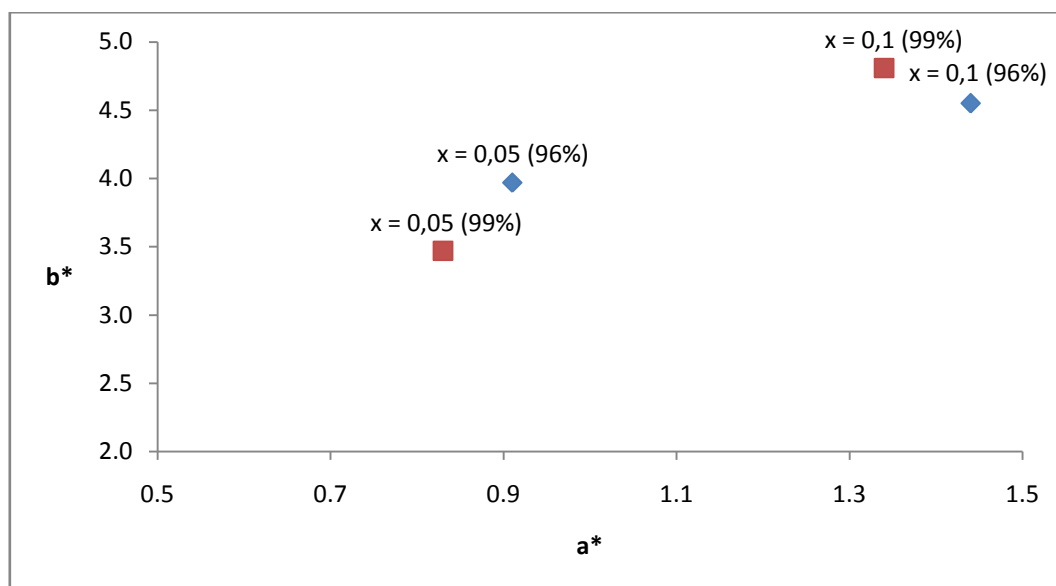
Vliv čistoty výchozí suroviny SrCO<sub>3</sub> byl studován také u vzorků SrTi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, kde x = 0,05 a 0,1, měřených v práškovém stavu (teplota výpalu 1100 °C) (tab. 34). U vzorků měřených v práškovém stavu (teplota kalcinace 1100 °C) pozorujeme opačný vliv čistoty výchozí látky SrCO<sub>3</sub>, kdy se u vzorku 0,05 (99 % SrCO<sub>3</sub>) v tomto případě snižují všechny hodnoty barevných vlastností L\*, S i H° a pro x = 0,1 (99 % SrCO<sub>3</sub>) naopak dochází ke zvyšování všech hodnot barevných vlastností. Poměrně vysoké hodnoty jasové složky L\* ukazují, že se jedná o velmi světlé pigmenty. Hodnoty úhlů barevného odstínu H°, se pohybují v rozmezí 72,44- 77,09°, jedná se tedy o velmi hnědě zbarvené pigmenty. U vzorku x = 0,05 (99 % SrCO<sub>3</sub>) se nepatrně snižuje hodnota jasové složky L\* z 75,97 na 75,60 a rovněž se snižuje i hodnoty sytosti S z 4,07 na 3,57. Vzorek x = 0,1 (99 % SrCO<sub>3</sub>) vykazuje oproti vzorku o stejném x připraveného s 96 % uhličitanem vyšší hodnotu jasové složky L\*, ale také vyšší sytosti S = 4,99. V obou případech kdy x = 0,05 a 0,1 (99 % SrCO<sub>3</sub>) se celková barevná diference pohybuje v oblasti stěží postřehnutelné barevné diference.

a\* b\* diagram na obr. 50 zobrazuje vliv čistoty výchozí suroviny SrCO<sub>3</sub> na barevné souřadnice pigmentu SrTi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, x = 0,05 a 0,1 v práškovém stavu při teplotě výpalu 1100 °C. Tyto připravené pigmenty se opět pohybují ve žlutočervené oblasti diagramu. Složení vzorku x = 0,05 při použití 99 % SrCO<sub>3</sub> vykazuje malé rozdíly oproti vzorku x = 0,05 (96 % SrCO<sub>3</sub>) způsobené mírným snížením červené souřadnice a\* a rovněž i snížením žluté souřadnice b\*. Naopak vzorek x = 0,1 (99 % SrCO<sub>3</sub>), u kterého se sice snižuje hodnota červené souřadnice a\* oproti vzorku (x = 0,1 96 % SrCO<sub>3</sub>), tudíž dochází k posunu tohoto

vzorku blíže ke středu v barevnostním kříži, ale zvyšuje se u něj žlutá souřadnice  $b^*$ . Z toho vyplývá i zvýšení sytosti  $S$  ze 4,77 na 4,99.

