

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Ce-Ti

Bc. Iva Hlaváčková

Diplomová práce

2018

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Iva Hlaváčková**  
Osobní číslo: **C16510**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Anorganická technologie**  
Název tématu: **Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Ce-Ti**  
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

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

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

1. Ověřte a rozpracujte podmínky syntézy sloučenin typu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ , kde  $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0$ . Pro přípravu vzorků použijte keramický způsob a jako výchozí suroviny  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .
2. Prozkoumejte barevné možnosti připravených sloučenin v závislosti na obsahu ceru a titanu, a také teplotě výpalu.
3. Pro barevně nejzajímavější vzorek ověřte možnost jeho syntézy dalšími způsoby přípravy např. suspenzním mísením surovin nebo srážením.
4. Objektivně zhodnoťte kvalitu pigmentů a ověřte jejich aplikační vlastnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů, resp. keramických glazur.

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

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.**  
Katedra anorganické technologie  
Konzultant diplomové práce: **Ing. Kateřina Těšitelová**  
Katedra anorganické technologie  
Datum zadání diplomové práce: **8. února 2018**  
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 8. února 2018

Prohlašuji:

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

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 14.5.2018

Bc. Iva Hlaváčková

Zde bych ráda poděkovala své vedoucí práce prof. Ing. Petře Šulcové, Ph.D za všechny cenné rady, odborné připomínky a trpělivost při zpracovávání mé práce. Děkuji také Ing. Kateřině Těšitelové a Ing. Lence Šimkové za pomoc během experimentální části. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat svým rodičům a blízkým za podporu během mých studií.

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**

Předkládaná diplomová práce se zabývá syntézou a hodnocením směsných oxidických pigmentů na bázi Bi-Ce-Ti s obecným vzorcem  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ , kde  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0$ . Zkoumány byly barevné vlastnosti v závislosti na teplotě výpalu a proměnném obsahu Ti a Ce. Byly ověřeny možnosti aplikace do organického pojivového systému a keramické glazury těchto pigmentů.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

anorganické pigmenty, keramické pigmenty, pyrochlorové sloučeniny, organické pojivo, keramická glazura

## **TITLE**

Mixed oxide pigments based on Bi-Ce-Ti

## **ANNOTATION**

The presented thesis deals with the synthesis and evaluation of mixed oxide pigments based on Bi-Ce-Ti with the general formula  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ , where  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0$ . Colour properties depending on the calcination temperature and variable content of Ti and Ce have been explored. The possibilities of application of these pigments into organic binder and ceramic glaze have been verified.

## **KEYWORDS**

inorganic pigments, ceramic pigments, pyrochlore compounds, organic binder, ceramic glaze

# OBSAH

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A ZNAČEK.....	9
1. ÚVOD.....	10
2. TEORETICKÁ ČÁST .....	11
2.1 Anorganické pigmenty.....	11
2.2 Pyrochlorové sloučeniny.....	13
2.3 Barevné vlastnosti pigmentů.....	21
2.3.1 Příčiny barevnosti .....	21
2.3.2 Hodnocení barevnosti .....	22
2.4. Velikost částic práškových materiálů .....	25
2.5 Rentgenová difrakční analýza.....	26
2.6 Žárová mikroskopie .....	27
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	29
3.1 Použité chemikálie a zařízení .....	29
3.1.1 Použité chemikálie.....	29
3.1.2 Použitá zařízení.....	29
3.2 Způsoby přípravy směsných oxidických pigmentů na bázi Bi-Ti-Ce .....	30
3.2.1 Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ klasickou keramickou metodou .....	30
3.2.2 Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ suspenzním mísením surovin .....	31
3.3 Kalcinace .....	31
3.4 Zpracování kalcinátu.....	32
3.5 Aplikace pigmentů do pojiv.....	32
3.5.1 Aplikace pigmentů do organického pojiva .....	32
3.5.2 Výběr keramické glazury a množství pigmentu pro aplikaci .....	33
3.5.3 Aplikace pigmentů do keramické glazury .....	34
3.6 Měření barevnosti pigmentových aplikací.....	35
3.7 Měření velikosti částic pigmentů.....	35

3.8 Rentgenová difrakční analýza pigmentů.....	36
3.9 Analýza termické stability žárovým mikroskopem .....	37
4. DISKUZE .....	38
4.1 Hodnocení pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ připravených klasickou keramickou metodou..	39
4.1.1 Pigmenty $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ pro teplotu výpalu 800 °C.....	39
4.1.2 Pigmenty $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ pro teplotu výpalu 850 °C.....	41
4.1.3 Pigmenty $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ pro teplotu výpalu 900 °C.....	44
4.1.4 Pigmenty $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ pro teplotu výpalu 950 °C.....	46
4.1.5 Pigmenty $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ pro teplotu výpalu 1000 °C.....	48
4.1.6 Výsledky RTG analýzy pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ připravených klasickou keramickou metodou.....	53
4.1.7 Výsledky analýzy žárovým mikroskopem pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ připravených klasickou keramickou metodou .....	54
4.2 Hodnocení pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ připravených klasickou keramickou metodou při různých dobách výpalu .....	56
4.3 Hodnocení pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ připravených klasickou keramickou metodou z výchozí sloučeniny $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	60
4.4 Hodnocení pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ připravených suspenzním mísením surovin z výchozí sloučeniny $\text{TiO}_2$ .....	65
4.5 Hodnocení pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ připravených suspenzním mísením surovin z výchozí sloučeniny $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	71
5. ZÁVĚR .....	76
6 POUŽITÁ LITERATURA .....	79
7 PŘÍLOHA - VZORNÍKY .....	82
8 PŘÍLOHA – DIFRAKTOGRAMY .....	86



## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A ZNAČEK

$a^*, b^*$	barevné souřadnice: $a^*$ (zelená – červená), $b^*$ (žlutá – modrá)
CIE	mezinárodní komise pro osvětlení
$d_{0,1}, d_{0,5}, d_{0,9}$	velikost částic, která obsahuje 10 %, 50 %, 90 % částic ve vzorku
$d_{\xi}$	velikost částic
$d_{hkl}$	mezirovinná vzdálenost
$H^{\circ}$	míra barevného tónu v cylindrické soustavě
$L^*$	souřadnice jasu
$n$	celé číslo
NIR	near-infrared reflecting
$R(\lambda)$	odrazivost zakalené a zabarvené vrstvy (remise)
$r_A$	poloměr kationtu A
S	sytost barvy
$S(\lambda)$	spektrální složení dopadajícího světla
$x, y, z$	trichromatické souřadnice
$X, Y, Z$	trichromatické složky
$X_0, Y_0, Z_0$	trichromatické složky normovaného zdroje světla
$\Delta$	diference
$\Delta E_{CIE^*}$	celková barevná diference
$\lambda$	vlnová délka [nm]
$\beta(\lambda)$	spektrální součinitel odrazu
$\delta$	vyjádření nestechiometrie
$\Theta$	difrakční úhel
$\varphi(\lambda)$	spektrální složení odraženého světla
VIS	viditelná oblast světla
SMS	suspenzní mísení surovin
span	parametr, který poskytuje informaci o monodisperzitě vzorku
MOS, MOSFET	metal oxide semiconductor field effect transistor
DRAM	dynamic random access memory
XRD	rentgenová difrakční analýza
WGS	water gas shift reaction
DCMA	dry color manufacturers association

# 1. ÚVOD

Použití pigmentů je velmi široké a v posledních letech dochází k jejich výrazné spotřebě, protože oblasti jejich aplikace se stále rozšiřují. V současnosti se používají nejen k vybarvování inkoustů, laků, plastů, pryží, skel, nátěrových a keramických hmot, glazur, smaltů a tmelů, ale nově také ve stavebnictví k vybarvování betonů, cementů, fasádních hmot apod. O tomto rozšiřujícím se trendu svědčí i jejich zvyšující se výroba. V roce 1989 světová roční produkce pigmentů činila čtyři milióny tun, zato v roce 2000 se již přiblížila hodnotě šesti miliónů tun.<sup>1</sup>

Právě tato skutečnost, že se neustále navyšuje výroba a využití pigmentů, je jedním z motivů pro další výzkum, vylepšování technologií a nacházení nových sloučenin, které by splňovaly požadované vlastnosti. Nicméně ekonomická stránka není jediným aspektem, který pobádá výzkum k novým poznatkům. V současné době se společnost velmi zaměřuje na ekologické a zdravotní hledisko průmyslových výrob.

Některé žluté pigmenty, které jsou dnes průmyslově vyráběné, obsahují toxické kovy, jako je kadmium, olovo a šestimocný chrom. Ty přispívají ke znečišťování životního prostředí a představují také riziko pro lidské zdraví. V rámci ochrany přírody a zdraví se také dosahuje omezování těchto látek ze strany státu a jeho snahy o výzkum environmentálně přijatelných pigmentů.<sup>2</sup>

Na katedře anorganické technologie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice probíhá dlouhodobý výzkum zabývající se touto problematikou. Jsou zde studovány pigmenty na bázi pyrochlorových sloučenin dopované lanthanoidy, které se jeví jako slibné substituenty současných průmyslově vyráběných pigmentů.

Jsou zde studovány např. sloučeniny na bázi  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , které patří do skupiny oxidických pigmentů. Jeví se jako zajímavé, protože poskytují atraktivní barevné odstíny od žluté po oranžovou.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  je sám o sobě jen slabě žlutý prášek. Intenzivních barev těchto pigmentů se dosahuje dopováním lanthanoidů do hostitelské mřížky  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .<sup>2</sup>

Tato diplomová práce navazuje na uvedený směr výzkumu a zabývá se přípravou směsných oxidických pigmentů na bázi Bi-Ce-Ti pyrochlorových sloučenin o obecném vzorci  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ . Tyto pigmenty poskytují odstíny od žlutých po žlutě-oranžové a byla zkoumána závislost barevnosti na složení vzorku a teplotě výpalu.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Anorganické pigmenty

Materiály používané k poskytování barev mohou být buď pigmenty, nebo barviva. Pigment je a zůstává při použití v nátěrových hmotách nerozpustný, zatímco barvivo se v některé fázi rozpustí buď v rozpouštědle, nebo pojivu či obojím. Tato rozpustnost či nerozpustnost je důvodem k tomu, že nátěrové hmoty obarvené nerozpustným pigmentem jsou více či méně neprůhledné. Naopak barviva sice mohou poskytovat vysoce intenzivní barvy, nicméně při dostatečně tenkém nánosu bude povlak barevný, avšak průhledný.<sup>3</sup>

Pigmenty jsou práškové látky, jež po rozptýlení ve vhodném prostředí mají krycí nebo vybarvovací schopnosti, či jiné speciální vlastnosti. Prostředím, do kterých se aplikují, jsou tzv. pojiva – např. organické látky v nátěrových hmotách, plasty, pryž, celulóza a dále anorganické látky, jako sklovina glazur či smaltů, různé stavební a keramické hmoty. Pigmenty se v pojivech jemně dispergují, avšak nerozpouštějí se, takže pojivo s aplikovaným pigmentem představuje heterogenní směs.<sup>4</sup>

Pigmenty jsou používané při krytí povrchů tak, aby plnily jednu nebo více funkcí. Těmi může být optická funkce (např. barva, neprůhlednost, lesk), dále ochranná funkce (jako např. zvýšení tvrdosti podkladu, ochrana před korozi, adheze, ochrana před povětrnostními vlivy atd.) a v neposlední řadě také zpevňující funkce. Ta může být považována za ochrannou funkci pro pojivo. Při správném výběru typu pigmentu a jeho množství lze docílit zvýšení soudržnosti filmu, jeho elasticity, tvrdosti a odolnosti proti abrazi.<sup>3</sup>

Chemické složení anorganických pigmentů je většinou jednoduché. Nejčastěji se jedná o oxidy, sulfidy, sírany nebo chromany. Způsob jejich přípravy je po chemické stránce také poměrně nenáročný, ale z technologického hlediska je velmi komplikovaný, protože je třeba uspokojit vysoké nároky na kvalitu produktu. O kvalitě pigmentů rozhodují především jejich vlastnosti fyzikálně-optické (krycí schopnost a barevný odstín), fyzikální (krystalová struktura, mechanická a termická stabilita), chemické (chemické složení, chemická odolnost, čistota, reaktivita vůči pojivu, vzájemná mísitelnost, toxicita a prašnost) a technologické (dispergovatelnost v pojivu, smáčivost pojivem, velikost a tvar částic).<sup>1</sup>

V současnosti se anorganické pigmenty dělí podle vlastností na základní (klasické), speciální a plniva. Základní pigmenty plní hlavní pigmentovou funkci, která spočívá v krycím a vybarvovacím účinku. Podle toho, zda mají základní pigmenty pouze krycí schopnost, nebo

i vybarvovací schopnost, se základní pigmenty dělí na bílé, černé a barevné. Druhou skupinou jsou speciální pigmenty, které jsou navíc nositelé dalších vlastností, jako je např. vysoká termická i chemická odolnost, antikoroziční účinky, lesklý a perleťový vzhled atd. Plníva jsou práškové většinou bílé látky, které se přidávají do různých systémů pro úpravu technologických a užitných vlastností produktu a pro příznivé ovlivnění jeho ceny, protože jsou levnější a nahrazují tak pigmenty.<sup>1</sup>

Jednou z oblastí speciálních pigmentů jsou také keramické pigmenty (označované rovněž jako barvítka). Ty jsou používány pro barvení keramiky nebo skla. Jsou totiž schopné se rozdispergovat při vysokých teplotách aniž by se rozpustily nebo chemicky zreagovaly. Tyto pigmenty mohou poskytovat celou řadu barev a jsou často koncovým spotřebitelem preferovány pro jejich termickou stabilitu. Jsou používány pro řadu aplikací, jako je vrchní vrstva keramiky a skel, do plastů či tiskařských barev.<sup>5</sup> Keramické a smaltařské pigmenty jsou anorganické sloučeniny krystalického charakteru a jejich vlastnosti – teplotní a chemická stabilita, barevnost atd. – závisejí na jejich krystalové struktuře. Tyto struktury jsou odvozeny od nějakého minerálu. Tyto minerály jsou ve své čisté podobě většinou bílé (resp. bezbarvé), avšak při jejich vzniku se do nich často dostaly různé příměsi nebo byla jejich některá složka zčásti či úplně zaměněna jinou. Tím získaly různé, většinou velmi intenzivní barevné odstíny.<sup>4</sup>

Vlastní keramické a smaltařské pigmenty se připravují uměle, výpalem vhodných výchozích směsí různého složení při různých teplotách. Tyto sloučeniny se připravují v práškové mikrokrytalické podobě odpovídající svou krystalovou strukturou zmíněným minerálům. Je snaha připravit je 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.<sup>4</sup>

Přírodní anorganické pigmenty byly známy již od pravěkých dob. Před více než 60 000 lety v době ledové byl používán jako barvivo přírodní okr. V pleistocénu, tedy zhruba před 30 000 lety, lidé zase používali k nástěnným malbám v jižní Francii, Španělsku a severní Africe uhlí, okr, manganovou hněd' atd. Později byl přírodní okr vypalován a mixován s dalšími sloučeninami pro poskytnutí nových barev. Dále sulfid arsenitý a Neapolská žluť byly první čistě žluté pigmenty. Malby, smalty, sklo a barvířské techniky dosáhly pokročilého

stupně vývoje v dobách starého Egypta a Babylonské říše. Avšak od dob stěhování národů až do dob renesance nebyla zaznamenána významná rozšíření škály barvicích materiálů.<sup>6</sup>

Průmyslový rozvoj pigmentů započal v 18. století. První chemicky syntetizovaný pigment byl vyroben v Německu v roce 1704 J. J. Diesbachem. Ten se pokoušel připravit červený pigment a místo toho nechtěně vzorek kontaminoval a obdržel pigment modrý, později známý jako „Pařížská modř“. <sup>7</sup> Následovaly pigmenty další jako „Berlínská modř“, kobaltová modř, chromová žluť atd.

Jedním z nejstarších synteticky připravovaných pigmentů je právě i „Neapolská žluť“. Chemicky se jedná o antimoničnan olovnatý  $Pb_2Sb_2O_7$  s kubickou pyrochlorovou strukturou. Ačkoli je známá i jeho přírodní verze jako minerál bindheimit, ten nebyl nikdy využíván jako pigment. Historie  $Pb_2Sb_2O_7$  zasahuje až do dějin druhého tisíciletí př. n. l. do dob starého Egypta, kde byl využíván k dekoracím skla a keramiky. Tento pigment byl znám i ve staré Mezopotámii, Babylonii či Římské říši, ale podle některých autorů byl v dalším vývoji nahrazován sloučeninami na bázi olova a cínu. K jeho znovuobjevení došlo až později v průběhu renesance.<sup>8</sup> V dalších letech však stoupající produkce pigmentů při průmyslovém rozvoji postupně vytlačila některé hojně využívané přírodní pigmenty, protože už jejich zdroje nepostačovaly k pokrytí spotřeby. Konkrétně Neapolskou žluť zcela vytlačily levnější barvy jako například Marsova žluť ( $FeOOH$ ), později chromová žluť ( $PbCrO_4$ ), kadmiová žluť ( $CdS$ ) apod.<sup>6,9</sup>

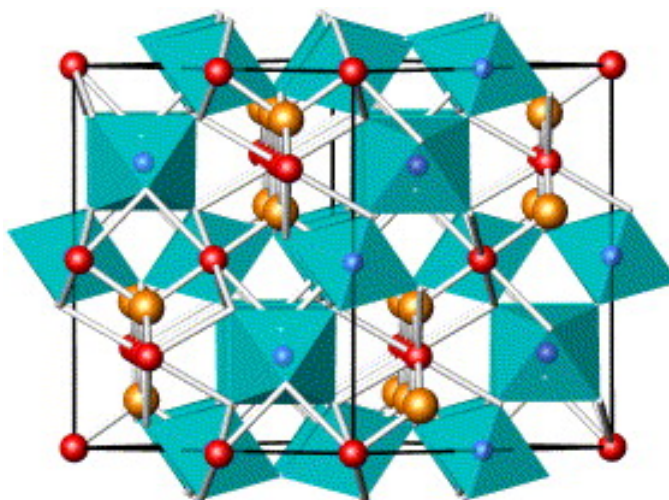
V současné době se výzkum pigmentů zaměřuje z velké části hlavně na zvýšení efektivnosti při výrobě pigmentů, ekonomiku, přínos pro zákazníka a v neposlední řadě na ekologickou a toxikologickou bezpečnost. Výzkum je poháněn nařízením zákonů a regulací právě v ekologické a toxikologické oblasti. Dlouhodobě udržitelný rozvoj a nátlak na nahrazování škodlivých látek substancemi méně závadnými vyústil ve vytěsnění některých dříve běžných a vysoce doporučených anorganických pigmentů.<sup>10</sup> Mnoho keramických pigmentů obsahuje těžké kovy (např. kadmium, olovo, chrom,...), které jsou legislativně sledovány a omezovány po celém světě pro svou toxicitu. Jako netoxická náhrada se začínají používat lanthanoidy, které mají díky své unikátní elektronové konfiguraci neobvyklé optické vlastnosti.<sup>11</sup>

## 2.2 Pyrochlorové sloučeniny

Struktura pyrochlorového typu zahrnuje poměrně širokou oblast sloučenin, jako jsou oxidy, fluoridy, oxyfluoridy, oxysulfidy a oxynitridy. Ty mají stejnou strukturu jako minerál

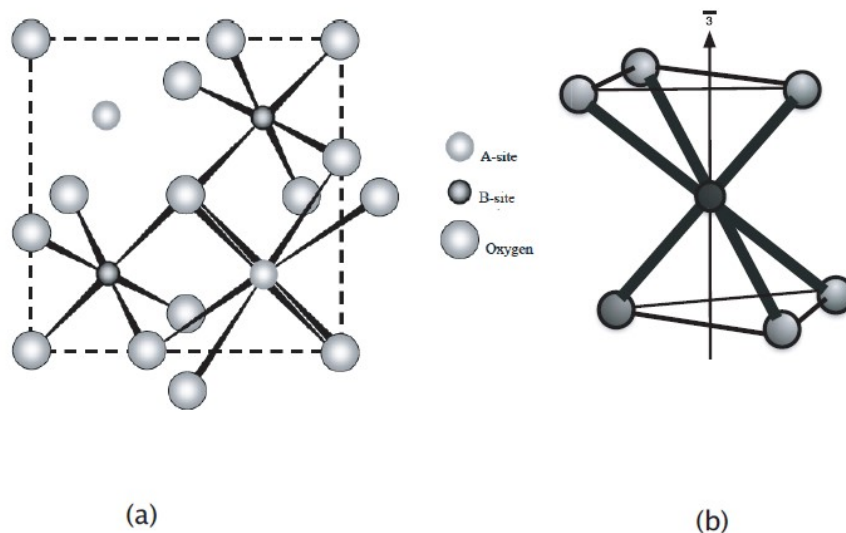
pyrochlor, jehož obecný vzorec je  $(\text{NaCa})(\text{NbTa})\text{O}_6\text{F}/(\text{OH})$ , který byl poprvé popsán Gaertnerem v roce 1930. Označení pochází z řeckých slov pyros – oheň a chloros – zelená, protože po zapálení se zbarví do zelena.<sup>12</sup>