Tab. 34 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu (teplota kalcinace  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ )

$x$	$L^*$	$S$	$H^\circ$	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$
0,05 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	75,97	4,07	77,09	–
0,05 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	75,60	3,57	76,55	0,63
0,1 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	69,45	4,77	72,44	–
0,1 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	70,39	4,99	74,43	0,98



Obr. 50 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na barevné souřadnice pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu ( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ )

Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  byl rovněž studován u vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05$  a  $0,1$ , měřených v práškovém stavu (teplota výpalu  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ), jejichž barevné vlastnosti jsou prezentovány v tabulce 35.

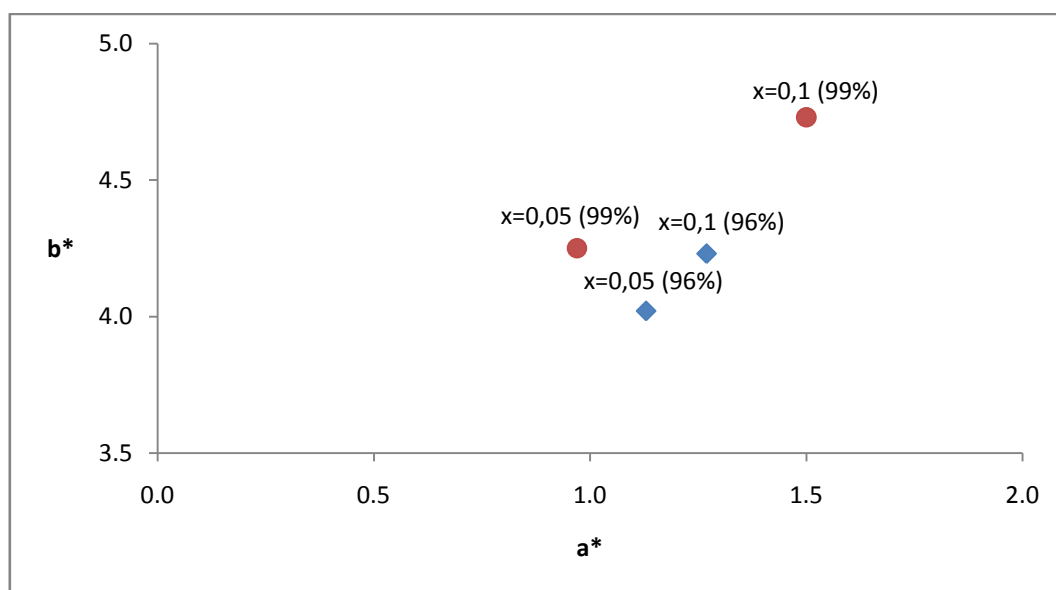
V případě zvýšení kalcinace na  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  se u vzorků  $x = 0,05$  a  $0,1$  připravených z 99 %  $\text{SrCO}_3$  zvyšují hodnoty jasové složky  $L^*$  i sytost  $S$ . Vzorek  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) vykazuje sice vyšší hodnotu jasové složky  $L^* = 76,08$ , ale také i vyšší hodnotu sytosti  $S = 4,36$ , což je přínosem z hlediska barevnosti. Stejný výsledek je zjištěn i pro vzorek o obsahu praseodymu  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ), kdy je opět vyšší hodnota jasové složky  $L^* = 69,54$  než u stejného vzorku připraveného z 96 % uhličitanu. Rovněž má tento vzorek i vyšší hodnotu

sytylosti  $S = 4,96$ . Hodnoty úhlu barevného odstínu se u vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) zvýšily z  $74,30^\circ$  na  $77,14^\circ$ . Hodnota úhlu barevného odstínu se snížila v případě  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) z  $73,29^\circ$  na  $72,40^\circ$ .

Tab. 35 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu (teplota kalcinace  $1200^\circ\text{C}$ )

x	L*	S	H°	$\Delta E_{\text{CIE}}^*$
0,05 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	75,19	4,18	74,30	–
0,05 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	76,08	4,36	77,14	0,93
0,1 (96 % $\text{SrCO}_3$ )	68,77	4,42	73,29	–
0,1 (99 % $\text{SrCO}_3$ )	69,54	4,96	72,40	0,95

Obr. 51 prezentuje  $a^*$   $b^*$  diagram vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  měřených v práškovém stavu a kalcinovaných při teplotě  $1200^\circ\text{C}$ . Vzorky se stejně jako v předchozích případech pohybují pouze ve žlutočervené oblasti diagramu.



Obr. 51 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  na barevné souřadnice pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  v práškovém stavu ( $1200^\circ\text{C}$ )

Jak je patrné z diagramu, hodnota barevné souřadnice  $b^*$  se zvyšuje pro oba vzorky o složení  $x = 0,05$  a  $0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ), s čímž souvisí i zvýšení sytylosti  $S$  u obou vzorků. U vzorku  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) se mírně snižuje červená souřadnice  $a^*$  naopak se tato souřadnice u vzorku  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) opravdu výrazně navyšuje. Celková barevná diference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$  se nepatrně navýšila oproti předchozí teplotě výpalu ( $1100^\circ\text{C}$ ) pro vzorek



$x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) na 0,93 a mírně snížila u vzorku  $x = 0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) na hodnotu 0,95. Obě hodnoty vykazují stěží postřehnutelnou barevnou diferenci, což znamená, že se barevný odstín téměř nemění.

Z popisu uvedených barevných vlastností a distribuce velikosti částic pigmentů plyne, že čistota výchozích surovin do jisté míry ovlivňuje barevné vlastnosti zkoumaných pigmentů  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ , a to jak v případě aplikace do organického pojiva tak i v práškovém stavu. U pigmentů aplikovaných do organického pojiva bylo zjištěno, že při teplotě kalcinace 1200 °C, pro složení  $x = 0,05$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ), došlo ke zvýšení sytosti. U pigmentů měřených v práškovém stavu v kyvetách bylo zjištěno zlepšení z hlediska nárůstu sytosti barev, a to u obou složení  $x = 0,05$  i  $0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) při teplotě kalcinace 1200 °C.

## 4. ZÁVĚR

Cílem předložené diplomové práce bylo navrhnout, ověřit a rozpracovat podmínky syntézy perovskitových pigmentů typu  $\text{SrTiO}_3$  dopovaných ionty lanthanoidů. Klasickou keramickou metodou byly připraveny dvě řady pigmentů, jejichž složení vystihuje obecný vzorec  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05- 0,8$  a  $\text{Ln} = \text{Tb}$  a  $\text{Pr}$ . U připravených pigmentů byl sledován vliv teploty kalcinace a rozsahu substituce na fázové složení pigmentů a rovněž jejich pigmentově- aplikační vlastnosti.

Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo u pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2- 0,8$  zjišťováno fázové složení jednotlivých vzorků, při teplotách kalcinace 1100, 1200 a 1300 °C. Studium vlivu kalcinace na změnu fázového složení vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  ukázalo, že při zvyšování teploty kalcinace se snižuje počet obsažených fází. Při teplotě 1100 °C vykazoval vzorek  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  čtyřfázové složení, kdy detekované fáze byly  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrTbO}_3$ ,  $\text{TbO}_{1,81}$  a  $\text{SrCO}_3$ . Se zvýšením teploty kalcinace na 1200 °C bylo zjištěno třífázové složení vzorku:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrTbO}_3$  a  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ . Při teplotě kalcinace 1300°C bylo dosaženo nejlepších výsledků a to dvoufázového složení. Na difraktogramu byly detekovány linie odpovídající perovskitové fázi kubického  $\text{SrTiO}_3$  a vedle něj byly detekovány linie orthorombického  $\text{SrTbO}_3$ . Na základě těchto výsledků byla ověřena možnost ovlivnění fázové složení vzorků prodloužením doby výpalu při teplotě 1200 °C. Byl tedy proveden druhý výpal již jednou kalcinovaných vzorků na další 3 hodiny. Bylo zjištěno že, stále nebylo získáno požadované jednofázové složení.

Vzhledem k tomu, že při zkoumaných teplotách kalcinace ani při použití druhého výpalu nedošlo ke vzniku požadovaného jednofázového pevného roztoku typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , byl vzorek  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  připraven znovu, a to za použití různých druhů mineralizátorů. Použitím mineralizátorů  $\text{KCl}$  a  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bylo dosaženo určitého zlepšení, což se týká hlavně počtu obsažených fází. Při teplotě kalcinace 1200 °C bylo při použití mineralizátoru  $\text{KCl}$  zjištěno dvoufázové složení, což je zlepšení oproti původnímu třífázovému složení pigmentu. Použitím mineralizátoru  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bylo dosaženo rovněž dvoufázového složení, a to při teplotách kalcinace 1100 i 1200 °C. V obou těchto případech byla detekována rentgenovou difrakční analýzou přítomnost kubického  $\text{SrTiO}_3$  a orthorombického  $\text{SrTbO}_3$ . Ačkoliv se pomocí druhého výpalu za použití mineralizátorů podařilo docílit určitého zlepšení v oblasti fázového složení, nepodařilo se připravit vzorky s jednofázovým složením odpovídající obecnému vzorci  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ .

Dalším důležitým parametrem pozorovaným u připravených pigmentů byla distribuce velikosti pigmentových částic. U pigmentů  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2-0,8$  byl po provedeném mokřím mletí v planetovém mlýnku sledován vliv rostoucího obsahu terbia ve vzorcích na distribuci velikosti částic při daných teplotách kalcinace (1100, 1200 a 1300 °C). Z uvedených výsledků plyne, že zvyšující se množství iontů terbia ve vzorcích téměř neovlivňuje hodnoty  $d_{10}$  a  $d_{50}$ , ale vede k postupnému zvyšování hodnot  $d_{90}$  a tím k rozšiřování distribuční křivky, což platí u obou kalcinačních teplot 1100 a 1200 °C. Pro teplotu výpalu 1300 °C platí, že všechny uvedené hodnoty  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  i  $d_{90}$  vykazují rostoucí trend v závislosti na zvyšujícím se obsahu terbia ve vzorcích. S rostoucí teplotou výpalu se zároveň zvyšuje také i velikost částic pigmentu a to ve všech parametrech, tzn.  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  i  $d_{90}$ . Při použití mineralizátorů bylo zjištěno pouze nepatrné zvětšení střední hodnoty velikosti částic. Celkově lze výsledky distribuce velikosti částic shrnout do závěru, že všechny připravené pigmenty svým granulometrickým složením odpovídají požadavkům pro aplikaci pigmentů do organického pojivového systému.

Pozornost byla zaměřena rovněž na zhodnocení kvality pigmentů v oblasti vybarvování organických pojivových systémů v plném tónu a také jako práškových materiálů v kyvetách. Barevné vlastnosti byly hodnoceny pomocí barevných souřadnic  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , hodnot sytosti  $S$ , barevného odstínu  $H^\circ$  a celkové barevné difference  $\Delta E_{\text{CIE}}^*$ . Pigmenty typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  jsou zbarveny od světle žluté po tmavší žlutou barvu v závislosti na zvyšujícím se obsahu terbia ve vzorcích. Z výsledků barevných vlastností prášků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2-0,8$  i jejich aplikací do organického pojiva vyplývá, že teplota kalcinace 1300 °C je optimální z hlediska vybarvovacích vlastností, neboť vznikají pigmenty s nejvyšší sytostí, s hodnotami úhlů barevného odstínu odpovídající čistším žlutým odstínům a poměrně nízkými hodnotami jasové složky, tudíž se dají považovat za barevně nezajímavější. Zvláště pak vzorky s obsahem iontů terbia  $x = 0,6$  a  $x = 0,8$  lze označit za barevně nejintenzivnější. Přípravou vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  v prostředí mineralizátorů, bylo dosaženo výrazného zlepšení v oblasti barevných vlastností těchto pigmentů a to zejména z hlediska zvýšení sytosti barev, a získání zajímavějšího žlutého odstínu. Nejlépe se osvědčily mineralizátory  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a  $\text{KCl}$ , u nichž byla zjištěna nejvyšší sytost barvy a čistý žlutý odstín.

Další studovanou fyzikální vlastností pigmentů  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  byl obsah látek rozpustných ve vodě. Z výsledků plyne, že se zvyšujícím se obsahem terbia ve vzorku narůstá i obsah vodorozpustných látek. Nejvyšší hodnotu vodorozpustných látek tedy obsahuje pigment  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{O}_3$  a to 0,43 %. Jedná se však o velmi malé podíly v řádu desetin %

a proto se nepředpokládá nijak významný vliv na dispergaci pigmentu do pojiva nebo na stabilitu nátěrových hmot při skladování.

Zvláštní kapitola byla věnována vlivu čistoty výchozích surovin na kvalitu pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05$  a  $0,1$ . K těmto účelům byla použita sloučenina  $\text{SrCO}_3$  o čistotě 96 a 99 %. Provedená měření rentgenovou difrakční analýzou ukázaly, že se při teplotách kalcinace 1100 i 1200 °C podařilo připravit vzorky obsahující dvě perovskitové fáze: kubický  $\text{SrTiO}_3$  a orthorombický  $\text{SrTbO}_3$ . Tímto výsledkem bylo prokázáno, že použití čistější výchozí suroviny má jednoznačně vliv na fázové složení vzorků  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ . U pigmentů  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05$  a  $0,1$  byly také diskutovány výsledky z hlediska barevnosti a distribuce velikosti částic. Z již uvedených výsledků dále vyplývá, že čistota výchozích surovin do jisté míry ovlivňuje také barevné vlastnosti zkoumaných pigmentů, a to jak v případě aplikace do organického pojiva, tak i v práškovém stavu. U pigmentů bylo zjištěno zlepšení z hlediska nárůstu sytosti barev a to při obou kalcinačních teplotách.