Obecně mají pyrochlory vzorec  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  a jsou prezentovány jako  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ , kde O a O' jsou neekvivalentní kyslíkové atomy. Pyrochlory mají strukturu popsanou prostorovou grupou symetrie  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  a jsou tvořeny dvěma koordinovanými mnohostěny: na pozici A (16d) oktaedrálně koordinovaný a umístěný mezi kyslíkovými mnohostěny a na pozici B (16c) šesti koordinovaný ke kyslíkům.<sup>13</sup>



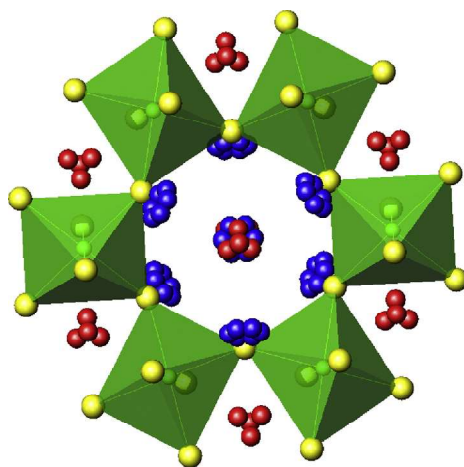
**Obrázek 1: Ideální kubická pyrochlorová struktura zobrazena podél osy (1,1,0) zobrazující  $\text{BO}_6$  osmistěn a A-kationtové řetězce<sup>14</sup>**

Ideální  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlorová struktura je obecně odvozována od fluoritové struktury. Skládá se ze dvou vzájemně propojených polyedrů, kde první je  $\text{A}_2\text{O}'$  a druhý  $\text{B}_2\text{O}_6$ . Menší z nich je kation na pozici B, který je v rámci  $\text{B}_2\text{O}_6$  podmřížky sídlící na rohu a sdílí  $\text{BO}_6$  oktaedr. Druhá podmřížka je  $\text{A}_2\text{O}'$ , anti-cristobalitového typu, která zaujímá hexagonální „díry“ podél směru  $\text{B}_2\text{O}_6$  podmřížky. Ačkoliv je větší A kation formálně oktaedrálně koordinovaný, dvě podmřížky jen slabě interagují na vzdálenost A – O, která je výrazně delší než vzdálenost A – O'. Energeticky síť  $\text{B}_2\text{O}_6$  majoritně přispívá ke stabilitě struktury a vakance, jež jsou součástí  $\text{A}_2\text{O}'$  podmřížky, jsou běžným jevem.<sup>17</sup> Ideální kubická pyrochlorová struktura je zobrazena na obrázku 1. Zároveň obrázek 2 ukazuje vaznost jednotlivých atomů A a B v této struktuře.



**Obrázek 2: Struktura pyrochloru zobrazující koordinaci atomů A (a) a šestivaznou koordinaci atomů B<sup>12</sup>**

Pyrochlorové sloučeniny obsahují volný elektronový pár aktivních kationtů na pozici A a často vykazují statické dislokační poruchy, které mohou způsobit deformace podél A<sub>2</sub>O řetězce. Tyto čárové poruchy krystalické mřížky byly pozorovány na základě provedení rentgenové difrakční analýzy u několika pyrochlorových sloučenin obsahujících Bi<sup>3+</sup>. Byly to například Bi<sub>2</sub>InNbO<sub>7</sub>, Bi<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a Bi<sub>2-x</sub>Ln<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a to v důsledku přítomnosti 6s<sup>2</sup> volného elektronového páru. Porucha v A<sub>2</sub>O řetězci způsobuje přemístění A kationtů z pozice 16d na pozici 96h (0, y, -y), která nutí aniont O', aby se přemístil z polohy 8b na 32e (x, x, x)(obr. 3.) To má za následek šestinásobnou poruchu kationtu A a čtyřnásobnou poruchu aniontů O'<sup>18</sup>



**Obrázek 3: Dislokační poruchy v pyrochlorových sloučeninách A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>O'. Modré jsou poruchy iontu A a červené jsou poruchy iontu O'<sup>18</sup>**

Jsou známé fáze, kde na pozici A je kation alkalického kovu, kovu alkalických zemin nebo vzácného kovu. Na pozici B kationtu je poté přechodný kov. Existuje několik kombinací nábojových zastoupení v pyrochlorových sloučeninách. Může to být např. ( $A^{3+}$ ,  $B^{4+}$ ), ( $A^{2+}$ ,  $B^{5+}$ ), ( $A^+$ ,  $A^{2+}$ ,  $B^{4+}$ ), ( $A^+$ ,  $B^{6+}$ ) či ( $A^+$ ,  $B^{5+}$ ,  $B^{6+}$ ). Tato obrovská možnost kombinací vytváří velké množství materiálů se zajímavými vlastnostmi od vysoce izolačních přes polovodiče až ke kovovým materiálům. Dále od paramagnetických, přes feromagnetické materiály až k antiferomagnetickým a těm, které se používají jako pigmenty. Některé jsou využívány také v plynových turbínách či dieselových motorech.<sup>12</sup>

Utváření a stabilita oxidů pyrochlorových sloučenin závisí na poměru iontových poloměrů atomů na pozicích A a B. Pyrochlor o obecné struktuře  $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$  je stabilní v rozmezí poměru iontových poloměrů  $1,46 < r(A^{3+}) / r(B^{4+}) < 1,80$ . Pro stechiometrickou sloučeninu  $Bi_2Ti_2O_7$  je poměr iontových průměrů rovný 1,93. A to je proto jeden z důvodů jeho rozkladu při vyšších teplotách ( $t > 612$  °C).<sup>13</sup>

Pokusy o přípravu jednofázových stechiometrických pyrochlorů na bázi Bi a Ti o složení  $Bi_2Ti_2O_7$  dopované dalším atomem vedly k uplatňování již několika variant syntéz včetně tradiční metody sol-gel, srážení a depozice z plynné fáze. Ovšem téměř vždy je produkt nestechiometrický, tedy například  $Bi_{1,83}Ti_2O_{6,75}$ , nebo  $Bi_{1,61}Zn_{0,18}Ti_{1,94}V_{0,06}O_{6,62}$ , či je kontaminovaný nečistotami jako je  $Bi_4Ti_3O_{12}$ .<sup>17</sup>

Nestabilitu  $Bi_2Ti_2O_7$  lze objasnit z výše popsané struktury pyrochlorů. Podmřížka  $Ti_2O_6$  v této sloučenině je považována za relativně pevnou, kde vzdálenost Ti – O je blízko součtu vhodných poloměrů iontů. Dále úhel mezi Ti – O – Ti je roven téměř 135°. Přesné hodnoty těchto parametrů jsou dány pozicí kyslíkového atomu na místě 48f ( $x, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ ). Pohyb tohoto kyslíku spolu s velikostí mřížky regulují velikost hexagonálních „děr“ podél (1, 1, 1). To vše je limitováno elektrostatickým odporem. Součet valenčních vazeb naznačuje, že  $Bi^{3+}$  kation je příliš velký, aby zabíral 16c polohu ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) v  $Bi_2Ti_2O_7$ . Z tohoto důvodu jsou poté jiné sloučeniny jako je  $Bi_4Ti_3O_{12}$  více termodynamicky stabilní.<sup>17</sup>

O nestabilitě  $Bi_2Ti_2O_7$  svědčí i pokusy při přípravě této sloučeniny, kdy byla využita metoda vysrážení z  $H_2O_2/NH_3$  vodných roztoků Ti s vodným roztokem  $Bi(NO_3)_3$ . Dle stechiometrie produkt krystalizuje v kubické pyrochlorové fázi při 470 °C. Ale vzorek, který byl kalcinován při 500 °C, obsahoval  $Bi_4Ti_3O_{12}$ .<sup>19</sup>



Jako první doložili vznik minoritní fáze složené z  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  a  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  při přípravě pyrochlorových sloučenin  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (1000 °C) Kahlenberg a Böhm.<sup>24</sup> Fáze Auriviliova typu  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  je užitečné feroelektrikum pro vysokoteplotní transduktory, senzory a kapacitory. Mechanochemicky připravené prekurzory pro  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  krystalují přes Bi-Ti-O fluoritovou sloučeninu, která se rozkládá na  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  při 500 – 600 °C. Polykrystalické tenké filmy z  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mají velkou permitivitu a nízký únik proudu. Používaly se pro zlepšení elektrických vlastností  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) feroelektrických tenkých filmů a jsou považovány za slibné vstupní materiály pro pokročilé tranzistory typu kov-oxid-polovodič, tzv. MOS (Metal Oxide Semiconductor).<sup>14</sup>

Sloučenina  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'$  s pyrochlorovou strukturou je poměrně velice zkoumána právě kvůli její vysoké dielektrické permitivitě a nízkým dielektrickým únikům. Jeví se proto jako možný materiál pro různé aplikace např. v paměťových kapacitorech typu DRAM (Dynamic Random Access Memory) nebo také pro izolační vrstvu v tranzistorech, které jsou řízené elektrickým polem MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor).<sup>22</sup>

V současnosti jsou hojně diskutovány možnosti nahrazování jak pozice A, tak i pozice B v rámci  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Podle výsledků experimentů jsou sloučeniny  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dopované s, p, d, f prvky více stabilní, než tyto sloučeniny nedopované. Navíc vlastnosti získané sloučeniny jsou závislé na typu a množství dopantu.<sup>13</sup>

Byla provedena již řada pokusů o nahrazení některého z atomů jiným prvkem. Jedním z nich byly experimenty zabývající se výzkumem stability, strukturních a optických vlastností  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dopovaného Sc a In. Bylo zjištěno, že substituce Sc či In na pozici Bi je energeticky preferovaný proces. Výměna na pozici A (za Bi) vede ke zformování termicky stabilních Sc či In dopovaných sloučenin, zatímco substituce na B (za Ti) nevede ke vzniku pyrochlorových sloučenin.<sup>23</sup>

Stejně tak to dokazují experimenty provedené Krasnovem a kol., kteří se pokoušeli připravit sloučeniny typu  $\text{Bi}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{O}_7$ , kde  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  a také sloučeninu  $\text{Bi}_{1,5}\text{M}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ , kde  $\text{M} = \text{Mg}$  a  $\text{Ca}$ . Podle výsledků z XRD analýzy se podařilo připravit pyrochlorovou strukturu pouze u dopovaných vzorků na pozici A, a to  $\text{Bi}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (vypálený při 1150 °C) a  $\text{Bi}_{1,5}\text{M}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (1130 °C), u kterých  $\text{M} = \text{Mg}$  a  $\text{Ca}$ . U druhého zmíněného, tedy  $\text{Bi}_{1,5}\text{M}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_7$  se nacházela pouze pyrochlorová fáze. Ovšem zvýšení množství dopantu na  $x = 0,5$ , tedy  $\text{Bi}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$ ) vedlo ke vzniku fází nečistot spolu s pyrochlorovou strukturou. U těchto prvků substituce na pozici A vedla ke

vzniku požadované struktury, nicméně u sloučenin dopovaných Sr a Ba na této pozici se daná teorie nepotvrdila. V případě pozice B, jak již bylo popsáno výše, nebylo u sloučeniny  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) dosaženo pyrochlorové struktury.<sup>13</sup>

Bylo prokázáno, že dopování pyrochlorové fáze lanthanoidy vede ke zlepšení elektro-fyzikálních vlastností  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . To bylo dosvědčeno např. u tenkých filmů sloučeniny  $(\text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,1})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , které sestávaly z homogenních částic průměrné velikosti 360 nm. Jejich hustota unikajícího proudu jen lehce vzroste při použití napětí a je  $4 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  při 300 kV/cm. Zatímco u filmů čistého  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  je nepatrně vyšší, tedy  $2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ .<sup>22</sup>

Dalším příkladem jsou tenké filmy sloučeniny  $(\text{Bi}_{0,88}\text{Ce}_{0,12})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , které byly kalcinovány při rostoucí teplotě od 550 do 750 °C. Stupeň krystalinity produktu s rostoucí teplotou roste, nicméně hodnoty úniku proudu naopak klesají. Nejnižší únik proudu byl detekován u vzorku vypáleného při 700 °C ( $4,5 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$  při aplikovaném napětí 3 V). Zároveň nejvyšší dielektrická konstanta (214) a nejnižší dielektrická ztráta (0,06 při 100 kHz) byly vyzorovány pro ten samý vzorek.<sup>22</sup>

U pyrochlorových sloučenin byly pozorovány také magnetické vlastnosti, jako například u  $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , nebo  $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , který vykazuje silnou magnetorezistenci.<sup>20</sup> Paramagnetických vlastností dosahovaly sloučeniny např.  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . U jiných byla naopak prokázána např. supravodivost, jako tomu bylo u sloučeniny typu  $\text{Rb}_2\text{Os}_2\text{O}_6$ .<sup>21</sup>

Některé sloučeniny na bázi pyrochlorových sloučenin mohou být využity také k fotokatalytickým účelům. Při procesech fotokatalýzy dochází k odstraňování škodlivých látek ze vzduchu nebo vody pomocí slunečního záření. Pomocí fotokatalýzy se tyto znečišťující látky přemění na netoxické a bezproblémové. V současnosti se jako fotokatalyzátoru nejvíce používá  $\text{TiO}_2$ , ovšem ten má jen omezenou použitelnost v oblasti viditelného světla kvůli jeho šířce zakázaného pásu. Z tohoto důvodu byly snahy o nalezení nového materiálu, který by byl ve VIS oblasti aktivní. Jednou ze zkoumaných látek pro tyto účely byl také  $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ . Produkt byl zkoumán několika metodami a v jeho fázovém složení byla nalezena fáze, která se shodovala nejvíce se strukturou  $\text{CeO}_2$ , kdy mřížkový parametr měl hodnotu  $a = 5,46936 \text{ \AA}$ . Ta je uváděna jako defektní struktura  $\text{CeO}_2$  a je spojována s pyrochlorovou strukturou. Pro tuto sloučeninu byla potvrzena vysoká fotokatalytická aktivita.<sup>25</sup>

Sloučenina  $\text{CeO}_2$  je velice známá pro své využití v heterogenní katalýze, kde působí jako redoxní materiál a zajišťuje reversní redukci a oxidaci mezi  $\text{Ce(IV)}$  a  $\text{Ce(III)}$  v pevné fázi při mírných teplotách. Je známý v trojcestném katalyzátoru pro odstraňování  $\text{NO}_x$  ze spalování fosilních paliv. Tam napomáhá zajišťování optimálního poměru mezi palivem a vzduchem kvůli konverzi  $\text{CO}$  a  $\text{NO}_x$  a nespálených uhlovodíků. Proto je jedním ze směrů výzkumu v poslední době snaha o přípravu katalyzátoru na bázi  $\text{Ce}$ , který by byl aktivní při nízkých teplotách spojených se startováním spalovacích motorů, kdy je koncentrace znečišťujících látek nejvyšší. Další využití ceru jako podpůrného katalyzátoru je při konverzi vodního plynu (Water Gas Shift Reaction), tedy reakci oxidu uhelnatého s vodou za vzniku oxidu uhličitého a vodíku. Zde je důležitý pro účinnou výrobu a čištění vodíku pro nové a budoucí energetické zdroje.<sup>26</sup>

Průmyslově vyráběné katalyzátory pro WGS jsou založené na kombinaci  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZnO}$ , ale tyto materiály jsou vysoce reaktivní vůči vzduchu a také katalyzátory založené na  $\text{CuO}$  nejsou dostatečně silné, aby udržely aktivitu při zažehovacích/zhasínacích cyklech spojených s maloměřítkovými aplikacemi, jako jsou palivové procesory. Proto byla v poslední době snaha o syntézu nových sloučenin, které by mohly sloužit k tomuto účelu a přitom pracovaly při nižší teplotě. Jednou z možných cest bylo dopování jiných sloučenin cerem. A právě zde byla prověřována syntéza a vlastnosti sloučenin na bázi pyrochlorové struktury  $(\text{Na}_{0,33}\text{Ce}_{0,67})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , které by díky svým unikátním vlastnostem mohly sloužit výše popsaným účelům.<sup>26</sup>

Sloučeniny se strukturou pyrochlorového typu mohou být využívány také jako tepelně odolné povrchové materiály, které nacházejí široké využití u vysoce tepelně namáhaných kovových součástí plynových turbín. Mohou sloužit buď ke zvýšení vstupní teploty s následným zlepšením efektivity, nebo při snížení požadavků chlazení. V současnosti se jako tepelně povrchové materiály v plynových turbínách používají materiály na bázi zirkonia, které obsahuje 6 – 8 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Hlavní nevýhodou je omezená provozní teplota (1200 °C) při dlouhodobější aplikaci. Při střídavém vystavování vysokým teplotám a následně chlazení dochází ke tvorbě trhlin povlaku a navíc nejsou v souladu tepelné roztažnosti podkladu a povlaku. Z tohoto důvodu byly hledány jiné materiály pro tyto aplikace. Jako nový tepelně odolný povrchový materiál byla navržena sloučenina typu  $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  s pyrochlorovou strukturou. Tato sloučenina vykazuje některé zajímavé vlastnosti, jako je vysoký koeficient teplotní roztažnosti, nízká tepelná vodivost či neschopnost fázových přeměn při vysokých

teplotách, a tím je považována za vhodný materiál pro substituci u tepelně odolných potahových aplikací.<sup>27</sup>

Velmi důležitou oblastí aplikace a výzkumu pyrochlorových sloučenin související s cílem této práce je samozřejmě zaměření na pigmenty. Jak již bylo napsáno výše, současný výzkum se zaměřuje na přípravu pigmentů, které by byly ekologicky a toxicky nezávadné. Tudíž v některých oblastech se přistupuje i k využití např. lanthanoidů, které jsou sice drahé, nicméně slibují dosažení požadovaných jak barevných vlastností, tak i ekologickou nezávadnost.

Jedním ze základních pyrochlorových pigmentů je tzv. Neapolská žlut'  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , která poskytuje žlutou barvu. Tento pigment je zařazen také do systému DCMA (Dry Color Manufacturers Association) pod číslem 10-14-4. Další žluté pyrochlorové pigmenty jsou např.  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  či  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Pigmenty na bázi pyrochlorové struktury však mohou poskytovat i např. odstíny červené, jako je tomu v případě pigmentů  $\text{Y}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{7-\delta}$ , kde  $x = 0 - 1$  a  $0 < \delta = 0 - \frac{1}{2} x$ , které byly připraveny reakcí v pevné fázi.<sup>28</sup>

Jednou ze studií zabývajících se ekologicky nezávadnými pigmenty je výzkum zaměřený na sloučeninu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  a její vlastnosti v závislosti na rostoucí teplotě výpalu. Hlavním cílem byla příprava nových žlutých práškových materiálů, které by mohly nahradit běžně používané žluté pigmenty, jako například chromové, kademnaté, železité žlutě či vanadičnan bismutitý. Syntéza probíhala klasickou keramickou metodou s teplotou výpalu od 800 do 1050 °C.<sup>2</sup>

Výsledkem dalších výzkumů zabývajících se žlutými pigmenty na bázi pyrochlorových sloučenin jsou např. sloučeniny o obecném vzorci  $\text{Y}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$ , kde  $x = 0; 0,05; 0,1$  a  $0,15$ . U všech koncentrací byl potvrzen vznik kubické fluoritové fáze  $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  a vzorky vykazovaly vysoké hodnoty odrazivosti blízkého infračerveného záření (NIR) a po aplikaci do pigmentových nátěrů stavebních krytin vykazují také poměrně vysokou sluneční odrazivost.<sup>29</sup>

Z výše uvedeného výčtu je patrné, že sloučeniny s pyrochlorovou strukturou jsou poměrně silným středem zájmu některých výzkumných pracovišť. Je zřejmé, že vykazují širokou škálu vlastností a rovněž jsou vhodné pro velké rozmezí aplikací. Ať už je to v plynových turbínách, fotokatalýze či jako pigmenty.