V další části předložené práce byla zkoumána možnost syntézy pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,2- 0,8$ . Výsledky rentgenové difrakční analýzy vzorku s nejnižším obsahem iontů praseodymu ( $x = 0,2$ ) při teplotě kalcinace 1100 °C potvrdily vznik perovskitové struktury, avšak zároveň bylo zjištěno čtyřfázové složení pigmentu a ani při zvýšení teploty kalcinace na 1200 °C nebylo docíleno zlepšení jeho fázového složení. Naopak bylo zjištěno, že pigment obsahuje navíc jednu další fázi. Z těchto důvodů byl proveden výpal na teplotu 1300 °C, ale u vzorků došlo k tzv. spečení a vzorky byly znehodnoceny. Při zvýšení obsahu praseodymu ve vzorku na hodnotu  $x = 0,4$  v něm již nebyla identifikována ani perovskitová fáze.

I přes nevyhovující fázovou analýzu byly tyto pigmenty hodnoceny z hlediska distribuce velikosti pigmentových částic a jejich kvality v oblasti vybarvování organických pojivových systémů v plném tónu a také jako práškových materiálů v kyvetách. Vzorky vykazují se zvyšujícím se obsahem praseodymu rostoucí trend ve změně hodnot velikost částic. Z pohledu distribuce velikosti částic, všechny připravené pigmenty obsahující praseodym odpovídají svým granulometrickým složením požadavkům pro aplikaci pigmentů do organického pojivového systému.

Pigmenty typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  jsou zbarveny od světle hnědé po tmavě hnědou barvu v závislosti na rostoucím obsahu praseodymu ve vzorcích. Vzniklé pigmenty sice poskytují zajímavé hnědé zbarvení, ale mají nízké hodnoty sytosti a velmi kolísavé hodnoty všech ostatních barevných vlastností. Nejvyšší hodnota sytosti byla zjištěna pro vzorek obsahující

nejmenší množství praseodymu  $x = 0,2$ . Proměnlivé hodnoty jednotlivých barevných souřadnic mohou souviset s vícefázovým složením vzorků.

Vliv čistoty výchozí suroviny stroncia na kvalitu pigmentů byl studován také pro pigmenty  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ , kde  $x = 0,05$  a  $0,1$  při teplotách kalcinace  $1100$  a  $1200$  °C. Rentgenová difrakční analýza neprokázala žádný posun vedoucí k lepším výsledkům fázového složení vzorků. Výsledky hodnocení barevných vlastností a distribuce velikosti částic pigmentů však ukázaly, že čistota výchozí suroviny do jisté míry ovlivňuje barevné vlastnosti zkoumaných pigmentů  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ . U pigmentů bylo zaregistrováno zlepšení z hlediska nárůstu sytosti barev a to u obou složení  $x = 0,05$  i  $0,1$  (99 %  $\text{SrCO}_3$ ) při teplotě kalcinace  $1200$  °C. Při teplotě kalcinace  $1100$  °C došlo spíše ke zhoršení výsledků, a to zvýšením jasové složky  $L^*$  a snížením sytosti barev.

Závěrem lze konstatovat, že při studiu pigmentů založených na perovskitové struktuře dopované ionty praseodymu bylo zjištěno, že použitý postup přípravy nevede ke vzniku perovskitových sloučenin. Avšak některé připravené prášky se vyznačují zajímavým tmavě hnědým odstínem. Pigmenty založené na struktuře perovskitu dopované ionty terbia, jsou barevně velmi zajímavé a mohly by nalézt uplatnění, jakožto kvalitní anorganické pigmenty žluté barvy.