## 2.3 Barevné vlastnosti 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, dále na samotných optických vlastnostech předmětu a v neposlední řadě i na citlivosti lidského oka registrovat a skládat tyto podněty v konečný efekt. Pod pojmem viditelné světlo se rozumí světelné záření, jehož podstatou je elektromagnetické vlnění o vlnových délkách v rozmezí 380 – 770 nm, které je schopno bezprostředně vyvolat barevný počitek. Vjemy barevných odstínů (tónů) se označují jako pestré barvy. Nepestré barvy jsou naopak takové, které nemají barevný odstín (bílá, šedá, černá).<sup>4</sup>

Krycí schopnost (kryvost) je schopnost pigmentu zabránit průchodu světla prostředím, ve kterém je dispergován. Pigmenty se používají do nátěrů, aby jim dodaly neprůhlednosti, neboť účelem nátěru je především zakrýt natíraný podklad. U keramických pigmentů je jejich cílem zneprůhlednit sklovinu glazury či smaltu. Krycí schopnost úzce souvisí s indexem lomu pigmentu, kdy jeho vyšší hodnota příznivě působí na kryvost a stejně tak rozdíl mezi hodnotou indexu lomu pigmentu a pojiva. Čím je tento rozdíl vyšší, tím je krycí schopnost pigmentu v pojivu lepší.<sup>1</sup>

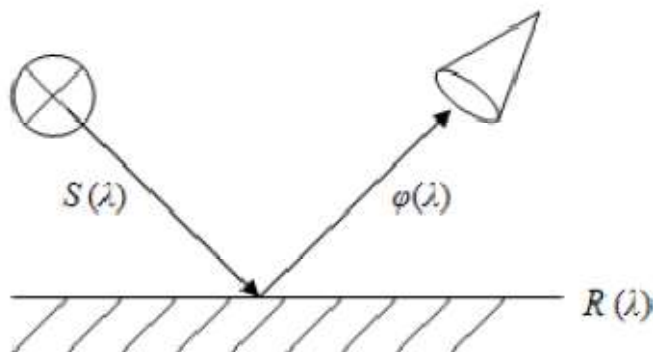
### 2.3.1 Příčiny barevnosti

Nanášením heterogenní směsi (pigment dispergovaný v pojivu) na vhodný podkladový materiál vznikají vrstvy. Tyto vrstvy jsou pigmentem zakaleny a působí na pozorovatele odraženým světlem. Barva tohoto odraženého světla je určena jeho spektrálním složením  $\varphi(\lambda)$ , které závisí na spektrálním složení dopadajícího světla  $S(\lambda)$  a na odrazivosti zakalené a zbarvené vrstvy  $R(\lambda)$  (obrázek 4). Předpokladem je, že vrstva je vždy natolik silná, aby se neuplatňoval odraz od materiálu pod krycí vrstvou.<sup>1</sup>

Měřítkem remise (odrazu) je tzv. spektrální součinitel odrazu  $\beta(\lambda)$ , který je definován jako poměr odraženého světla předmětem při určité vlnové délce ke světlu odraženému od ideálně bílé plochy reprezentované vrstvou  $\text{BaSO}_4$  nebo  $\text{MgO}$ , pak platí  $\beta(\lambda) = R(\lambda)/100$ . Vynesením hodnot  $\beta(\lambda)$  či  $R(\lambda)$  v závislosti na vlnové délce se získají remisní křivky.<sup>1</sup>

Vjem ideálního bílého pigmentu by vznikl, kdyby docházelo k odrazu bílého denního světla v celém rozsahu jeho vlnových délek. Jako absolutně černý pigment by se jevil ten, který by světlo všech vlnových délek absorboval. Pokud dochází k neúplnému, ale vždy stejnému odrazu při všech vlnových délkách, jeví se pigment jako šedý. Pestré pigmenty odrážejí na rozdíl od bílých pigmentů jen určitou část spektra bílého denního světla, které

odpovídá jejich barevnému odstínu, a zbylou část spektra absorbují. Barevný odstín skutečných pestrých pigmentů není absolutně čistý, neboť neodráží světlo jen jedné vlnové délky.<sup>1</sup>



**Obrázek 4: Odraz paprsků na barevné vrstvě<sup>1</sup>**

Čím je rozsah vlnových délek odražené části viditelného spektra užší, tím má pigment sytější odstín. Neúplný odraz příslušné části spektra, event. neúplné absorpce světla ostatních vlnových délek způsobuje, že pestré pigmenty obsahují ještě složku bílou, šedou či černou. Barevné odstíny pak mají různou světlost (jas) a označují se jako bledé, lomené či tmavé.<sup>1</sup>

### 2.3.2 Hodnocení barevnosti

Nejjednodušší je srovnání s barevnými standardy. To je však ovlivněno subjektivními vlastnostmi hodnotitele (zkušenosti, akomodace oka atd.). Navíc k tomu, aby bylo možno pro jakýkoliv barevný odstín nalézt dostatečně blízký standard, bylo třeba vytvořit systematické soubory – atlasy barev, které obsahují několik set až tisíc standardů. Standardy bývají označovány čísly, nejčastěji podle tzv. Ostwaldovy barevné soustavy.<sup>4</sup>

Nejobjektivnějším systémem k 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 (základních) světél lze jejich aditivním mísením vzbudit zrakový vjem jakékoliv barvy. 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 (normována jsou standardní světla, normovány standardní podmínky osvětlení a pozorování a nahrazena je funkce lidského oka funkcemi trichromatických členitelů). Plné vystižení vjemu

barvy se zajišťuje charakterizací třemi čísly a k znázornění barevnosti je třeba využívat třírozměrného prostorového zobrazení v kolorimetrickém prostoru 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 z nich počítají podle následujících vztahů:<sup>4</sup>

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (\text{R - 1, 2, 3})$$

Tyto souřadnice se poté zobrazují do diagramu podkovovitého tvaru, po jehož obvodu jsou zobrazeny vlnové délky. Hlavním problémem souřadnicového trojúhelníku je nerovnoměrné odstupňování barev, tzn. že stejně vizuálně vnímané barevné rozdíly jsou znázorněny v různých oblastech různé velkými vzdálenostmi. Z toho důvodu se začal používat tzv. prostor stejných barevných diferencí CIE L\*a\*b\*. Převod naměřených složek X, Y, Z na pravoúhlé souřadnice L\*a\*b\* se provádí podle vztahů<sup>1</sup>:

$$L^* = 116(100 Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (\text{R - 4})$$

$$a^* = 500 [(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}] \quad (\text{R - 5})$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}] \quad (\text{R - 6})$$

kde  $X_0, Y_0, Z_0$  jsou trichromatické složky normovaného zdroje světla s  $Y_0 = 100$ . Souřadnice  $L^*$  odpovídá jasnosti, souřadnice  $a^*$  a  $b^*$  vyjadřují barevný tón. Tento systém umožňuje v prostoru umístit barvu vzorku (S) se souřadnicemi  $L_S^*, a_S^*, b_S^*$  a standardního vzorku – typu (T) se souřadnicemi  $L_T^*, a_T^*, b_T^*$ . celková barevná diference ( $\Delta E_{CIE^*}$ ) mezi dvěma barvami je vypočtena ze vztahu (R-7). Rozdíl mezi vzorkem a standardem je poté vyjádřen velikostí  $\Delta E_{CIE^*}$  ( $0 \leq \Delta E_{CIE^*} \leq 0,5$  nepostřehnutelná barevná diference;  $0,5 \leq \Delta E_{CIE^*} \leq 1,5$  stěží postřehnutelná barevná diference;  $1,5 \leq \Delta E_{CIE^*} \leq 3$  postřehnutelná barevná diference;  $\Delta E_{CIE^*} > 3$  velká barevná diference.<sup>1</sup>

$$\Delta E_{CIE^*} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (\text{R - 7})$$

$$\text{kde } \Delta L^* = L_S^* - L_T^* \quad \Delta a^* = a_S^* - a_T^* \quad \Delta b^* = b_S^* - b_T^* \quad (\text{R - 8, 9, 10})$$

Hodnota  $\Delta E_{CIE^*}$  je mírou vnímatelné barevné diference mezi vzorkem a standardem, ale neindikuje povahu diference. Tuto dodatečnou informaci lze získat po rozdělení  $\Delta E_{CIE^*}$  do tří složek, ty lze v CIE L\*a\*b\* prostoru vyjadřovat dvěma způsoby. První je pomocí

pravoúhlých souřadnic  $\Delta L^*$ , jasová odchylka,  $\Delta a^*$  a  $\Delta b^*$ , které znázorňují rozdíly pozic v  $a^*b^*$  diagramu.<sup>1</sup>

Převedením pravoúhlých souřadnic  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  do cylindrických ( $L$ ,  $C$ ,  $H^0$ ) lze vyjadřovat barevné difference v cylindrických souřadnicích (CIE LCH), pro které platí<sup>1</sup>:

$$L^* = 116 (100 Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (\text{R} - 4)$$

$$S = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (\text{R} - 11)$$

$$H^0 = \text{arc tg } b^*/a^* \quad (\text{R} - 12)$$

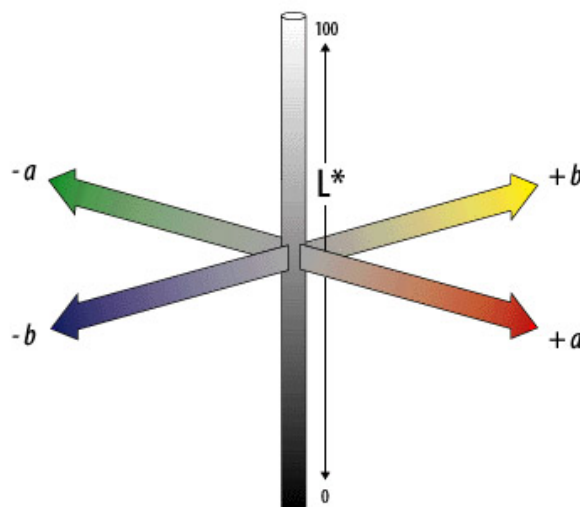
Pro vyjádření difference v jasů, sytosti a barevném tónu mezi vzorkem (S) a typem (T) platí<sup>1</sup>:

$$\Delta L^* = L_S^* - L_T^* \quad \Delta S = S_S - S_T \quad \Delta H^0 = H_S^0 - H_T^0 \quad (\text{R} - 13, 14, 15)$$

kde  $S$  je míra sytosti a  $H^0$  je úhel, který svírá přímka procházející místem vzorku v  $a^*b^*$  diagramu a bodem  $a = b = 0$  s kladnou osou  $a^*$ . Je to míra barevného tónu, kde červený, žlutý, zelený a modrý tón jsou umístěny přibližně pod úhly  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  a  $270^\circ$ . Tím, že je  $\Delta H^0$  udáno ve stupních, není ve stejných jednotkách jako  $\Delta E_{CIE^*}$ . Proto je lepší vyjadřovat změnu barevného tónu  $\Delta H$  z rovnice<sup>1</sup>:

$$\Delta H = [(\Delta E_{CIE^*})^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta S)^2]^{1/2} \quad (\text{R} - 16)$$

Barevné souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$  a  $b^*$  se zobrazují v Hunterově diagramu (obrázek 5).<sup>1</sup>



Obrázek 5: Rozmístění barev v Hunterově diagramu<sup>30</sup>



## 2.4. Velikost částic práškových materiálů

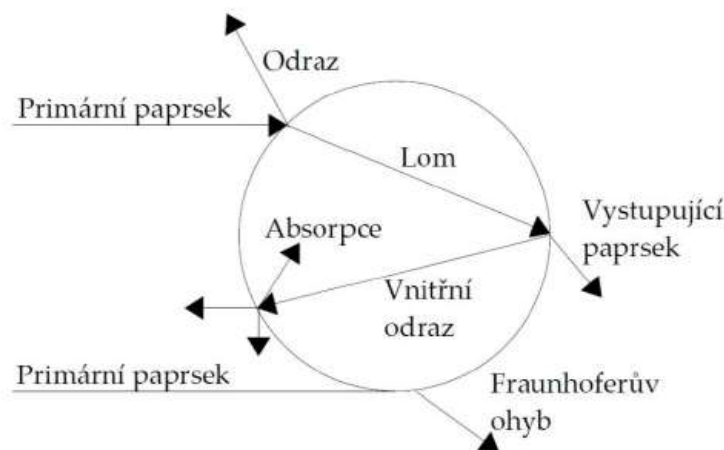
Velikost částic práškového materiálu, resp. distribuce velikosti částic (PSD), je jednou z nejsledovanějších charakteristik, neboť zrnitost soustavy je jedním z rozhodujících parametrů, které ovlivňují její technologické vlastnosti a úzce souvisí s optickými vlastnostmi pigmentů, primárně s mechanismem rozptylu světla v pigmentové aplikaci (v nátěru, hmotě, glazuře) a tedy jeho kryvostí a barvivostí. Při výrobě pigmentů i jejich výstupní kontrole je tedy nutné sledovat distribuci velikosti částic a střední velikost částic pigmentů.<sup>1</sup>

Klasickými metodami pro zjišťování velikosti částic jsou síťová analýza, sedimentační metody, propustnostní metody a mikroskopické metody. Mezi moderní a široce využívané patří sedimentační metody s využitím fotodetektorů nebo detektorů rentgenového záření, metody využívající rozptylu světla částicemi s vyhodnocením na základě Mieho teorie nebo Fraunhoferovy aproximace, metoda fotonové korelační spektroskopie založená na sledování časových změn intenzity světla rozptylovaného suspenzí v důsledku Brownova pohybu částic. Optimální velikost částic pigmentů se u většiny aplikací pohybuje v intervalu 0,1 – 10  $\mu\text{m}$ .<sup>1</sup>

Technický vývoj v oblasti laserové techniky 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. Podle vztahu mezi velikostí částic a vlnovou délkou použitého laserového záření je velikost částic vyhodnocována pomocí Fraunhoferovy aproximace (pro  $d_{\xi} > \lambda$ , obvykle pro částice s velikostí vyšší než 1  $\mu\text{m}$ ), podle Mieho teorie (pro  $d_{\xi} \approx \lambda$ , obvykle pro velikosti od 0,1 do 1  $\mu\text{m}$ ) nebo teorie dynamického rozptylu světla (pro  $d_{\xi} < \lambda$ , obvykle pro velikosti od 5 nm do 5  $\mu\text{m}$ ). Modifikace Mieho teorie, tzv. rozšířená Mieho teorie, dnes umožňuje měřit částice až do průměru 3 000  $\mu\text{m}$ .<sup>1</sup>

Pokud dopadne světlo na kulovou částici, částečně se absorbuje a částečně se různými mechanismy rozptýlí do prostoru kolem částice, jak je znázorněno na obrázku 6. 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 postupem 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.<sup>1</sup>



**Obrázek 6: Rozptyl a ohyb světla na kulové částici<sup>1</sup>**

Pokud je průměr částice větší než vlnová délka dopadajícího světla, jedná se o rozsah tzv. geometrické optiky. V tomto případě se v ohniskové rovině vytváří ohybový obrazec soustředných kruhů, který se po svém objeviteli nazývá Fraunhoferův. Jeho analýza se provádí Fourierovou čočkou s detektorem.<sup>31</sup>

## 2.5 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je metoda, která slouží ke studiu a určování struktury krystalických materiálů. Řadí se mezi optické metody chemické analýzy a je založena na interakci rentgenového záření s elektrony atomů zkoumaných materiálů, k čemuž využívá dvou vlastností vlnového záření. A to jeho rozptylu a interference rozptýleného záření.<sup>31</sup>

Rentgenové záření má charakter elektromagnetického záření a stejně jako jiné elektromagnetické záření se vyznačuje dualistickým chováním – má korpuskulární i vlnové vlastnosti. Projevem vlnového charakteru rentgenového záření je jeho difrakce na krystalických látkách. Rentgenové záření vzniká dopadem rychle letících částic, kvant záření na látku nebo také při ohybu dráhy elektronů pohybujících se rychlostí blízkou rychlosti světla v synchrotronu.<sup>31</sup>

Při dopadu rentgenových paprsků na krystalovou strukturu se jednotlivé atomy (elektrony) samy stanou zdroji rentgenového záření stejné vlnové délky. Takto vzniklé

paprsky navzájem interferují a produkují paprsky difraktované. Jejich směr je ovšem odlišný od směru paprsku dopadajícího. Dopadají-li rentgenové paprsky na jakoukoliv reálnou rovinu v krystalové struktuře, tj. na rovinu o celistvých indexech (hkl), atomy (elektrony) nalézající se v této rovině začnou vysílat vlny rentgenového záření stejného kmitočtu, jaký má primární dopadající vlna.<sup>31</sup>

K vysvětlení difrakce rentgenového záření na krystalu byly vypracovány dvě teorie, a to kinematická Lauem a dynamická Darwinem a Ewaldem. Geometrickou distribuci lze ekvivalentně popsat pomocí Braggovy rovnice<sup>31</sup>:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{R} - 17)$$

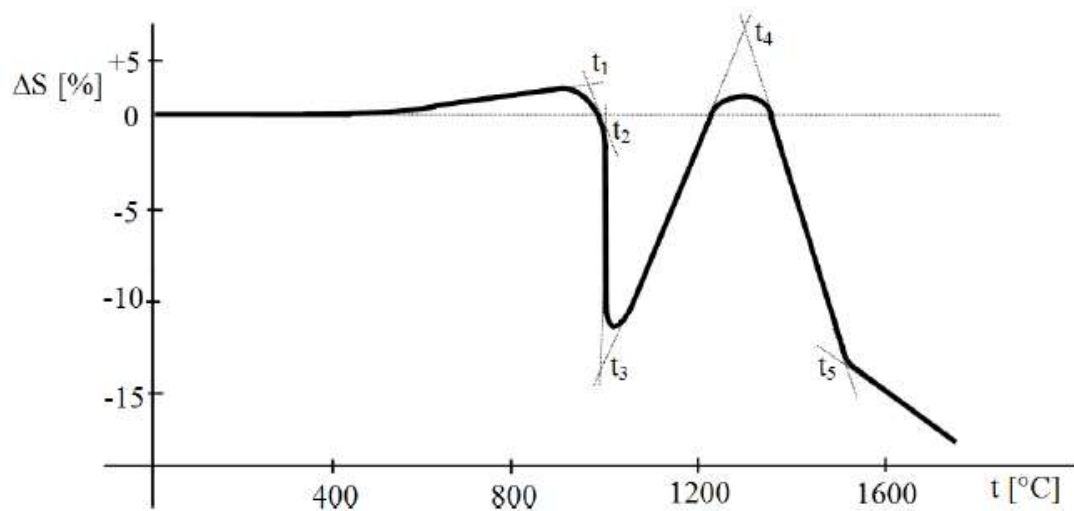
kde  $n$  je celé číslo, které vyjadřuje řád difrakce,  $d_{hkl}$  je mezivrstevná vzdálenost,  $\theta$  je difrakční úhel a  $\lambda$  je vlnová délka primárního rentgenového záření. Podle Braggovy rovnice nastává interferenční maximum tehdy, je-li dráhový rozdíl roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření.<sup>31</sup>

Práškové difrakční metody se využívají zvláště pro kvalitativní a kvantitativní fázovou analýzu látek, pro výpočet mřížkových parametrů a určení velikosti krystalů. Princip fázové analýzy spočívá v tom, že každá krystalická látka poskytuje unikátní difraktogram, tedy polohu a intenzitu difrakčních čar. V případě stejného chemického složení lze jednoznačně rozlišit krystalové modifikace látky. Jinak je tomu v případě směsi více fází (látek), kdy každá fáze difraktuje nezávisle na ostatních. Intenzity difrakčních čar každé fáze jsou úměrné její koncentraci ve směsi. Vyjádření poloh difrakcí v mezivrstevných vzdálenostech  $d$  se využívá z důvodu odstranění závislosti použitého rentgenového záření na vlnové délce.<sup>31</sup>

## 2.6 Žárová mikroskopie

Žárová mikroskopie je termická mikroskopická metoda, která umožňuje pozorovat rozměrové a tvarové změny testovaného objektu při zahřívání. Používá se např. pro kovy, plasty, skla, keramiku, pigmenty, taviva atd.<sup>31</sup>

Principem této analýzy je měření délkových změn vzorku, vylišaného do tablety o stejném průměru a výšce (3 mm), v závislosti na teplotě. Jeho tvarové změny jsou zaznamenávány fotograficky.<sup>31</sup> Výstupem zkoušky je žárově mikroskopická křivka, jež je na obrázku 7.



Obrázek 7: Žárově mikroskopická křivka s vyznačenými teplotními body<sup>31</sup>

Zvýrazněné body na křivce jsou teplotní body zkoušeného materiálu. Tyto body se stanovují z průsečíku přímek proložených jednotlivými oblastmi křivky. Bod  $t_1$  značí teplotu smršťování, při níž dojde k prvnímu zmenšení tablety. Bod  $t_2$  je teplota slinování, která je charakterizovaná zaoblením rohů tablety. K zakulacení tablety dochází při teplotě měknutí v bodě  $t_3$ . To vede až do vytvoření polokoule při teplotě tavení, bod  $t_4$ . Posledním je bod  $t_5$ , tedy teplota tečení, kdy dojde k úplnému roztečení a tableta se rozprostře na podložce.<sup>31</sup>

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Použité chemikálie a zařízení

##### 3.1.1 Použité chemikálie

oxid titaničitý (anatas) (AV-01)	TiO <sub>2</sub>	Precheza a.s., Přerov, ČR
oxid ceričitý (99,5 %)	CeO <sub>2</sub>	ML – Chemica, Troubsko, ČR
oxid bismutitý (99,8 %)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lachema Pliva a.s., Brno, ČR
dihydrát oxidsíranu titaničitého (95,6 %)	TiOSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Heubach GmbH, SRN
pentahydrát dusičnanu bismutitého (> 99 %)	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	Lachema Pliva a.s., Brno, ČR
tetrahydrát síranu ceričitého (99 %)	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Lach-Ner s.r.o., Neratovice, ČR
uhličitan sodný (99,8 %)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lach-Ner s.r.o., Neratovice, ČR
močovina (> 99 %)	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	Penta s.r.o., Praha, ČR
kyselina fumarová (99,8 %)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub>	Acros Organics, New Jersey, USA
organické pojivo	Parquetol	Balakom a.s., Opava, ČR
keramická olovnatá glazura	G 05016	Glazura s.r.o., Roudnice n. L., ČR
keramická olovnatá glazura	G 07016	Glazura s.r.o., Roudnice n. L., ČR
keramická olovnatá glazura	G 02816	Glazura s.r.o., Roudnice n. L., ČR
keramická bezolovnatá glazura	P 07410	Glazura s.r.o., Roudnice n. L., ČR
keramická bezolovnatá glazura	P 01691	Glazura s.r.o., Roudnice n. L., ČR

##### 3.1.2 Použitá zařízení

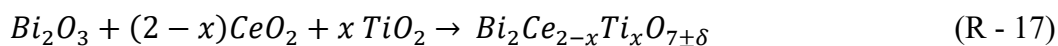
Hmoždířový mlýnek Pulverisette 2	Fritsch, SRN
Elektrická laboratorní pec	Clasic CZ s.r.o., Řevnice, ČR
Granulometr Mastersizer 2000/MU	Malvern Instruments Ltd., VB

Spektrofotometr ColorQuest XE	HunterLab, USA
Rentgenový difraktometr MiniFlex600	Rigaku, Japonsko
Žárový mikroskop EM 201	Hesse Instruments, SRN
Termostat s chlazením F34-HE	Julabo GmbH, SRN
Laboratorní sušárna G-100/250	Premed, Polsko
Laboratorní váhy KERN EG 420	KERN & Sohn, GmbH, SRN
Lesklý bílý neabsorbující papír	Silueta s.r.o., Pardubice, ČR
Birdův aplikátor (šířka štěrby 100 μm)	Cerdec Corp., USA
Keramický střep	Rako a.s., Rakovník, ČR
Běžné laboratorní vybavení	

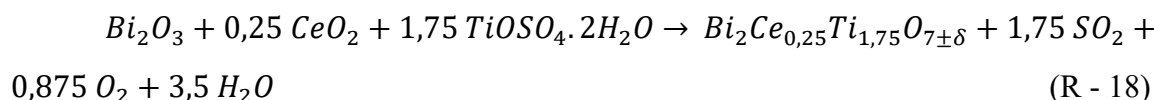
## 3.2 Způsoby přípravy směsných oxidických pigmentů na bázi Bi-Ti-Ce

### 3.2.1 Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ klasickou keramickou metodou

Pigmenty obecného vzorce  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ , kde  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75$  a  $2,0$ , byly připravovány klasickou keramickou metodou a následně vypalovány při různých teplotách tak, aby vznikla celá kalcinační řada. Výchozí suroviny u této metody přípravy byly použity  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  a poté v prvním případě  $\text{TiO}_2$  anatas, nebo ve druhém případě byl tento vyměněn za  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Reakce probíhaly podle následujících reakcí. S výchozí surovinou  $\text{TiO}_2$  anatas:



U výchozí suroviny  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  byl připravován už jen barevně nejzajímavější pigment o složení  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  podle rovnice:

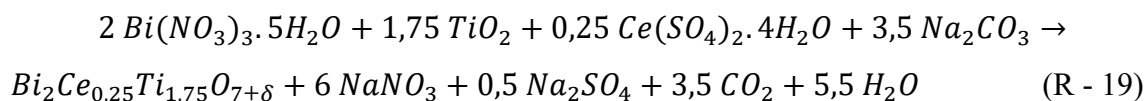


Navážka výchozích surovin byla napočítána na 25 g celkové reakční směsi. Po navážení jednotlivých látek s přesností na dvě desetinná místa byla reakční směs promíchána v porcelánové třecí misce a poté přemístěna do hmoždírového mlýnku, kde byla zpracovávána

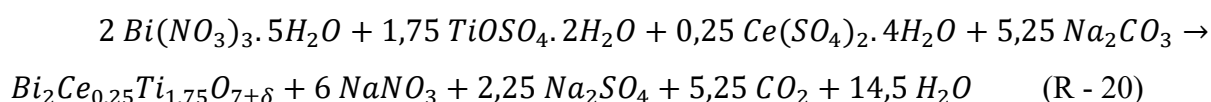
po dobu dalších patnácti minut. Poté, co byla dokončena homogenizace směsi, byl práškový materiál rozdělen do korundových vypalovacích kelímků a v nich kalcinován při požadovaných teplotách.

### 3.2.2 Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ suspenzním mísením surovin

U předešlé metody přípravy byl z koncentrační řady vybrán barevně nejzajímavější pigment, a to ten o složení  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ . Jeho příprava byla dále ověřována také metodou suspenzního mísení surovin. Opět byly použity dvě různé výchozí suroviny, a to  $\text{TiO}_2$  anatas, nebo  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ostatní výchozí látky už byly stejné, tedy  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a jako zpěňovací činidla byly použity močovina a kyselina fumarová. Souhrnná reakce pro výchozí sloučeninu  $\text{TiO}_2$  lze napsat takto:



Pro výchozí sloučeninu  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  je potom rovnice následující:



Navážky jednotlivých výchozích sloučenin s přesností na dvě desetinná místa byly zhomogenizovány ve třecí misce. K této směsi byla přidána zpěňovací činidla a odpovídající množství  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Jelikož množství reakční směsi bylo opět 25 g, bylo k tomuto množství přidáno 2,92 g močoviny a 0,83 g kyseliny fumarové. Ke směsi byla dodána také destilovaná voda tak, aby vznikla přibližně 30% vodná suspenze. Vzniklá suspenze byla následně zpracována na ocelově plotně při zhruba 400 °C. Díky teplotě, odpařování a roztírání keramickou špachtlí byl získán práškový produkt, který byl po ochlazení opět rozmělněn v keramické třecí misce. Produkt byl rozdělen do kalcinačních kelímků a vypálen při různých teplotách pro sestavení kalcinační řady.

### 3.3 Kalcinace

Při procesu kalcinace dochází k odpařování vody z reakčních směsí a zároveň vysoká teplota vede k rozkladu některých látek těchto směsí na oxidy a jejich následnému zreagování na výsledný produkt. Jedná se o velmi energeticky náročnou část přípravy pigmentů, nicméně nezbytnou pro získání produktu.

Reakční směsi u klasické keramické metody byly vypalovány v elektrické laboratorní peci při teplotách 800, 850, 900, 950 a 1000 °C. Doba kalcinace činila dvě hodiny a rychlost ohřevu byla 10 °C/min. U této metody přípravy byla také pro výchozí látku TiO<sub>2</sub> zkoumána možnost prodloužení doby kalcinace ze 2 na 4, 6, 8, 10 a 12 hodin a vliv této změny na barevné vlastnosti pigmentů a jejich fázové složení.

U suspenzního mísení surovin byly pro kalcinační řadu díky dvoustupňovému způsobu přípravy zvoleny teploty nižší. A to tedy 700, 750, 800, 850 a 900 °C. Opět byly pigmenty vypalovány po dobu dvou hodin v elektrické laboratorní peci s rychlostí náběhu pece 10 °C/min.

### **3.4 Zpracování kalcinátu**

Poté, co byly vzorky vypáleny, byly opět také zhomogenizovány. U některých vzorků vypalovaných při vyšších teplotách docházelo ke spékání, nicméně ne v tak vysoké míře, aby bylo nutné použít mletí. Vzorky tedy byly pouze rozmělněny ve třecí misce a následně nasypány do předem připravených, řádně označených obalů.

U metody přípravy suspenzním mísením surovin bylo nutné vzorky po kalcinaci podrobit promytí. Tato potřeba vzniká z důvodu nutnosti odstranění vodorozpustných látek jako je NaNO<sub>3</sub> a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Promývání bylo provedeno tak, že jednotlivé vzorky byly převedeny do Erlenmayerových baněk a smíchány s přibližně 250 ml destilované vody. Následovalo přivedení k varu a zfiltrování pomocí Büchnerovy nálevky. Filtrační koláč byl následně promyt celkově přibližně dvěma litry vroucí vody. Po zfiltrování byl produkt vysušen a opět převeden do předem připravených obalů.

### **3.5 Aplikace pigmentů do pojiv**

#### **3.5.1 Aplikace pigmentů do organického pojiva**

Barevné vlastnosti pigmentů byly posuzovány na základě jejich aplikace do pojiv, přičemž prvním z nich bylo organické pojivo, do něž byl pigment aplikován a podroben tzv. stahovací zkoušce. Přibližně 1 g pigmentu byl rozetřen v achátové misce. K němu byly přidány cca 2 cm<sup>3</sup> organického pojiva, což představoval Parketol od firmy Balakom a.s. Pigment i pojivo byly v misce promíchány tloučkem tak, aby vznikla směs hustá, avšak stále schopná tečení. Pomocí ocelové špachtle byla směs nanesena na bílý neabsorbující papír, na němž byl vytvořen nátěr rozetřením za použití Birdova aplikátoru se šířkou štěrbinu 100 µm.



Následně byl nátěr ponechán na vzduchu, aby mohl zaschnout. Po zaschnutí byly barevné vlastnosti zkoumány pomocí přístroje ColorQuest XE.

### 3.5.2 Výběr keramické glazury a množství pigmentu pro aplikaci

Druhou posuzovanou možností aplikace pigmentů do pojiv, je jejich chování v keramické glazuře. Toto měření se používá ke zjištění barevných vlastností v glazuře a zároveň k posouzení jejich termické a chemické stability právě při vybarvování keramických glazur.

Před samotnou aplikací do glazury byl nejdříve zařazen výběr nejvhodnějšího typu glazury pro daný typ pigmentů. Posuzováno bylo pět typů glazur. První skupinu tvoří olovnaté keramické glazury, a to G 05016 s obsahem 34,2 % PbO pro teploty výpalu 950 – 1000 °C, dále G 07016 s obsahem 52,6 % PbO pro teploty výpalu 940 – 1000 °C a G 02816 s obsahem 51 % PbO a teploty výpalu 920 – 980 °C. Druhou skupinu tvoří bezolovnaté keramické glazury P 07410 pro teplotu výpalu 980 – 1120 °C a P 01691 pro teploty výpalu 1040 – 1160 °C. Do těchto glazur byl aplikován pigment připravený klasickou keramickou metodou z výchozí sloučeniny TiO<sub>2</sub> o složení Bi<sub>2</sub>CeTiO<sub>7</sub> a vypálený při 800 °C. Do glazur byl aplikován v množství 0,1 g pigmentu a 0,9 g glazury. Jednotlivé glazury byly vypáleny po dobu dvou hodin při různých teplotách: glazury G 05016 a G 07016 při teplotě 1000 °C, dále G 02816 při 950 °C a glazury P 07410 a P 01691 při 1050 °C. Po výpalu byly proměřeny hodnoty barevnosti pomocí spektrofotometru ColorQuest XE, jehož výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

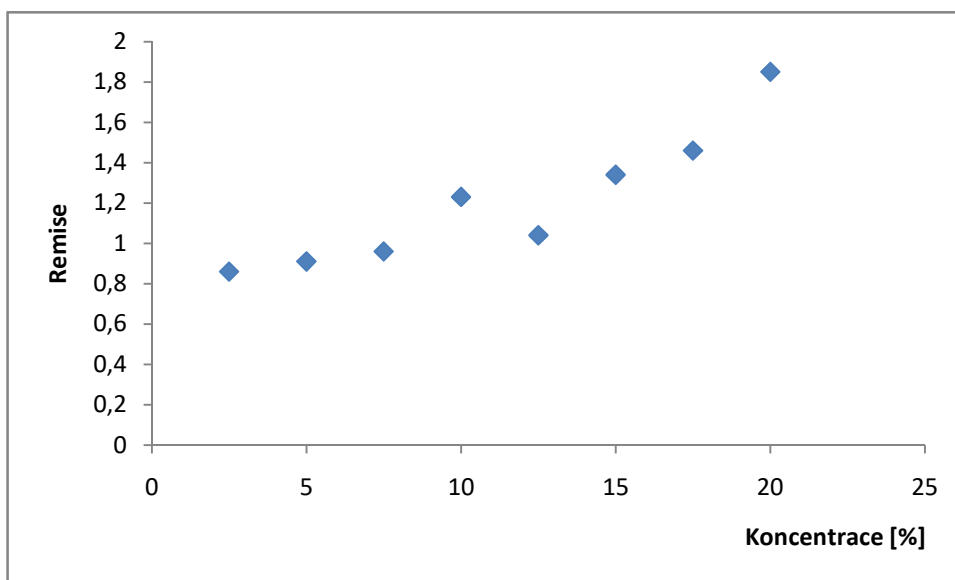
**Tabulka 1: Barevné vlastnosti pigmentu Bi<sub>2</sub>CeTiO<sub>7</sub> připraveného klasickou keramickou metodou (800 °C) po aplikaci do různých typů keramických glazur**

	L*	a*	b*	S	H°
<b>P 01691</b>	90,08	-3,15	18,66	18,92	99,58
<b>P 07410</b>	90,73	-4,35	24,32	24,71	100,14
<b>G 02816</b>	88,31	-3,78	31,46	31,69	96,85
<b>G 05016</b>	89,04	-3,78	27,94	28,19	97,70
<b>G 07016</b>	88,31	-3,70	30,83	31,05	96,84

Na základě uvedených hodnot barevnosti vzorku po aplikaci do různých keramických glazur byla zvolena jako nejvhodnější pro daný typ pigmentů olovnatá keramická glazura G 07016. Tato glazura vykazuje nejnižší hodnotu jasu a poskytuje tedy nejtmavší odstín. Dále

poskytuje téměř nejvyšší příspěvek žlutého tónu a také jednu z nejvyšších sytostí. Navíc i vizuálně se jevila jako nejvhodnější, a proto pro další aplikace byla používána už jen tato.

V dalším kroku byla určována vhodná koncentrace pigmentu ve vybrané glazuře. Zde byl opět proměřován pigment z klasické keramické metody ( $\text{TiO}_2$ , 800 °C), který byl do glazury aplikován v množství 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 a 20 hm.%. Daná koncentrační řada byla poté proměřena pomocí přístroje ColorQuest XE v rozpětí vlnových délek 400 až 700 nm a sestaven graf zobrazující závislost hodnoty remise na koncentraci pro vlnovou délku 400 nm, který je na obrázku 8. Z něj byla poté zvolena jako nejlepší koncentrace 10 hm.%, protože při dalším zvýšení koncentrace došlo poté k poklesu hodnoty remise a u nejvyšších koncentrací bylo viditelné, že již nevedou k celistvému zbarvení, ale byly patrné shluky pigmentu. Při aplikacích pigmentů do keramické glazury byla tedy používána koncentrace 10 hm.%.



Obrázek 8: Závislost hodnoty remise na koncentraci pigmentu v keramické glazuře

### 3.5.3 Aplikace pigmentů do keramické glazury

Při této aplikaci byly pigment a glazura nejdříve naváženy na laboratorních vahách tak, aby vznikl přibližně 1 g směsi. Jak bylo popsáno výše, koncentrace pigmentu v glazuře byla 10 hm.%, a proto bylo naváženo s přesností na dvě desetinná místa 0,1 g pigmentu a 0,9 g keramické glazury G 07016. V porcelánové třecí misce byl nejdříve rozetřen pigment, ke kterému byla poté přidána glazura a celá směs zhomogenizována. Ke směsi bylo dodáno cca 1,25 ml destilované vody a vytvořena suspenze. Ta byla následně štětcem nanášena na

suchý keramický stěp. Po zaschnutí při laboratorní teplotě byl stěp s nanesenou glazurou přemístěn do elektrické pece s rychlostí ohřevu 10 °C/min, kde byl vypálen po dobu 15 minut při teplotě 1000 °C. U takto připraveného stěpu byly následně zkoumány jeho barevné vlastnosti pomocí spektrofotometru ColorQuest XE.

### 3.6 Měření barevnosti pigmentových aplikací

Hodnoty barevných vlastností u aplikací do organického pojivového systému v plném tónu a keramické glazury byly měřeny pomocí spektrofotometru ColorQuest XE, jenž podává hodnoty spektrálních dat i trichromatických hodnot. Měřicí otvor přístroje má průměr 16 mm a geometrie měření je  $d/8^\circ$ . To znamená, že vzorek je osvětlován difúzně a následně pozorován pod úhlem nepřesahujícím velikost  $8^\circ$  od kolmice. Používaným světlem je normalizované denní světlo s označením D65. Přístroj má možnost využívat jak  $2^\circ$  normálního pozorovatele, tak  $10^\circ$  doplňkového pozorovatele.<sup>1</sup> Pro tato měření byl využíván  $10^\circ$  doplňkový pozorovatel a barevné vlastnosti měřeny v kolorimetrickém prostoru CIE  $L^*a^*b^*$ .

Aby bylo dosaženo správných hodnot, bylo nutné měřicí přístroj před každým použitím kalibrovat. Toho bylo docíleno použitím bílého standardu, tj. bílé kachle (bílý standard), jež byla dodána výrobcem s cejchovanými hodnotami trichromatických složek X, Y, Z ( $X = 80,21$ ;  $Y = 85,07$ ;  $Z = 89,63$  pro podmínky měření D65/10°), a světelné pasti (černé těleso).<sup>9</sup>

Při každém měření je potřeba se přesvědčit, zda je záběrová plocha ColorQuestu XE rovnoběžná s plochou vzorku. Přístroj proměřuje každý vzorek třikrát. Ze všech tří hodnot  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  vždy potom automaticky vypočítá jejich průměr.<sup>15</sup> Výsledné zprůměrované hodnoty jsou poté uvedeny v tabulkách v rámci diskuse.

### 3.7 Měření velikosti částic pigmentů

Distribuce velikosti částic zkoumaných pigmentů byla proměřována pomocí přístroje Mastersizer 2000/MU. Analýza na tomto zařízení spočívá na základě laserového paprsku a jeho rozptylu na částici, přičemž daný signál je vyhodnocován pomocí Mieho rozptylu nebo Fraunhoferovy difrakce.