## 5. LITERATURA

- [1] Trojan M., Kalenda P., Šolc Z., Technologie anorganických pigmentů, Univerzita Pardubice, Pardubice 1991.
- [2] Šulcová P., Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení, Univerzita Pardubice, Pardubice 2008.
- [3] Šulcová P., Dohnalová Ž., Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení, Univerzita Pardubice, Pardubice 2015.
- [4] Adolfová L., Cíničitany- netradiční anorganické pigmenty. Pardubice, 2009. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.
- [5] Yuan L., Han A., Ye M., Chen X., Yao L., Ding Ch., Synthesis and characterization of environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance: Lanthanum-doped BiFeO<sub>3</sub>. *Dyes and Pigments* 2017, 147, 137- 146.
- [6] Kharashvili E. Sh., Georgian V. I. L., Trends in developing ceramic pigments. *Glass and Ceramics* 2004, 42, 459- 463.
- [7] Batchelor R. V., Modern inorganic pigments. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* 2017, 73, 297- 301.
- [8] Buxbaum G., Industrial Inorganic pigments, publishing house Weinheim, New York 1998.
- [9] Burgyan A., Characterization and identification of the mixed metal oxides and ceramic pigments manufactured in the U.S. *International Ceramic Review* 2003, 1, 30- 32.
- [10] Dostupné z: <http://www.fabreminerals.com>.
- [11] Bauer J., Minerály, nakladatelství Artia, Praha 1988.
- [12] Strejček J., Studium syntézy a struktury keramických perovskitových materiálů pro energetické aplikace. Brno, 2010. Diplomová práce. Vysoké učení technické. Vedoucí diplomová práce prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
- [13] Schlosser R., Studium katalytické aktivity keramických perovskitových materiálů pro energetické aplikace. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické. Vedoucí diplomová práce prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
- [14] Šolc Z., Trojan M., Speciální anorganické pigmenty I, Univerzita Pardubice, Pardubice 1987.
- [15] Shukla A., Parey V., Thakur R., Srivastava A., Gaur N. K., Thermal properties of perovskite RCeO<sub>3</sub> (R = Ba, Sr). *Thermochimica Acta* 2015, 614, 213- 217.

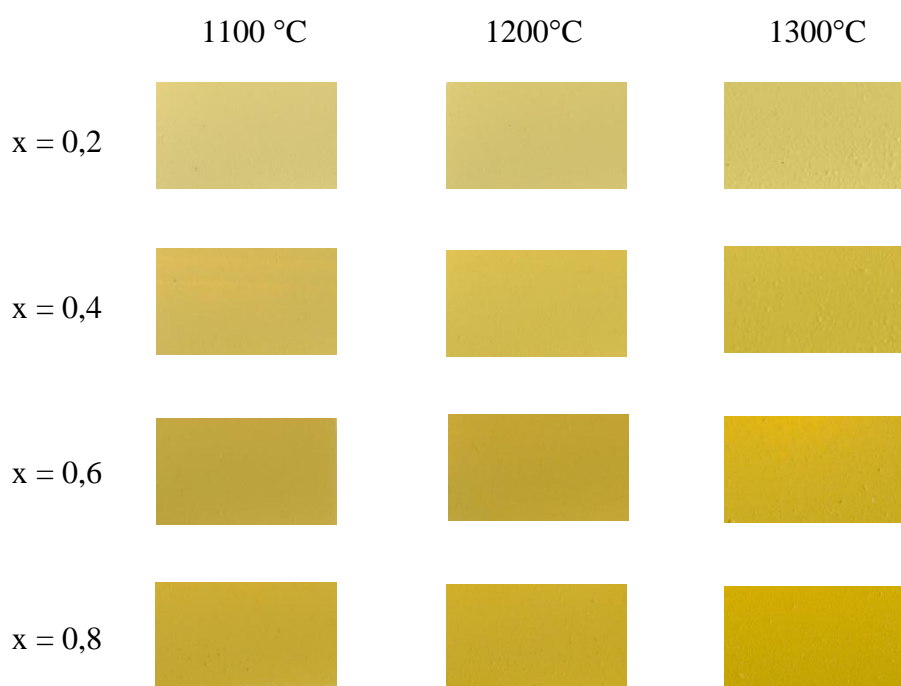
- [16] Dohnalová Ž., Gorodylova N., Šulcová P., Vlček M., Synthesis and characterization of terbium-doped SrSnO<sub>3</sub> pigments. *Ceramic International* 2014, 40, 12637- 12645.
- [17] Ghebouli B., Ghebouli M. A., Chihi T., Fatmi M., Boucetta S., Reffas M., First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of SrMO<sub>3</sub> (M D Ti and Sn). *Solid State Communications* 2009, 149, 2244- 2249.
- [18] Feng L. M., Jiang L. Q., Zhu M., Liu H. B., Zhou X., Li C. H., Formability of ABO<sub>3</sub> cubic perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2008, 69, 967- 974.
- [19] Kumar Kar J., Stevens R., Bowen R. Ch., Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application. *Journal of Alloys and Compounds* 2008, 461, 77-84.
- [20] Luxová J., Šulcová P., Trojan M., Study of perovskite compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2008, 3, 823-827.
- [21] García A., Galindo R., Gargori C., Cerro S., Llusar M., Monrós C., Ceramic pigments based on chromium doped alkaline earth titanates. *Ceramics International* 2013, 39, 4125-4132.
- [22] Eppler R. A., Hench L. L., Dove D. B., Solid-state reactions in the preparation of zirconates. *Physics of Electronic Materials* 2003, 1021- 1045.
- [23] Sanghani D.V., Abrams G.R., Smith P.J., A structural investigation of some tin-based coloured ceramic pigments. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* 2017, 80, 210- 214.
- [24] Galasso F. S., *Perovskites and High T<sub>c</sub> Superconductors*, Gordon and Breach Science Publishers, London 1990.
- [25] Bhalla A. S., Guo R., Roy R., The perovskite structure - A review of its role in ceramic science and technology. *Materials research innovations* 2000, 4, 3- 26.
- [26] Kato M., Takahashi M., Synthesis of Cr-doped NdAlO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reddish pink pigment. *Journal of Materials Science Letters* 2001, 5, 413- 414.
- [27] Pishch V., Radion E. V., Production of white pigments based on zirconates and titanates using the precipitation method. *Glass and Ceramics* 2006, 63, 55-58.
- [28] Marinova I., Cordoncillo E., Kozhukharov V., Carda J. B., Proceedings the 7th conference and exhibition of the European Ceramic Society Brugge. *Key Engineering Materials* 2002, 206, 2145-2148.
- [29] Jansen M., Letschert H. P., Inorganic yellow-red pigments without toxic metals. *Nature* 2000, 404, 980-982.