Velikost částic je vyhodnocována pomocí tzv. červeného světla (He-Ne laser,  $\lambda = 633$  nm) a tzv. modrého světla (laserová dioda,  $\lambda = 466$  nm). Systém před každým měřením odečítá pozadí a nastavuje optiku. V přístroji je zabudován širokouhlý detekční

system (rozptýlené světlo je snímáno prakticky pod všemi úhly), přístroj tak umožňuje měření velikosti částic v intervalu 0,02 až 2000  $\mu\text{m}$ . Přístroj je vybaven ultrazvukovým prstem s míchačkou a čerpadlem. V klasickém uspořádání se jedná o průtočné měření, tzn. že vzorek kontinuálně proudí do měřící cely a odtud zpět do zásobní kádinky. Dispergaci vzorku ultrazvukem je možné provést jak před měřením, tak během vlastního měření.<sup>1</sup>

Pro měření bylo na laboratorních vahách naváženo vždy přibližně 450 mg pigmentu, který byl následně rozmělněn v achátové třecí misce. Vzorek byl dále v kádince převeden na kapalnou disperzi pomocí 40 ml difosforečnanu tetrasodného o koncentraci 0,15 g/l. Tato směs byla následně přenesena do ultrazvukové vany, kde byla ponechána na zhomogenizování po dobu dvou minut. Dále byla disperze postupně převáděna do kádinky s 800 ml destilované vody smíchanými s 4,8 ml difosforečnanu tetrasodného o koncentraci 3 g/l. Vhodná koncentrace vzorku byla vyhodnocována přístrojem automaticky. Po převedení do dispergační kapaliny byl vzorek znovu homogenizován ultrazvukem po dobu dvou minut. Poté následovalo vlastní měření přístrojem, které probíhalo na základě Fraunhoferova rozptylu. Přístroj měří ve třech cyklech (3 x 24 s) a na závěr ze všech tří měření vytvoří průměr.<sup>1</sup>

Výsledky měření jsou uvedeny v tabulkách v rámci diskuse. Výslednými daty jsou hodnoty  $d_{0,1}$ ;  $d_{0,5}$  a  $d_{0,9}$  [ $\mu\text{m}$ ], kde každá z těchto veličin udává velikost částic, které dosahuje 10 %, 50 % a 90 % částic ze vzorku. Další veličinou uvedenou v tabulkách je tzv. span, který vypovídá o míře šířky distribuce částic.

$$\text{span} = \frac{d_{0,9} - d_{0,1}}{d_{0,5}} \quad (\text{R} - 21)$$

### 3.8 Rentgenová difrakční analýza pigmentů

Po vyhodnocení barevně nejzajímavějších pigmentů bylo u těchto vzorků zkoumáno také fázové složení. Pro tyto účely byl využíván přístroj MiniFlex 600 od firmy Rigaku s 1D detektorem D/teX ultra. Jedná se o víceúčelové zařízení, které může být používáno pro identifikaci fází a jejich vyčíslení, dále zjišťování krystalinity, mřížkových parametrů, velikosti krystalů atd.

Malé množství pigmentu bylo rozetřeno ve třecí misce a poté přeneseno do speciálního držáku na vzorek, ve kterém bylo pomocí skleněné destičky uhlazeno pro měření. Takto upravený vzorek byl vsunut do přístroje a nastaveny parametry měření. Přístroj využívá rentgenového záření mědi. Měření probíhalo v rozsahu  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $80^\circ$ . Rychlost měření

byla 10°/min. Výsledky jsou popsány v diskusi a difraktogramy jednotlivých vzorků jsou uvedeny v příloze (kapitola 8).

### **3.9 Analýza termické stability žárovým mikroskopem**

Stejně jako u rentgenové difrakční analýzy i zde byly pro měření zvoleny vzorky s nejlepšími barevnými výsledky. Pro měření termické stability byl použit žárový mikroskop EM 201 od Hesse Instruments, který má maximální teplotu měření 1600 °C. V průběhu měření byly sledovány rozměrové a tvarové změny vzorku při jeho ohřevu.

Práškový vzorek byl nejdříve rozetřen v achátové třecí misce, do které bylo následně přidáno několik kapek ethanolu pro vytvoření lépe soudržného materiálu. Takto připravený vzorek byl ocelovou špachtlí napěchován do otvoru v kovové destičce, ve které byl udusán pomocí tabletovací tyčinky s pružinou pro působení vždy stejné síly při přípravě tablety vzorku. Připravená tableta byla poté opatrně vytlačena na podložku. Tableta i s podložkou byla umístěna na termočlánek přístroje a vsunuta do pece. Následně byly nastaveny parametry měření na počítači v příslušném programu. Vzorky byly analyzovány do teploty 1500 °C, přičemž rychlost ohřevu do teploty 1000 °C byla 20 °C/min a nad touto teplotou 10 °C/min. Z měření byly zjištěny zejména teploty smršťování a slinování a dále sestrojeny žárově mikroskopické křivky zaznamenávající změnu plochy vzorku v závislosti na teplotě, jak je uvedeno v diskusi.

## 4. DISKUZE

Tato kapitola se zabývá hodnocením připravených sloučenin, které mají obecný vzorec  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ , kde  $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75; 2,0$ . Tyto sloučeniny byly připraveny klasickou keramickou metodou. S nejlepšími barevnými vlastnostmi byl vybrán pigment o složení  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ , tedy s  $x = 1,75$ . Ten byl zvolen na základě jeho barevných souřadnic a sytosti. Pro toto složení byla poté ověřována příprava suspenzním mísením surovin. Pro porovnání byly zvoleny také různé výchozí látky, a to  $\text{TiO}_2$  a nebo  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Jednotlivá srovnání jsou projednávána dále.

Vlastnosti pigmentů byly hodnoceny jak v závislosti na proměnném složení, tedy měnícím se poměru Ce a Ti, tak na rostoucí teplotě výpalu. Pigmenty připravované klasickou keramickou metodou byly vypalovány při teplotách 800, 850, 900, 950 a 1000 °C, zatímco pigmenty připravené suspenzním mísením surovin byly vypáleny při nižších teplotách, a to 700, 750, 800, 850 a 900 °C, kvůli zvyšující se spékavosti při rostoucí teplotě. U pigmentů připravených klasickou keramickou metodou byla také zkoumána závislost na zvyšující se době výpalu. Ta byla z výchozích dvou hodin dále pozměněna na 4, 6, 10 a 12 hodin.

Po přípravě a homogenizaci byly pigmenty následně aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu a do keramické glazury. Jako nejvhodnější glazura pro dané pigmenty byla zvolena glazura G 07016 a z různých hodnot hmotnostního složení bylo vybráno 10 hm.%. Barevné vlastnosti byly poté posuzovány jak vizuálně, tedy subjektivně, tak objektivně pomocí spektrofotometru ColourQuest XE v systému barevných souřadnic  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . K těm byla dopočítána i hodnota sytosti S a hodnota barevného odstínu  $H^\circ$ . U všech pigmentů byla také sledována distribuce velikosti částic za použití přístroje Mastersizer 2000 MU.

U vybraných pigmentů, které se jevily jako barevně nejzajímavější, bylo studováno fázové složení pomocí rentgenové difrakční analýzy. K tomuto měření byl použit přístroj MiniFlex 600. A v neposlední řadě byly vybrané pigmenty podrobeny měření na žárovém mikroskopu EM 201 k ověření jejich termické stability.

## 4.1 Hodnocení pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ připravených klasickou keramickou metodou

Tyto pigmenty byly připraveny klasickou keramickou metodou, přičemž při syntéze byl měněn poměr výchozích látek tak, aby mohly být zkoumány vlastnosti připravených pigmentů v závislosti na proměnlivém poměru Ce a Ti. Jako výchozí sloučeniny byl použit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ . Poté byly reakční směsi vypáleny při různých teplotách po dobu dvou hodin. Výsledné pigmenty mají různé odstíny žluté barvy, jejichž vlastnosti jsou popsány v následujících podkapitolách.

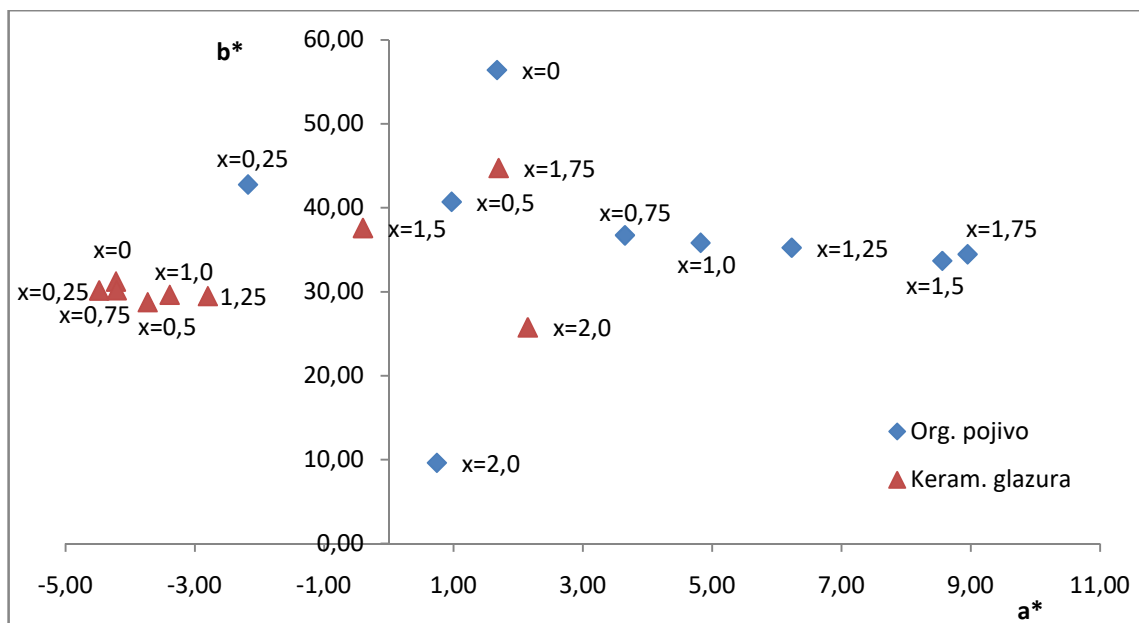
### 4.1.1 Pigmenty $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ pro teplotu výpalu 800 °C

Na obrázku 9 je znázorněn  $a^*b^*$  diagram pigmentů připravených klasickou keramickou metodou a vypálených při 800 °C po dobu dvou hodin po aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu a keramické glazury. Dvojice souřadnic vždy odpovídá jednomu složení v daném systému.

Připravené vzorky mají kladné hodnoty souřadnice  $b^*$ , tedy vykazují žlutý odstín. Z grafu je možno vysledovat, že obecně tyto pigmenty aplikované do organického pojivového systému se vyskytují spíše v kladných hodnotách souřadnice  $a^*$ , která v této oblasti odpovídá příspěvku červeného odstínu. Nejvyšší příspěvek žlutého odstínu vykazuje pigment připravený bez použití Ti aplikovaný do organického pojivového systému. S rostoucím množstvím Ti v pigmentu tento příspěvek žluté barvy pozvolna klesá, až klesne z hodnoty 34,44 na 9,61 u složení  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , kdy není obsažen Ce. Pokud nejsou uvažovány krajní hodnoty, tedy  $x = 0$  a  $x = 2,0$ , lze vypořádat, že s rostoucím obsahem Ti se zvyšuje příspěvek červené barvy.

Všechny hodnoty souřadnic  $a^*$  a  $b^*$  jak pro organický pojivový systém, tak pro keramickou glazuru jsou uvedeny v tabulce 2. Spolu s nimi je uvedena také hodnota jasu  $L^*$ , hodnota sytosti  $S$  a hodnota barevného odstínu  $H^\circ$ .

U organického pojivového systému se hodnoty jasu pohybují v rozmezí od 82,01 do 89,01. Není zde však patrný žádný trend. Naopak u hodnot sytosti lze postřehnout klesající tendenci směrem ke zvyšujícím se hodnotám obsahu titanu v pigmentu. Ta klesá z hodnoty 56,40 pro  $x = 0$  až na 9,64 pro  $x = 2,0$ , kdy je odstín tohoto pigmentu téměř bílý. Z rozsahu hodnot barevného odstínu  $H^\circ$  je vidět, že se pohybují v rozmezí žlutých (od 82,33 do 92,92) až žlutě oranžových odstínů (od 75,43 do 79,97).



**Obrázek 9: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou vypálených při teplotě  $800\text{ }^\circ\text{C}$  po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

Barevné souřadnice pigmentů s x od 0 do 1,5 aplikovaných do keramické glazury se nachází ve druhém kvadrantu grafu, tedy vykazují příspěvek zeleného tónu, který odpovídá záporným hodnotám osy  $a^*$ . Z grafu je patrné, že nejvyšší příspěvek žluté barvy má pigment s  $x = 1,75$ . Ten také jako téměř jediný po aplikaci do keramické glazury vykazuje příspěvek červeného odstínu ještě spolu s  $x = 2,0$ . Pigmenty v rozsahu x od 0 do 1,25 se pohybují v rozmezí velmi podobných hodnot jak na souřadnici  $a^*$ , tak na souřadnici  $b^*$ , tedy poskytují téměř shodné odstíny, což je zřejmé i z hodnot  $H^\circ$  v tabulce 2, které leží v úzkém intervalu od 95,43 do 98,46. Od těchto pigmentů, které se vyskytují v levé části grafu, je více odlišný pigment s  $x = 1,5$ . Ten má sice ještě zápornou hodnotu souřadnice  $a^*$ , nicméně jeho příspěvek zeleného odstínu je nižší a naopak příspěvek žlutého odstínu vyšší než u x od 0 do 1,25.

V tabulce 2 lze porovnat hodnoty barevných souřadnic pigmentů aplikovaných v keramické glazuře s organickým pojivovým systémem. Hodnoty jasu jsou u obou velice obdobné, ačkoli u keramické glazury je zřejmý nepatrně klesající trend při rostoucím obsahu titanu v pigmentu. Hodnoty sytosti jsou v případě glazury nižší. Výjimku tvoří pigment s  $x = 1,75$ , u kterého je sytost nejvyšší (44,76). Úhel barevného odstínu se pohybuje v rozmezí hodnot 85,22 až 98,46. To odpovídá žlutému odstínu pro  $x = 1,5$  až  $x = 2,0$ . S klesajícím obsahem Ti se hodnoty  $H^\circ$  posouvají k vyšším a projevuje se příspěvek zeleného tónu.



**Tabulka 2: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  vypálených při teplotě 800 °C po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

x	Organický pojivový systém					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	85,71	1,67	56,38	56,40	88,30	87,28	-4,22	31,20	31,48	97,70
0,25	89,01	-2,18	42,75	42,81	92,92	87,70	-4,48	30,13	30,46	98,46
0,5	87,35	0,97	40,69	40,70	88,63	86,89	-3,73	28,74	28,98	97,39
0,75	85,73	3,65	36,70	36,88	84,32	87,17	-4,21	30,16	30,45	97,95
1,0	85,45	4,82	35,81	36,13	82,33	86,12	-3,39	29,61	29,80	96,53
1,25	84,14	6,23	35,23	35,78	79,97	85,49	-2,80	29,46	29,59	95,43
1,5	82,64	8,56	33,66	34,73	75,73	84,29	-0,40	37,58	37,58	90,61
1,75	82,01	8,95	34,44	35,58	75,43	82,47	1,70	44,73	44,76	87,82
2,0	87,11	0,74	9,61	9,64	85,60	81,78	2,15	25,73	25,82	85,22

U všech pigmentů byla měřena také velikost jejich částic, respektive distribuce velikosti částic, která je zaznamenána v tabulce 3. Střední hodnota velikosti částic pigmentů se pohybuje v rozmezí 0,71 až 2,20  $\mu\text{m}$ . S rostoucím obsahem titanu lze pozorovat nepatrné snížení velikosti částic.

**Tabulka 3: Vliv složení pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou při teplotě výpalu 800 °C na velikost částic**

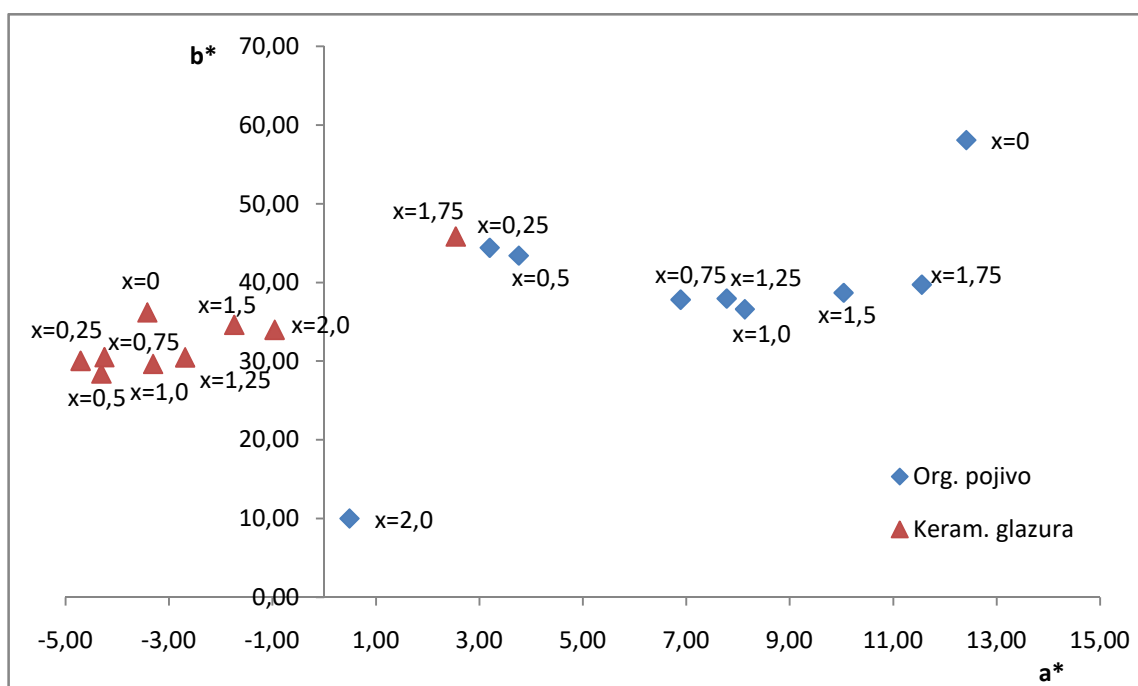
x	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
$d_{0,1}$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,38	0,32	0,29	0,31	0,32	0,31	0,33	0,31	0,25
$d_{0,5}$ [ $\mu\text{m}$ ]	2,20	1,54	1,02	1,20	1,26	1,19	1,20	1,10	0,71
$d_{0,9}$ [ $\mu\text{m}$ ]	8,91	4,52	4,84	8,76	15,75	11,54	10,12	7,75	4,48
span	3,88	2,73	4,46	7,06	12,27	9,45	8,15	6,77	5,94

#### 4.1.2 Pigmenty $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ pro teplotu výpalu 850 °C

Pigmenty připravené při teplotě výpalu 850 °C se opět vyskytují v kladných hodnotách souřadnice  $b^*$  a stejně tak jako většina pigmentů v předešlém případě při aplikaci do organického pojivového systému vykazují kladné hodnoty souřadnice  $a^*$ , což je patrné z obrázku 10. U výpalu na 800 °C byl pigment o složení  $x = 0,25$  při aplikaci do organického pojivového systému v záporných hodnotách souřadnice  $a^*$ , zatímco u výpalu na 850 °C se

vyskytuje již v kladných hodnotách, tedy s příspěvkem červeného odstínu. U všech složení je opět patrný trend, který vede ke zvyšování příspěvku červeného odstínu s rostoucím obsahem Ti. Výjimku tvoří krajní hodnoty. Pro  $x = 2,0$  jsou hodnoty souřadnic téměř shodné jako v předešlém případě a vykazují nejnižší hodnoty jak příspěvku žlutého odstínu, tak i červeného. U složení s  $x = 0$  je příspěvek žlutého odstínu obdobný jako u výpalu na  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ale příspěvek červeného odstínu je mnohem vyšší.

Z tabulky 4 je vidět, že hodnoty jasu při aplikaci do organického pojivového systému se pohybují v rozmezí hodnot 75,48 až 88,22, ale jejich velikost s rostoucím obsahem Ti kolísá. Hodnoty sytosti jsou v rozmezí hodnot 10,01 až 59,41, kde je pozorovatelný rostoucí trend od pigmentů s vyšším obsahem Ti až k těm s nižším obsahem. Oproti pigmentům vypáleným při  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  je sytost těchto pigmentů nepatrně vyšší. Úhel barevného tónu se pohybuje v oblasti žlutých pigmentů, tj. od 73,79 do 87,19.



**Obrázek 10: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou vypálených při teplotě  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

Pigmenty aplikované do keramické glazury se vyskytují v záporné části osy  $a^*$ , až na pigment s  $x = 1,75$ . Ten má kladnou hodnotu souřadnice  $a^*$  a zároveň nejvyšší hodnotu souřadnice  $b^*$ , tedy nejvyšší žlutý příspěvek. Druhý nejvyšší žlutý příspěvek má pigment

s  $x = 0$ . Ostatní složení se pohybují v podobném rozsahu hodnot  $b^*$  a s rostoucím  $x$  se zvyšuje také hodnota  $a^*$ .

Hodnoty jasu v tabulce 4 jsou u keramické glazury velmi podobné jako u organického pojivového systému. Ovšem hodnoty sytosti jsou nižší u pigmentů s  $x = 0$  až  $x = 1,5$ . Pigment o složení  $x = 1,75$  má nejvyšší sytost. Zároveň se pouze u tohoto pigmentu vyskytuje hodnota úhlu barevného tónu pod hodnotou 90. Ostatní pigmenty z koncentrační řady vykazují hodnoty nad touto hranicí a je u nich tedy patrný příspěvek zeleného tónu. Tento příspěvek je mírně rostoucí se snižujícím se obsahem Ti v pigmentu, vyjma výše popsaného složení s  $x = 1,75$  a  $x = 0$ .

**Tabulka 4: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  vypálených při teplotě 850 °C po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

x	Organický pojivový systém					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	75,48	12,41	58,10	59,41	77,94	85,88	-3,42	36,22	36,38	95,39
0,25	85,27	3,20	44,42	44,54	85,88	87,84	-4,71	30,06	30,43	98,91
0,5	86,46	3,76	43,41	43,57	85,05	87,25	-4,31	28,46	28,78	98,61
0,75	83,15	6,89	37,81	38,43	79,67	87,26	-4,25	30,54	30,83	97,92
1,0	82,82	8,13	36,60	37,49	77,48	86,68	-3,31	29,66	29,84	96,37
1,25	83,75	7,78	37,96	38,75	78,42	85,75	-2,69	30,51	30,63	95,04
1,5	82,61	10,04	38,69	39,97	75,45	84,40	-1,74	34,63	34,67	92,88
1,75	82,09	11,55	39,73	41,37	73,79	82,02	2,54	45,86	45,93	86,83
2,0	88,22	0,49	10,00	10,01	87,19	79,81	-0,96	34,00	34,01	91,62

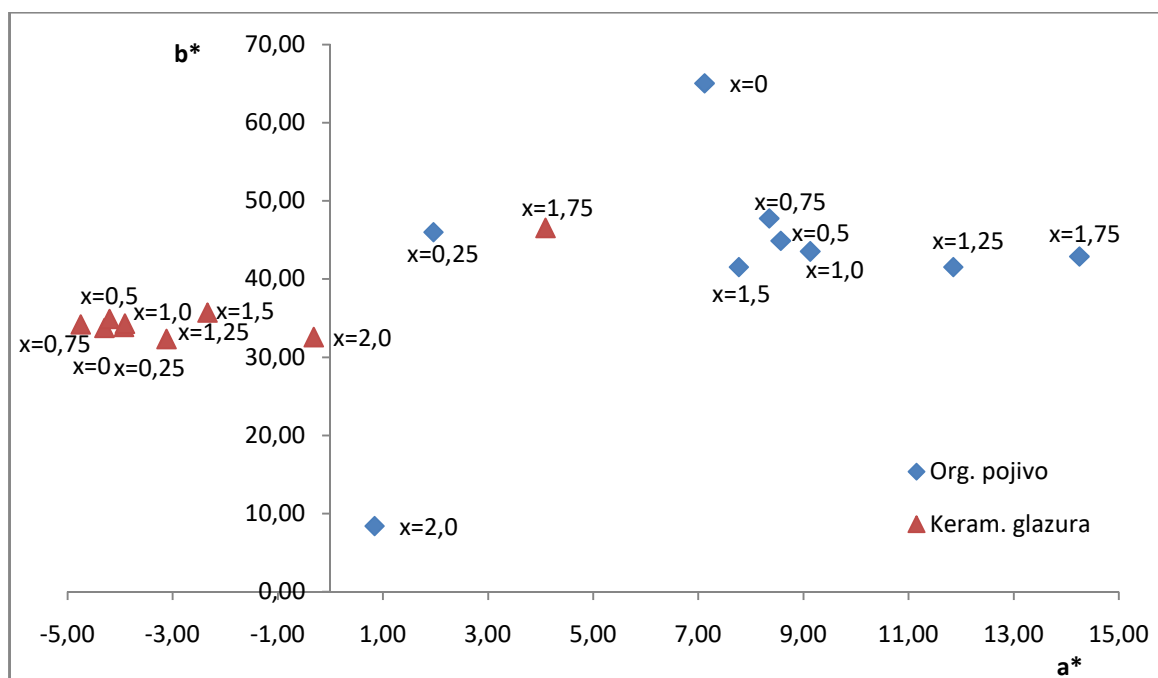
Opět byla u všech pigmentů proměřena velikost jejich částic (tabulka 5). Ta se u  $d_{0,1}$  výrazně neliší od velikosti u pigmentů vypálených při 800 °C. Pouze velikost částic u  $x = 0$  je vyšší (0,72  $\mu\text{m}$ ). U  $d_{0,5}$  je hodnota pro  $x = 0$  opět nejvyšší, u ostatních pigmentů je velikost částic nepatrně klesající. Ovšem u hodnot  $d_{0,9}$  je již velikost částic pigmentů výrazně vyšší u všech pigmentů až na pigment o složení  $x = 1,5$ . Není zde patrný žádný trend a v porovnání s pigmenty vypálenými při 800 °C se hodnoty pohybují výše, což je zřejmé i z hodnot spanu, které udávají informaci o monodisperzitě vzorku.

**Tabulka 5: Vliv složení pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou při teplotě výpalu  $850\text{ }^\circ\text{C}$  na velikost částic**

x	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
$d_{0,1}$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,72	0,35	0,34	0,32	0,32	0,30	0,32	0,30	0,28
$d_{0,5}$ [ $\mu\text{m}$ ]	6,95	2,11	1,70	1,35	1,26	1,16	1,24	1,09	0,90
$d_{0,9}$ [ $\mu\text{m}$ ]	28,19	10,49	17,28	11,77	17,07	31,19	11,55	14,43	13,79
span	3,95	4,82	9,99	8,52	13,30	26,60	4,79	12,92	14,95

#### 4.1.3 Pigmenty $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ pro teplotu výpalu $900\text{ }^\circ\text{C}$

Další koncentrační řada byla vypálena při teplotě  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Práškové pigmenty aplikované do organického pojivového systému znovu vykazují nejvyšší příspěvek žlutého odstínu u  $x = 0$  a nejnižší u  $x = 2,0$ . U ostatních složení byl u předešlých dvou teplot pozorován trend zvyšujícího se příspěvku červeného odstínu se zvyšujícím se obsahem Ti, což při této teplotě výpalu již není tak patrné a trend byl porušen. Nejvyšší příspěvek červeného odstínu se vyskytuje u složení s  $x = 1,75$ , nejnižší se naopak objevuje u složení s  $x = 2,0$  (obrázek 11).



**Obrázek 11: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou vypálených při teplotě  $900\text{ }^\circ\text{C}$  po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

Oproti předešlým teplotám výpalu se hodnoty jasu i úhlu barevného tónu u organického pojivového systému moc nezměnily, nicméně rozsah hodnot sytosti je téměř u celé řady vyšší (tabulka 6). Zatímco při nižších teplotách se sytost pohybovala maximálně do hodnoty 59,41, zde je nejvyšší hodnota 65,42. Ta se objevila u složení  $x = 0$ . Nejnižší sytost má opět složení s  $x = 2,0$  a má hodnotu 8,45, což je naopak nižší než u předešlých dvou výpalů.

**Tabulka 6: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  vypálených při teplotě 900 °C po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

x	Organický pojivový systém					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	82,97	7,12	65,03	65,42	83,75	86,24	-4,30	33,75	34,02	97,26
0,25	83,99	1,96	46,00	46,04	87,56	85,85	-3,93	33,88	34,11	96,62
0,5	80,21	8,35	47,75	48,47	80,08	86,32	-4,20	34,90	35,15	96,86
0,75	80,51	8,57	44,90	45,71	79,19	86,66	-4,75	34,19	34,52	97,91
1,0	80,70	9,13	43,52	44,47	78,15	86,12	-3,91	34,26	34,48	96,51
1,25	79,62	11,85	41,53	43,19	74,07	84,75	-3,12	32,30	32,45	95,52
1,5	84,11	7,77	41,54	42,26	79,41	84,88	-2,34	35,73	35,81	93,75
1,75	79,72	14,25	42,88	45,19	71,62	80,59	4,09	46,51	46,69	84,97
2,0	87,90	0,84	8,41	8,45	84,30	80,58	-0,32	32,54	32,54	90,56

Po aplikaci do keramické glazury opět s největším příspěvkem jak žlutého, tak červeného odstínu zůstalo složení s  $x = 1,75$ . To bylo i dobře vizuálně patrné. U tohoto složení hodnota žlutého i červeného příspěvku mírně narostla, avšak u ostatních složení není vidět jednoznačný přírůstek těchto hodnot a souřadnice  $a^*$  i  $b^*$  se střídavě zvýšily i snížily. Nicméně je u nich neustále patrný příspěvek zeleného tónu, což vyplývá i z hodnot  $H^\circ$ , které téměř všechny přesahují hodnotu 90° (tabulka 6).

Z tabulky 6 dále vyplývá, že hodnoty jasu jsou u keramické glazury u všech složení vyšší než u organického pojivového systému, až na složení  $x = 2,0$ . Sytost je naopak vyšší u organického pojivového systému. Výjimku opět tvoří složení  $x = 2,0$ , které má u organického pojivového systému sytost výrazně nižší jak oproti aplikaci do keramické glazury, tak oproti ostatním složením při stejné aplikaci.

Dále byla u této teploty výpalu měřena distribuce velikosti částic. Z tabulky 7 je zřejmé, že největší velikost částic vykazuje složení o  $x = 0$  a nejnižší  $x = 2,0$ . Střední velikost částic tedy klesá s přibývajícím množstvím Ti v pigmentu. Oproti předešlým kalcinačním teplotám je velikost částic při této teplotě nepatrně vyšší.

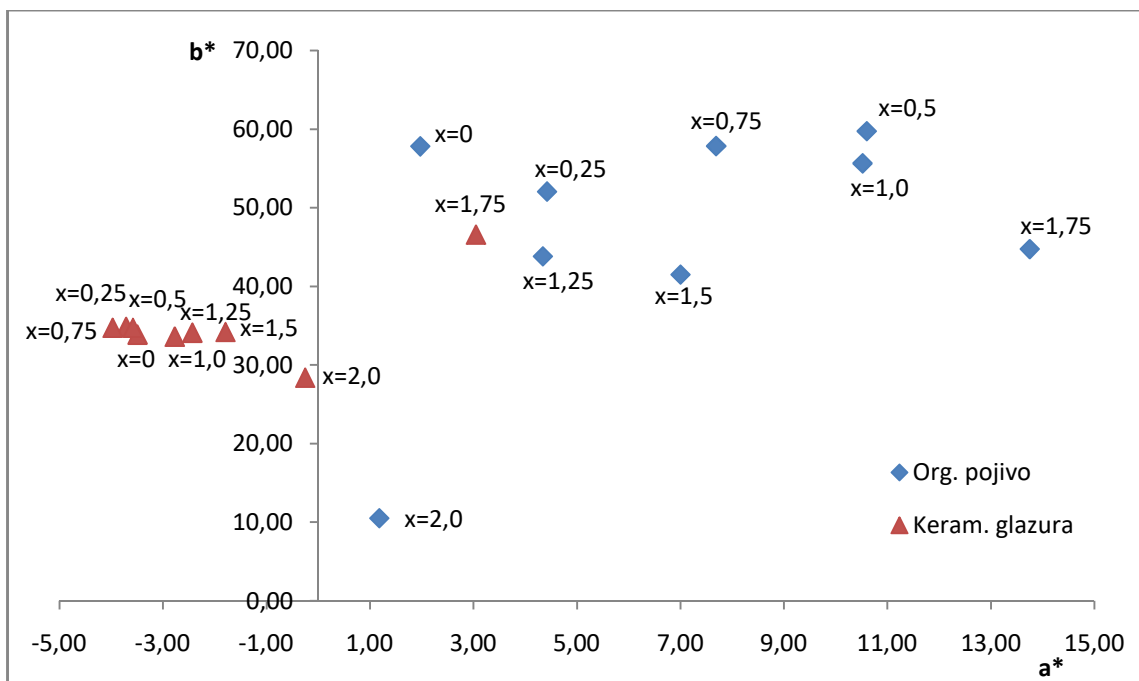
**Tabulka 7: Vliv složení pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou při teplotě výpalu  $900\text{ }^\circ\text{C}$  na velikost částic**

x	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
$d_{0,1}$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,79	0,51	0,45	0,35	0,34	0,32	0,34	0,35	0,32
$d_{0,5}$ [ $\mu\text{m}$ ]	7,54	5,37	4,60	2,72	2,28	1,61	1,28	1,31	1,07
$d_{0,9}$ [ $\mu\text{m}$ ]	29,87	25,79	26,42	20,99	21,92	17,83	27,20	17,70	16,27
span	3,86	4,71	5,64	7,58	9,47	10,85	21,06	13,27	14,91

#### 4.1.4 Pigmenty $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ pro teplotu výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$

Reakční směs, jež byla vypálena při teplotě  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , vykazuje při aplikaci do organického pojivového systému u různých poměrů složení střídavě pokles a nárůst souřadnic  $a^*$  a  $b^*$ . Oproti předchozím teplotám jsou jednotlivá složení více rozmístěna v rámci prvního kvadrantu grafu na obrázku 12, čili mají vzájemně větší rozdíly v jednotlivých souřadnicích. Největší pokles oproti teplotám  $850\text{ }^\circ\text{C}$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  byl zaznamenán u souřadnic pro složení  $x = 0$ . Toto složení u všech předchozích teplot vždy vykazovalo nejvyšší hodnotu souřadnice  $b^*$  z celé koncentrační řady, nicméně při této teplotě výpalu má nejvyšší příspěvek žlutého odstínu složení s  $x = 0,5$  a  $x = 0,75$ . Nejvyšší příspěvek červeného odstínu má opět vzorek s  $x = 1,75$ . Oproti němu nejnižší má  $x = 2,0$ , které má i nejnižší příspěvek žlutého odstínu a subjektivně se jeví spíše jako bílý pigment. Avšak všechny vzorky mají žlutý odstín, o čemž vypovídají i hodnoty  $H^\circ$  v tabulce 7, které se pohybují v rozmezí od  $72,92$  u  $x = 1,75$  až po  $88,05$  u  $x = 0$ .

Hodnoty jasu se oproti předešlým teplotám příliš nezměnily. Opět se vyskytují v rozmezí cca  $80$  až  $85$ . Nejtmavší odstín podává složení s  $x = 1,75$ , které vykazuje hodnotu jasu  $79,47$  (tabulka 8). Sytost se u většiny vzorků nepatrně navýšila, avšak u některých je patrný i její pokles. A to zejména u  $x = 0$ , které v předešlých případech vykazovalo vždy nejvyšší hodnotu sytosti a zde naopak nejvyšších hodnot sytosti dosahuje pigment s  $x = 0,5$  a  $x = 0,75$ .



**Obrázek 12: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou vypálených při teplotě  $950\text{ °C}$  po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

Po aplikaci pigmentů, které byly vypáleny při  $950\text{ °C}$ , do keramické glazury nedošlo k výrazným změnám v porovnání s předchozími teplotami. Oproti teplotě výpalu  $900\text{ °C}$  se hodnoty souřadnice  $a^*$  u celé koncentrační řady nepatrně zvýšily, pouze u složení s  $x = 1,75$ , které vykazovalo nejvyšší příspěvky červeného odstínu, se tato souřadnice snížila.

**Tabulka 8: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  vypálených při teplotě  $950\text{ °C}$  po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

x	Organický pojivový systém					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	85,56	1,97	57,81	57,84	88,05	85,80	-3,49	33,88	34,06	95,88
0,25	85,76	4,42	52,06	52,25	85,15	85,70	-3,71	34,86	35,06	96,07
0,5	80,63	10,60	59,73	60,66	79,94	85,74	-3,58	34,75	34,93	95,88
0,75	83,24	7,69	57,84	58,35	82,43	85,67	-3,97	34,75	34,98	96,52
1,0	80,16	10,52	55,65	56,64	79,30	85,28	-2,77	33,62	33,73	94,71
1,25	85,65	4,34	43,83	44,04	84,35	84,58	-2,43	34,12	34,21	94,07
1,5	85,14	7,00	41,51	42,10	80,43	83,80	-1,79	34,21	34,26	93,00
1,75	79,47	13,75	44,75	46,81	72,92	81,30	3,05	46,61	46,71	86,26
2,0	84,83	1,18	10,54	10,61	83,61	82,34	-0,25	28,40	28,40	90,50

Hodnoty jasu také zaznamenaly velice nepatrný pokles, až na poslední dvě složení, a to  $x = 1,75$  a  $x = 2,0$ , u kterých naopak hodnota jasu o trochu vzrostla. Sytost se v porovnání s teplotou  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  u všech vzorků, kromě složení s  $x = 0,5$ , zvýšila, což bylo viditelné i subjektivně. Úhel barevného tónu byl u všech vzorků vyšší než  $90$ , až na  $x = 1,75$ , který se drží pod touto hodnotou ( $86,26$ ) a je tak výrazně žlutší.

U vzorků byla změřena distribuce velikosti částic, která oproti předešlé teplotě zaznamenala nepatrný nárůst velikosti částic. U střední velikosti částic  $d_{0,5}$  je patrná klesající tendence od  $x = 0$  k nižším hodnotám u  $x = 2,0$ . Tomuto trendu se vymyká pouze vzorek s  $x = 1,75$ , který jak v organickém pojivu, tak v keramické glazuře vykazoval nejvyšší příspěvek červeného odstínu (tabulka 9).

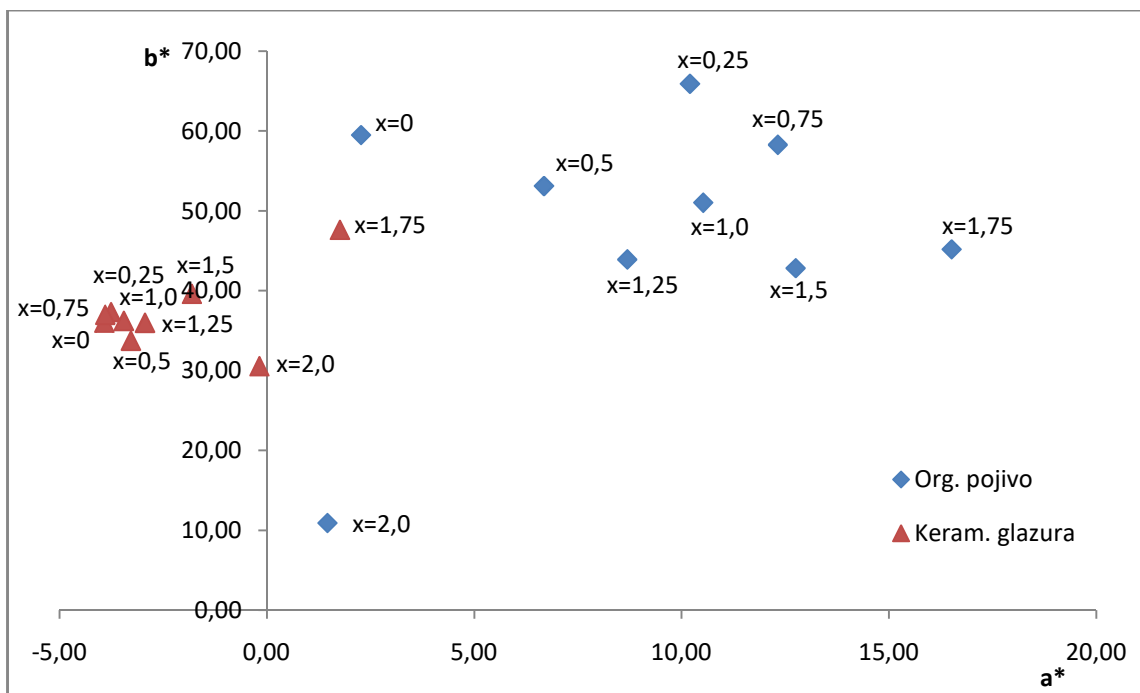
**Tabulka 9: Vliv složení pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou při teplotě výpalu  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  na velikost částic**

x	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
$d_{0,1}$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,67	0,72	0,63	0,51	0,40	0,35	0,36	0,46	0,34
$d_{0,5}$ [ $\mu\text{m}$ ]	8,11	6,80	6,56	5,35	2,85	1,98	1,41	2,10	1,11
$d_{0,9}$ [ $\mu\text{m}$ ]	40,18	27,86	31,01	31,18	21,55	27,90	18,11	33,43	10,69
span	4,87	3,99	4,63	5,73	7,42	13,95	12,63	15,73	9,36

#### 4.1.5 Pigmenty $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ pro teplotu výpalu $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Poslední zkoumanou teplotou výpalu výchozí práškové směsi byla teplota  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Po aplikaci pigmentů do organického pojivového systému lze z obrázku 13 vypožorovat, že se hodnoty souřadnic jednotlivých složení od předchozí teploty výpalu opět poněkud změnily. U většiny složení došlo k nepatrnému nárůstu souřadnicových hodnot, avšak u některých byl zaznamenán naopak pokles. Ke snížení obou souřadnic  $a^*$  i  $b^*$  došlo pouze u vzorku  $x = 0,5$ . Jako pigment s nejvyšším příspěvkem žlutého odstínu byl vyhodnocen vzorek  $x = 0,25$ . Toto složení se sice i v předchozích případech pohybovalo vždy ve vyšších hodnotách souřadnice  $b^*$ , nicméně až při této teplotě překročil na souřadnici  $b^*$  hodnotu  $60$ . S nejvyšším příspěvkem červeného odstínu zůstal jako v předešlém případě pigment s  $x = 1,75$ , jehož souřadnice  $a^*$  se opět navýšila. Naopak s nejnižším příspěvkem jak červeného, tak i žlutého odstínu byl, jako u předchozích tří teplot, pigment s  $x = 2,0$ . Ten nevykazoval nejnižší hodnotu na ose  $a^*$  pouze při teplotě výpalu  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kdy měl nižší hodnotu této souřadnice pouze pigment s  $x = 0,25$ .