- [30] Baldi G., Bitossi M., Del C. V., Yttrium and/or rare earths aluminates having perovskite structure, preparation thereof and use as pigments. Colorobbia Italia S.P.A. 1996, European Patent EP96/01029.
- [31] Luňáková P., Trojan M., Luxová J., Trojan J.,  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , A new yellow pigment based on a perovskite structure. *Dyes and Pigments* 2013, 96, 264-268.
- [32] Adolfová L., Dohnalová Ž., Šulcová P., Matušková M., Ceramic pigments based on doped strontium stannates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2014, 116, 709-714.
- [33] Branský A., Technologická příprava žlutých perovskitových pigmentů. Pardubice, 2016. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.
- [34] Šulcová P., Beneš L., Experimentální metody v anorganické technologii, Univerzita Pardubice, Pardubice 2002
- [35] Huízar- Félix A. M., Hernández T., De la Parra S., Ibarra J., Kharissov B., Sol- gel based Pechini method synthesis and characterization of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  perovskite  $0,1 \leq x \leq 0,5$ . *Powder Technology* 2012, 229, 290- 293.
- [36] Pospíšilová J., Roušarová L., Barvové prostory. Praha, 2010. Semestrální práce. České vysoké učení technické.
- [37] Zubek P., Sypné vlastnosti jemných práškovitých materiálů. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
- [38] Dostupné z:  
[http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)