**Obrázek 13: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou vypálených při teplotě  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

Z hodnot v tabulce 10 lze také usuzovat, že u většiny vzorků se hodnoty jasu po aplikaci do organického pojiva v porovnání s teplotou  $950\text{ }^\circ\text{C}$  nepatrně snížily a pigmenty jsou tedy tmavší. Oproti tomu většina pigmentů také vykazuje sytější odstín barvy, který má opět spíše klesající charakter se stoupající hodnotou  $x$ . Podle úhlu barevného tónu se pigmenty pohybují v oblasti žlutých ( $81,20 - 87,82$ ) až žlutě oranžových ( $69,93 - 78,81$ ) odstínů. Jak již bylo uvedeno výše, pigment s nejvyšším příspěvkem červeného odstínu byl pigment o  $x = 1,75$ , který i podle tabulky 10 dosahuje nejnižšího úhlu barevného tónu, čímž vykazuje nejvíce odstín do oranžova v porovnání s celou koncentrační řadou při všech teplotách kalcinace.

Pigment aplikovaný do keramické glazury vykazuje obdobné hodnoty souřadnice  $a^*$  jako teplota o  $50\text{ }^\circ\text{C}$  nižší, nicméně zlatnější pokles vykazuje složení o  $x = 1,75$ , to však i přesto stále zůstává jako jediné z této koncentrační řady v kladných hodnotách dané souřadnice a vykazuje tím příspěvek červeného tónu. Avšak na ose  $b^*$  je patrný mírný nárůst u všech složení kromě  $x = 0,5$ . Nejvyšší příspěvek žlutého tónu má opět vzorek  $x = 1,75$  a nejnižší obdobně jako u organického pojiva složení s  $x = 2,0$ . Nejvyšší příspěvek zeleného tónu byl naměřen pro  $x = 0$ , nicméně rozdíly od ostatních složení v oblasti zeleného příspěvku jsou poměrně nepatrné. Podobnost v barevném odstínu potvrzují hodnoty  $H^\circ$  v tabulce 10,

které se pohybují nad hranicí 90. Pouze u  $x = 1,75$  hodnota úhlu barevného tónu poklesla pod 90, tedy nevykazuje tak vysoký příspěvek zeleného tónu jako ostatní vzorky a zachovává si více žlutý charakter.

**Tabulka 10: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  vypálených při teplotě 1000 °C po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

x	Organický pojivový systém					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	85,52	2,27	59,51	59,55	87,82	85,29	-3,92	36,01	36,22	96,21
0,25	81,09	10,20	65,92	66,70	81,20	85,38	-3,76	37,34	37,53	95,75
0,5	84,06	6,68	53,12	53,54	82,83	85,32	-3,28	33,75	33,91	95,55
0,75	79,98	12,32	58,28	59,57	78,06	85,68	-3,90	37,00	37,20	96,02
1,0	80,89	10,52	51,03	52,10	78,35	84,81	-3,45	36,24	36,40	95,44
1,25	82,21	8,69	43,92	44,77	78,81	84,68	-2,94	36,00	36,12	94,67
1,5	80,34	12,75	42,83	44,69	73,42	83,86	-1,81	39,63	39,67	92,62
1,75	77,02	16,51	45,18	48,10	69,93	80,60	1,76	47,64	47,67	87,88
2,0	80,29	1,46	10,90	11,00	82,37	82,85	-0,18	30,57	30,57	90,34

U hodnot jasu pigmentů v keramické glazure nedošlo k téměř žádným změnám oproti teplotě 950 °C, jak je patrné z tabulek 8 a 10. Jas je stále v rozmezí hodnot kolem 80 – 85. Sytost se v tomto porovnání navýšila. Výjimku tvoří, stejně jako u souřadnice  $b^*$ , složení o  $x = 0,5$ , u kterého nepatrně klesla. Nicméně sytost u několika vzorků dosáhla nejvyšší hodnoty ve srovnání se všemi ostatními teplotami výpalu.

**Tabulka 11: Vliv složení pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C na velikost částic**

x	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
$d_{0,1}$ [μm]	1,11	0,72	0,60	0,51	0,46	0,37	0,38	0,49	0,36
$d_{0,5}$ [μm]	10,61	7,19	6,04	4,86	4,45	2,22	1,61	2,23	1,56
$d_{0,9}$ [μm]	41,43	33,89	28,70	27,22	40,72	29,25	32,19	31,08	29,15
span	3,80	4,61	4,65	5,49	9,04	13,00	19,77	13,70	18,44

Hodnoty velikosti částic pro pigmenty vypálené při 1000 °C jsou uvedeny v tabulce 11. Z ní je patrné, že u většiny vzorků došlo ke zvětšení velikosti částic a také ke

zvýšení hodnoty span, tedy šířce distribuce velikosti částic. Nejvyšších hodnot dosahuje složení  $x = 0$  a od něho je opět se zvyšujícím se obsahem Ti patrná klesající tendence velikosti částic až k  $x = 2,0$ .

Z celkového porovnání všech koncentračních řad při jednotlivých pěti teplotách výpalu aplikovaných do organického pojivového systému je patrné, že s rostoucí teplotou výpalu se příspěvek žlutého odstínu, tedy souřadnice  $b^*$ , u většiny vzorků zvyšuje. Nejvyššího příspěvku žlutého tónu bylo dosaženo u  $x = 0,25$  při teplotě výpalu  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Také souřadnice  $a^*$  dosahovala u většiny složení nejvyšších hodnot u poslední teploty  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lze tedy vypořadovat obdobnou rostoucí tendenci se zvyšující se teplotou výpalu. Nicméně např. u složení  $x = 0$  se toto pravidlo zcela vymyká a daný pigment má nejvyšší příspěvek červeného odstínu u teploty výpalu  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  a žlutého odstínu u teploty  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Stejnou růstovou tendenci lze nalézt i u hodnot sytosti, která opět roste téměř u všech pigmentů s vyšší teplotou výpalu. Výše popsané změny barevných odstínů a rostoucí sytost jsou také dobře patrné subjektivně. Vzorník všech koncentračních řad pro jednotlivé teploty výpalu po aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu je uveden v příloze (obrázek 30).

Po aplikaci do keramické glazury je závislost souřadnice  $b^*$  na teplotě téměř u všech pigmentů stoupající a dosahuje nejvyšší hodnoty při teplotě výpalu  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Většina pigmentů u každé teploty se pohybuje v záporných hodnotách souřadnice  $a^*$  a vykazují tím příspěvek zeleného tónu. To je patrné také z hodnot úhlu barevného tónu  $H^{\circ}$ , který dosahuje hodnot nad  $90$ . Jedinou výjimku z tohoto pravidla tvoří pigment o složení  $x = 1,75$ , který se u všech teplot výpalu pohybuje naopak v prvním kvadrantu grafu. Je u něj viditelný odlišný barevný odstín, který je také potvrzen velikostí  $H^{\circ}$ , jež se vyskytuje pod hodnotou  $90$ . U tohoto pigmentu ( $x = 1,75$ ) lze také vypořadovat, že souřadnice  $a^*$  nejdříve stoupá na hodnotu  $4,09$  u teploty  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  a poté klesá s posledními dvěma teplotami výpalu. U ostatních složení však tento trend není zcela potvrzen a jejich hodnoty souřadnice  $a^*$  střídavě stoupají a klesají u různých teplot výpalu. Hodnoty jasu se příliš nemění se zvyšujícími se teplotami výpalu, nicméně stabilně nejnižšího jasu bylo dosaženo u pigmentu  $x = 1,75$ . Sytost naopak opět vykazuje stoupající trend k teplotě  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  s tím, že nejvyšších hodnot sytosti dosahuje vždy pigment  $x = 1,75$ . Vzorníky barevných odstínů po aplikaci do keramické glazury jsou uvedeny v příloze (obrázek 31). V něm je jasně vidět odlišnost barevného odstínu pigmentu  $x = 1,75$ , který dosahuje viditelně žlutších odstínů v porovnání s ostatními složeními.

Ze srovnání velikostí částic pro jednotlivé teploty výpalu je zřejmé, že distribuce velikosti částic s rostoucí teplotou nepatrně roste. Je však také patrné, že u každé koncentrační řady se velikost snižuje s rostoucím obsahem Ti ve vzorku.

Jako nejlepší a nejzajímavější pigment byl vybrán ten, kde  $x = 1,75$  a který byl vypálen při teplotě  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Jedná se tedy o  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ . Bylo tak rozhodnuto na základě jeho barevných vlastností, které byly posouzeny jak objektivně, tak subjektivně. Nejdůležitějšími faktory byly hodnoty barevných souřadnic  $a^*$  a  $b^*$  a také sytosti.

U aplikace do organického pojiva je sice dobře vidět, že pigment  $x = 1,75$  nedosahuje nejvyšších hodnot na ose  $b^*$ , nicméně na ose  $a^*$  vykazuje nejvyšší příspěvek červeného odstínu téměř u všech teplot výpalu. Je také jasně pozorovatelné, že se zvyšující teplotou vypálení obě dvě tyto souřadnice u daného složení rostou a dosahují maxima právě u teploty  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . K výběru také přispěl fakt nejnižšího jasu, tedy nejtmavšího odstínu ze všech zkoumaných pigmentů, a nejnižšího úhlu barevného tónu, který se jako jediný vyskytl pod hodnotou 70 (69,93) a pohyboval se tak v oblasti žlutě oranžových pigmentů. Pouze sytost vycházela u jiných složení nepatrně lépe, tedy u  $x = 1,75$  nebyla tak vysoká jako např. u  $x = 0$  až  $x = 0,75$ .

Nicméně tyto pigmenty s nejvyšší sytostí, které se vizuálně jevily po aplikaci do organického pojiva také poměrně atraktivně, nebyly v keramické glazuře příliš zajímavé. V té právě vzorek  $x = 1,75$  vybočoval z celé koncentrační řady. Měl vždy nejvyšší hodnotu příspěvku žlutého odstínu a kromě nejnižší teploty výpalu dosahoval také nejvyšších příspěvků červeného odstínu. Navíc stejně jako u organického pojiva je zřejmý rostoucí trend souřadnice  $b^*$  se zvyšující se teplotou. Obdobná závislost je patrná u sytosti. Ta se vyskytuje v rozmezí 44,76 až 47,67 a právě jen u tohoto složení překračuje hodnotu 40. V rámci jasu je tento vzorek u většiny koncentračních řad naopak nejnižší. Stejně tak jsou nejnižší i hodnoty úhlu barevného tónu, který je v intervalu 84,97 až 87,88, oproti ostatním vzorkům, které se vyskytují nad hranicí 90. Jak tedy z těchto hodnot, tak i ze vzorníku v příloze je patrné, že je daný pigment nejtmavší, dosahuje žlutších odstínů a je nejvíce sytý při teplotě výpalu  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Pro další přípravy reakčních směsí byly tedy voleny výchozí suroviny tak, aby výsledkem reakcí byly opět pigmenty o  $x = 1,75$ , tedy  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ . Jako teplota výpalu byla ze zkoumaných zvolena ta nejvyšší  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.6 Výsledky RTG analýzy pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ připravených klasickou keramickou metodou

Vzorky práškových pigmentů o  $x = 1,75$  vypálených při všech teplotách byly podrobeny také rentgenové difrakční analýze pro zjištění jejich fázového složení. Cílem bylo ověřit, zda se podařilo připravit jednotlivé sloučeniny jako jednofázové.

Záznamy z rentgenové analýzy těchto vzorků pro všechny teploty výpalu po dobu dvou hodin jsou uvedeny v příloze (obrázky 40 - 44). Z těchto výsledků je patrné, že byl připraven dvoufázový systém, který obsahoval stejné sloučeniny pro každou teplotu výpalu. Dominantní sloučeninou, která byla používanou databází prokázána, je  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (modrá linie), která krystaluje v orthorombické soustavě s prostorovou grupou symetrie  $B2cb(41)$ . Dále je ze záznamu zřejmá také minoritní přítomnost  $\text{CeO}_2$  (růžová linie), který krystaluje v kubické soustavě s prostorovou grupou symetrie  $Fm-3m$ . V difraktogramu je jeho přítomnost identifikována při poloze  $2\theta$  cca  $29^\circ$  a  $33^\circ$ ,  $47^\circ$  a  $56^\circ$ .

Identifikace  $\text{CeO}_2$  s defektní strukturou, která je popsána mřížkovým parametrem  $a = 0,541134$  nm, je připisována také pyrochlorové sloučenině, protože pyrochlory jsou typické tím, že jsou spojeny s fluoritovou strukturou stejně jako  $\text{CeO}_2$ .<sup>16</sup> Tato skutečnost je spojena s velikostí kationtů ve struktuře. Ze záznamů je však zřejmé, že pro všechny vzorky je dominantní fází  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a tento způsob syntézy nevede k získání pyrochlorové sloučeniny  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ .

Vznik  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  při syntéze pyrochlorových sloučenin byl zmíněn již několika autory. Především pokusy o přípravu jednofázových pyrochlorových sloučenin na bázi Bi a Ti se strukturou  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  vedly k nestechiometrickým produktům jako např.  $\text{Bi}_{1,83}\text{Ti}_2\text{O}_{6,75}$  a  $\text{Bi}_{1,61}\text{Zn}_{0,18}\text{Ti}_{1,94}\text{V}_{0,06}\text{O}_{6,62}$ , nebo byly kontaminovány vznikem právě  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .<sup>17</sup> Stejně tak podávají výsledky i Piir a kol., kteří při syntéze pyrochlorů na bázi Bi, Mn a Ti získali u několika produktů pyrochlorových sloučenin také  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  v procentuálním zastoupení od 25 do 35 %.<sup>19</sup> Později byla prokázána termodynamická nestabilita pyrochlorové sloučeniny na bázi Bi a Ti, což vedlo k tomu, že  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a deficitní sloučenina  $\text{Bi}_{1,34}\text{Ti}_2\text{O}_7$  se rozkládají na  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  při teplotě vyšší než  $650^\circ\text{C}$ .<sup>32</sup>

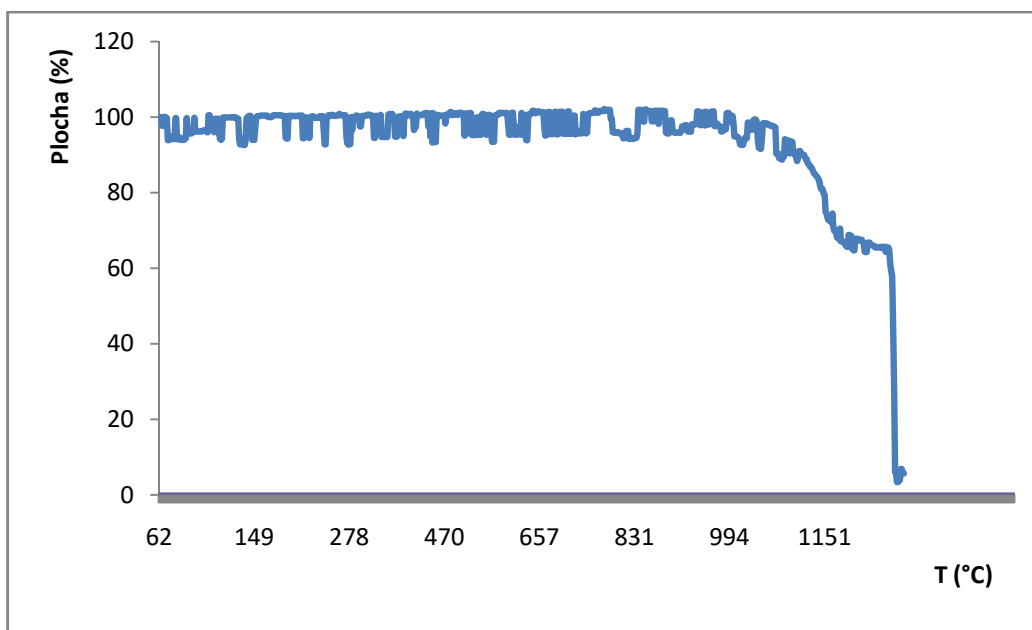
Na základě výsledků fázového složení je zřejmé, že se nepodařilo připravit pyrochlorový pigment, nicméně připravené vzorky jsou barevně zajímavé a aplikovatelné jako pigmenty do různých pojiv, což vyplývá z výsledků popsaných v předchozích kapitolách.

Dále byla ověřována také možnost prodloužení doby výpalu při 1000 °C s ohledem na fázové složení.

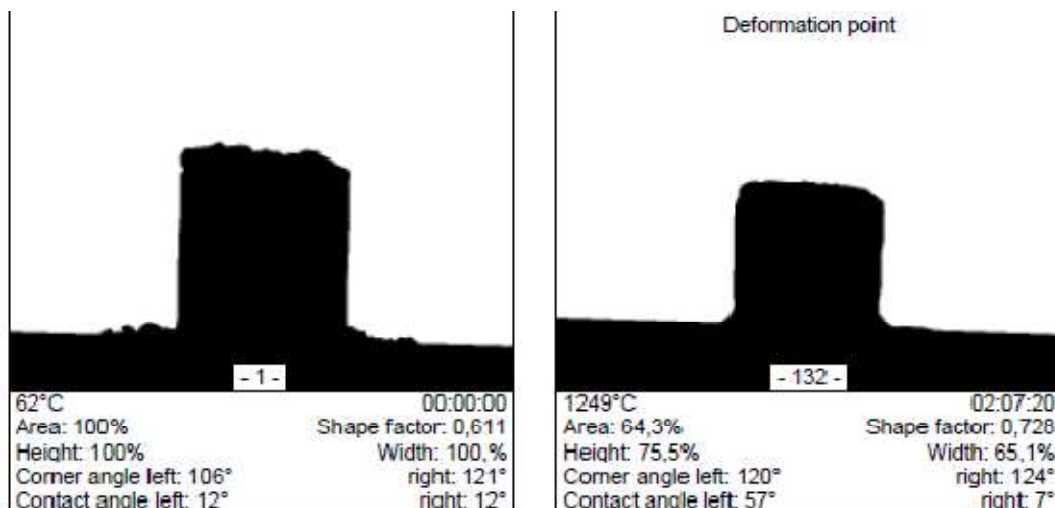
#### 4.1.7 Výsledky analýzy žárovým mikroskopem pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ připravených klasickou keramickou metodou

Pro dvě různé teploty z řady vzorků o  $x = 1,75$  bylo provedeno měření na žárovém mikroskopu. Byl zvolen vzorek vypálený při 1000 °C, který byl, jak je popsáno výše, vybrán jako barevně nejlepší, a poté pro porovnání ještě pigment kalcinovaný při teplotě o 50 °C nižší, tedy 950 °C.