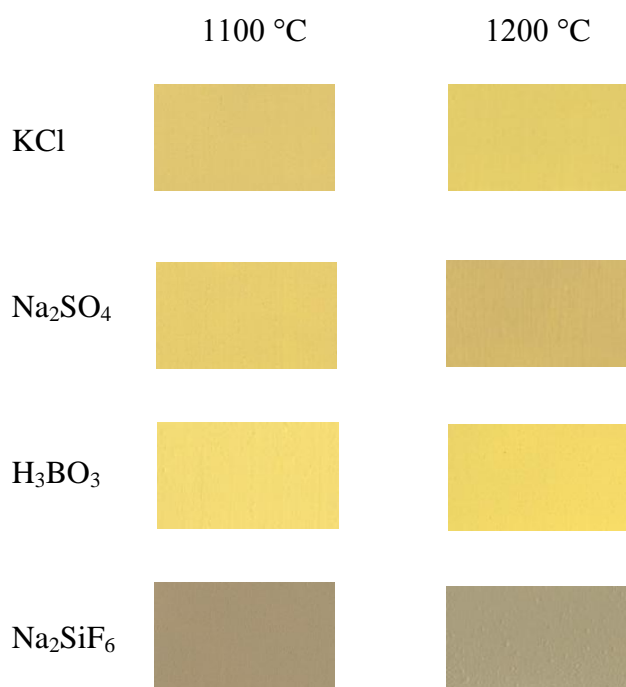


# PŘÍLOHA

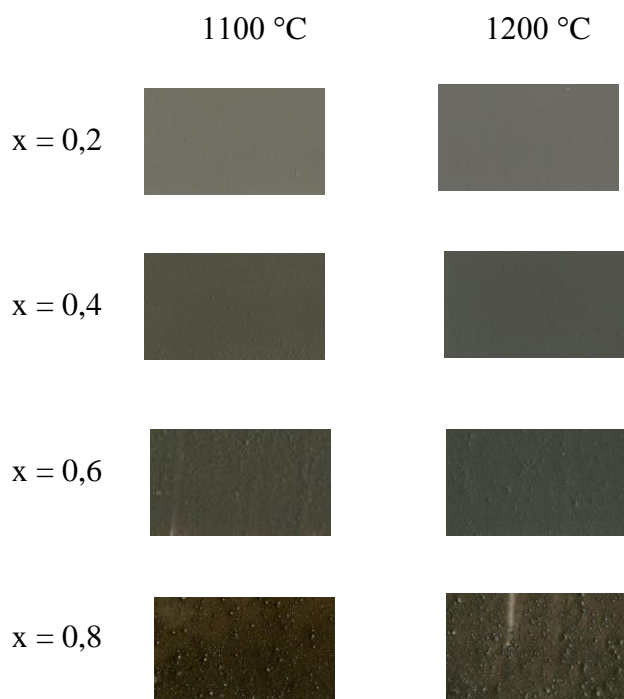
## Vzorníky



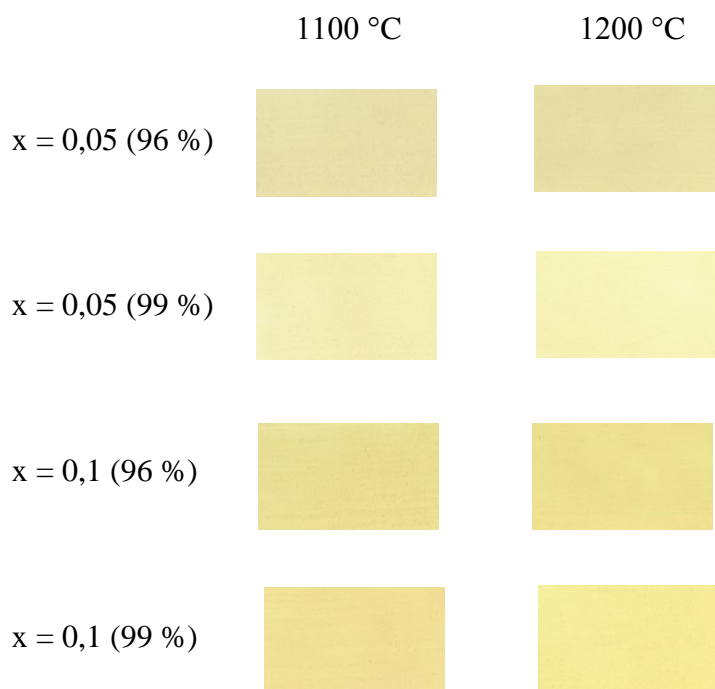
Obr. 52 Vliv rostoucího obsahu terbia a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  aplikovaných do organického pojiva



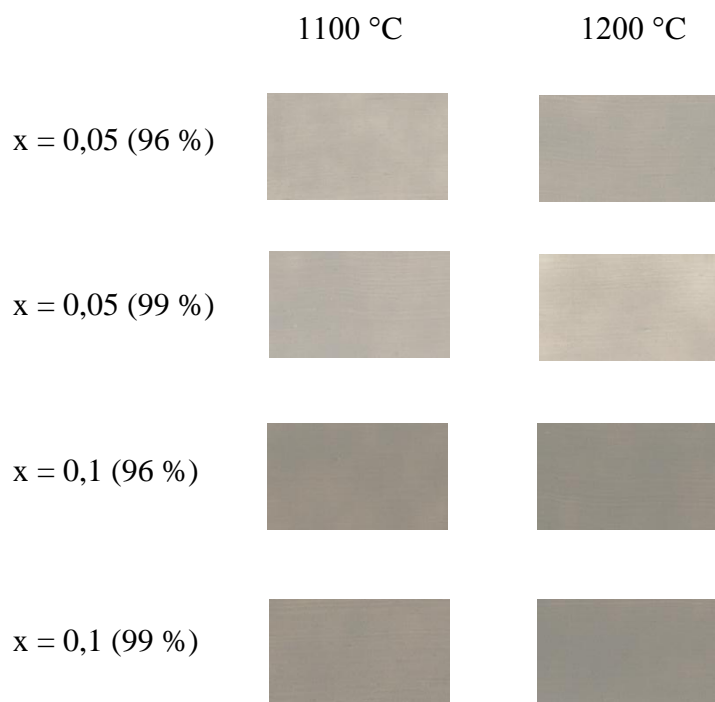
Obr. 53 Vliv přípravy vzorku  $\text{SrTi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_3$  s mineralizátory na barevné vlastnosti pigmentu aplikovaného do organického pojiva při různých teplotách kalcinace



Obr. 54 Vliv rostoucího obsahu terbia a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  aplikovaných do organického pojiva



Obr. 55 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva



Obr. 56 Vliv čistoty výchozí suroviny  $\text{SrCO}_3$  a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$  aplikovaného do organického pojiva