U vzorku, jenž byl vypálen při 950 °C, byla na základě měření sestrojena žárově mikroskopická křivka, která je na obrázku 14. Z té byla vyhodnocena teplota, při které dochází k první degradaci vzorku, tedy teplota smršťování, která nebyla přístrojem detekována. Smršťovací teplota byla tedy určena na 1076 °C. Dále byla přístrojem detekována teplota slinování, která má hodnotu 1249 °C. Při této teplotě došlo k deformaci měřené tablety, kdy se plocha zmenšila na 64,3 %. Výška se snížila na 75,5 % a stejně tak šířka vykázala změnu ze 100 % na 65,1 %. Tato data jsou také zaznamenána na obrázku 15, který ukazuje tabletu vzorku před začátkem měření a poté po dosažení teploty slinování při 1249 °C.

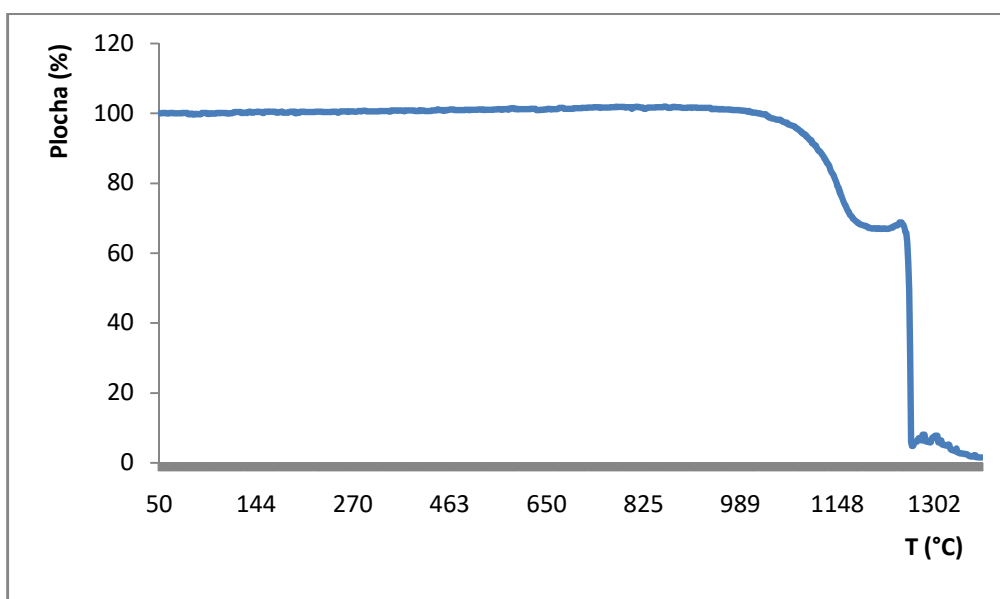


Obrázek 14: Žárově mikroskopická křivka pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  vypáleného při 950 °C



Obrázek 15: Tableta vzorku  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (950 °C) před analýzou žárovým mikroskopem (vlevo) a při teplotě slinování (vpravo)

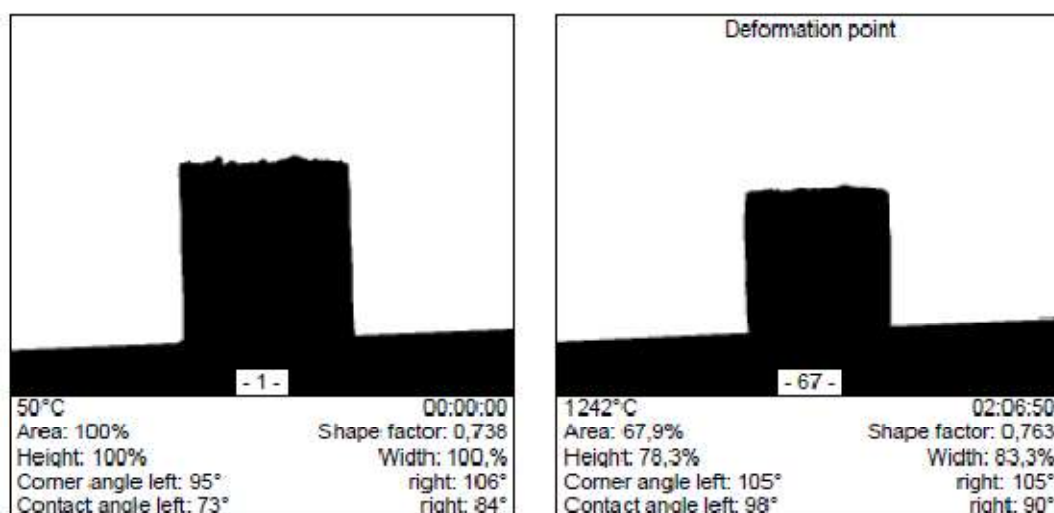
Žárově mikroskopická křivka (obrázek 16) u druhého zkoumaného vzorku, tedy pro teplotu výpalu 1000 °C, již viditelně není tak kolísavá jako ta předchozí, což mohlo být zapříčiněno vyšším proreagováním vzorku. Opět byla vyhodnocena teplota smršťování, která je pro tento vzorek 1081 °C. V porovnání se vzorkem vypáleným při 950 °C se zvýšila o 5 °C. Byla zde také určena teplota slinování, která činila 1242 °C. Oproti předešlému vzorku je tedy o 7 °C nižší.



Obrázek 16: Mikroskopická křivka pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  vypáleného při 1000 °C po dobu 2 hodin

Z obrázku 17 lze odečíst jednak uvedenou teplotu deformace, tak další hodnoty jako je změna plochy při této teplotě, která se snížila na 67,9 %. Další charakteristiky jsou šířka a výška v tomto bodě, které mají 83,3 % a 78,3 %.

Připravené pigmenty  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  lze tedy považovat za poměrně termicky stabilní, protože jejich teploty smršťování byly vyhodnoceny na 1076 °C a 1081 °C podle teploty výpalu daného vzorku. Tato termická stabilita může být zapříčiněna také právě tím, že nebyla ve výsledném pigmentu nalezena požadovaná pyrochlorová fáze  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ , ale  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , která má podle výše zmíněných zdrojů vyšší tepelnou stabilitu.



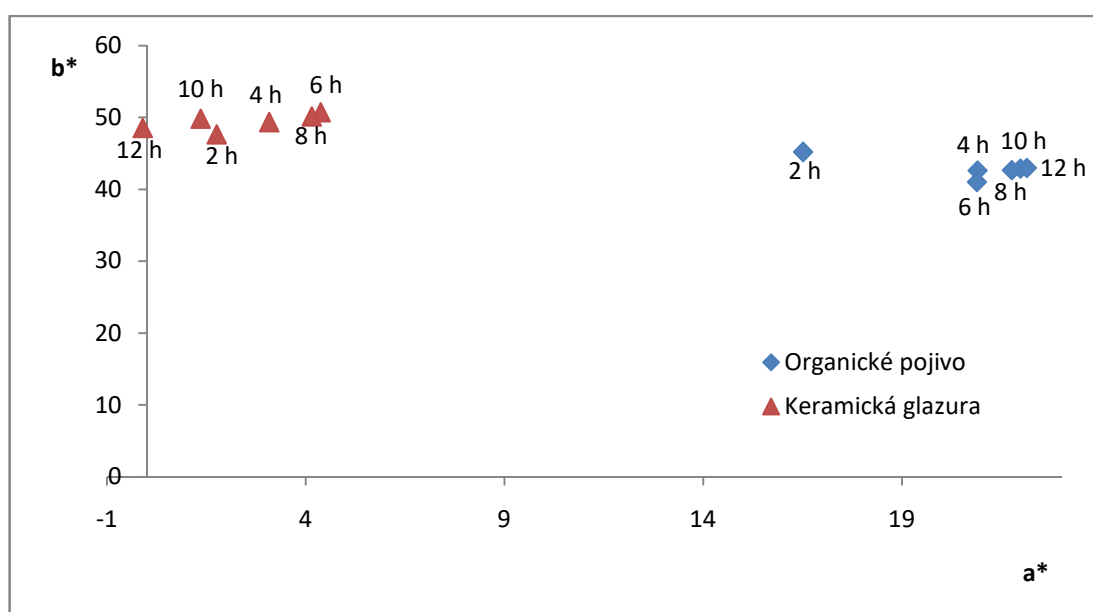
Obrázek 17: Tableta vzorku  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (1000 °C) před analýzou žárovým mikroskopem (vlevo) a při teplotě slinování (vpravo)

## 4.2 Hodnocení pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ připravených klasickou keramickou metodou při různých dobách výpalu

V další kapitole jsou popsány výsledky zejména barevných vlastností pigmentů, které byly připraveny klasickou keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C a poměr výchozích sloučenin byl volen tak, aby výslednou sloučeninou byl pigment o vzorci  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ . Jako výchozí sloučeniny byly použity stejné oxidy, tj.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  a  $\text{TiO}_2$  anatas. Oproti předchozímu postupu přípravy zde byly voleny delší doby výpalu. Zatímco u předešlých pigmentů byla doba kalcinace 2 hodiny, nyní byla prodloužena na 4, 6, 8, 10 a 12 hodin. U těchto vzorků pak bylo zkoumáno, zda právě delší doba výpalu bude mít nějaký určitý vliv na změnu barevných vlastností nebo fázového složení.



Z obrázku 18 lze vypočítat, že všechny aplikace daných pigmentů jak do organického pojiva, tak do keramické glazury se vyskytují v kladných hodnotách obou souřadnic, kromě jediné výjimky. Tu tvoří pigment v keramické glazuře, jehož doba výpalu činila 12 hodin. Nicméně i toto překročení do záporných hodnot na ose  $a^*$  je velice nepatrné a nelze tedy hovořit téměř o žádném příspěvku zeleného tónu. Mezi barevnými hodnotami obou druhů aplikací jsou velké rozdíly, avšak spíše pouze v umístění na ose  $a^*$  než  $b^*$ . Pozice na souřadnici  $b^*$  se u obou téměř shoduje, ale i přesto tedy pigmenty v keramické glazuře vykazují vyšší hodnoty  $b^*$  než ty v organickém pojivu. U nich je naopak mnohem výraznější příspěvek červeného tónu, který je viditelný na ose  $a^*$ .



**Obrázek 18: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou při různých dobách výpalu ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) po aplikaci do org. pojiva a keramické glazury**

Pigmenty po aplikaci do organického pojivového systému vykazují růstovou tendenci hodnot souřadnice  $a^*$ , která byla u výchozího času výpalu dvou hodin 16,51, až vzrostla na 22,14 u doby dvanácti hodin, což je patrné z tabulky 12. Výrazně nižší hodnoty  $a^*$  bylo dosaženo právě při dvou hodinách výpalu. Avšak tento vzorek naopak vykazoval nejvyšší souřadnici  $b^*$ . Ta má totiž oproti  $a^*$  nejdříve klesající tendenci k době výpalu 6 hodin, poté naopak nepatrně stoupající až k nejdelšímu času kalcinace.

Jas i sytost zde zpočátku projevují stejný trend, a to klesající s rostoucí dobou výpalu až k délce šest hodin. Od této hodnoty však jas spíše stagnuje na téměř shodné hodnotě cca 69, zatímco sytost nabere naopak rostoucí vývoj. K tomu je ještě patrný pro  $H^\circ$  pokles úhlu barevného tónu s každým prodloužením času kalcinace (tabulka 12). Ten se pohybuje až

pod hodnotou 70, čili jedná se o pigmenty poměrně sytě oranžové barvy, kde nejtmaivších i nejsytějších odstínů a těch s nejvyšším příspěvkem červeného tónu je dosaženo delší dobou výpalu.

**Tabulka 12: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou při různých dobách výpalu (1000 °C) po aplikaci do org. pojiva a keramické glazury**

t [h]	Organický pojivový systém					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
2	77,02	16,51	45,18	48,10	69,93	80,60	1,76	47,64	47,67	87,88
4	70,50	20,90	42,63	47,48	63,88	82,39	3,08	49,33	49,43	86,43
6	69,37	20,88	41,03	46,04	63,03	81,67	4,38	50,72	50,91	85,06
8	69,55	21,76	42,67	47,90	62,98	81,41	4,15	50,16	50,33	85,27
10	69,39	21,98	42,90	48,20	62,87	81,25	1,36	49,82	49,84	88,44
12	69,72	22,14	42,98	48,35	62,75	81,07	-0,10	48,53	48,53	90,12

U aplikace do keramické glazury je situace jiná. Zatímco u organického pojiva měl na ose b\* nejvyšší hodnotu původně zkoumaný pigment vypálený při dvou hodinách, u keramické glazury má ten samý vzorek hodnotu b\* naopak nejnižší. Obecně má souřadnice b\* zprvu rostoucí charakter, nicméně u osmi hodin a vyšších je patrný opět klesající trend. Stejně tak to platí i u souřadnic a\* a hodnot sytosti. Nicméně zatímco pigmenty pro  $x = 1,75$  vždy zůstávaly v prvním kvadrantu grafu, zde je viditelné, že s vyšší dobou výpalu mohou tyto vzorky o daném složení nabývat i hodnot záporných na ose a\*, což se poté projeví nepatrným příspěvkem zeleného tónu.

To je patrné i z hodnot úhlu barevného tónu. Ten se totiž sice zprvu snižuje, jak roste doba výpalu na čtyři a šest hodin, poté však opět vzrůstá, až překročí hranici 90 u posledních dvanácti hodin. Jas zůstává téměř neměnný, nicméně lze vypořadovat nepatrné klesání po prvním navýšení u doby výpalu čtyři hodiny.

Vzorník pigmentů s narůstající dobou výpalu po aplikaci do organického pojiva i keramické glazury je uveden v příloze (obrázky 32 – 33). Z něj je poměrně dobře viditelný rozdíl v odstínu u vzorku vypáleného po dobu dvou hodin při aplikaci do organického pojiva oproti ostatním vzorkům.

Stejně tak jako u předchozích vzorků, byla i u těchto měřena velikost částic, aby se ověřilo, zda má na ni prodlužující se doba výpalu vliv. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 13,

ze které je možné vypočítat, že střední velikost částic pigmentů  $d_{0,5}$  nejdříve zaznamenává nárůst u doby čtyř hodin výpalu. Nicméně poté nepatrně klesá, až opět vzroste při době výpalu deset hodin, po níž následuje další pokles. Nejmenší střední velikosti částic je tedy dosaženo u pigmentu vypáleného po dobu dvou hodin, ovšem hodnota spanu je naopak nejnižší u doby výpalu dvanáct hodin, což vypovídá o vyšší monodisperzitě vzorku vypalovaného delší dobu.

**Tabulka 13: Vliv doby výpalu pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou (1000 °C) na velikost částic**

t [h]	2	4	6	8	10	12
$d_{0,1}$ [μm]	0,49	0,60	0,58	0,57	0,60	0,51
$d_{0,5}$ [μm]	2,23	2,90	2,88	2,84	3,09	2,69
$d_{0,9}$ [μm]	31,08	40,48	34,57	35,97	55,98	27,78
span	13,70	13,75	11,82	12,48	17,95	10,13

Pro ověření fázového složení byla použita rentgenová difrakční analýza. Její výsledky, tedy difraktogramy, jsou uvedeny v příloze (obrázky 45 - 49). Cílem bylo ověřit, zda se fázové složení oproti původně připravenému vzorku o  $x = 1,75$  s kalcinačním časem dvou hodin změní po prodloužení doby výpalu pigmentů.

Tato teorie se ovšem nepotvrdila. U všech delších časů výpalu (4, 6, 8, 10, 12 hodin) byly nalezeny stejné fáze, a to takové, které odpovídaly i pigmentu vypálenému po dobu dvou hodin. Jedná se tedy o dvoufázový systém, kde majoritní fázi tvořil opět  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , zakreslený modrou linií, který krystaluje v orthorombické soustavě s prostorovou grupou symetrie B2cb (41). Jak již bylo popsáno výše, právě tato sloučenina se může vyskytovat při přípravě pyrochlorových sloučenin, protože látky místo toho, aby tvořily pyrochlorovou strukturu, přejdou na  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , který je tepelně stabilnější. Druhou fází byl rovněž  $\text{CeO}_2$ , vyznačen růžovou linií, krystalující v kubické soustavě s prostorovou grupou symetrie Fm-3m. Ten tedy, jak již bylo uvedeno, bývá spojován se vznikem pyrochlorových sloučenin, protože má také fluoritovou strukturu.

Rentgenovou difrakční analýzou těchto vzorků tedy bylo ověřeno, že prodloužení doby výpalu nemá na požadované složení vliv. Ke změnám barevných vlastností sice došlo,

nicméně ty nebyly tolik výrazné, a proto se pro další experimenty ponechala doba kalcinace na původní dvě hodiny.

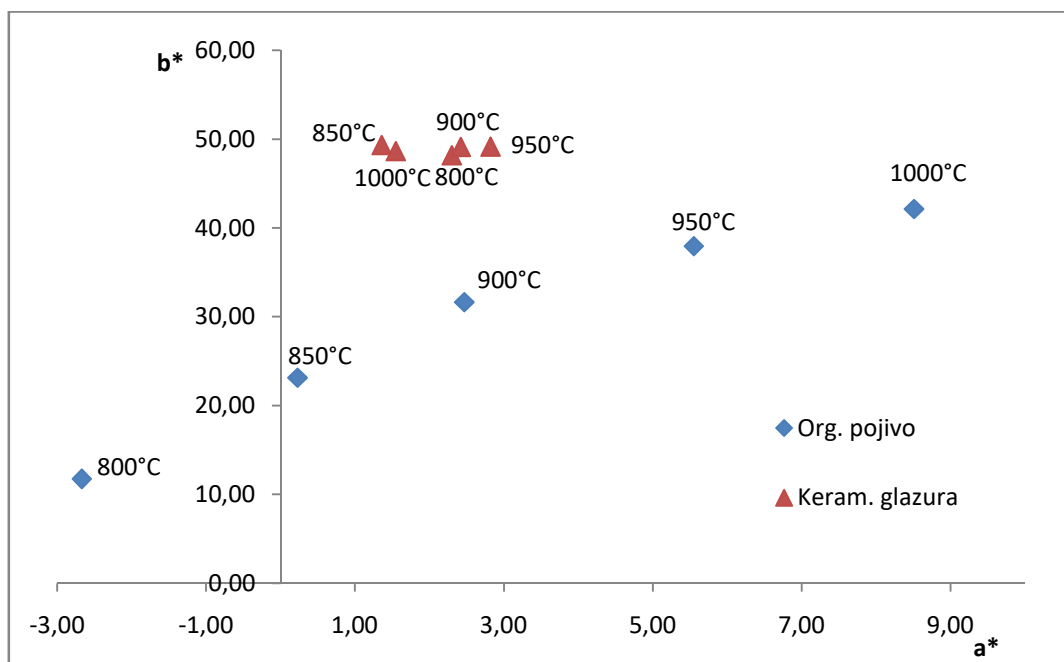
### **4.3 Hodnocení pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ připravených klasickou keramickou metodou z výchozí sloučeniny $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Protože nebylo dosaženo požadovaných pyrochlorových sloučenin, dále bylo ověřováno, zda by byla možná syntéza pigmentu o vzorci  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  také s pomocí jiné výchozí sloučeniny. Pro stejnou metodu přípravy, tedy klasickou keramickou metodu, byly opět použity  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a  $\text{CeO}_2$ . Nicméně místo původního  $\text{TiO}_2$  byl použit  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Pigmenty byly vypalovány po dobu dvou hodin pro různé teploty kalcinace. Byly zvoleny stejné teploty výpalu zvyšující se po  $50\text{ }^\circ\text{C}$  jako u pigmentu syntetizovaného z  $\text{TiO}_2$ , tedy  $800$ ,  $850$ ,  $900$ ,  $950$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Dále jsou potom popsány barevné vlastnosti, velikost částic, fázové složení a termická stabilita těchto vzorků.

Na obrázku 19 je graf sestrojený z barevných souřadnic připravených pigmentů. Velmi zajímavá je silná závislost těchto souřadnic na teplotě výpalu u aplikace do organického pojivového systému, protože se jeví jako téměř lineární. Čili s rostoucí teplotou výpalu roste hodnota  $a^*$  i  $b^*$ . Takto téměř pravidelná závislost se nevyskytovala u žádných z předešlých vzorků. Ačkoliv většina bodů této závislosti se vyskytuje v pravé části osy  $a^*$ , rozsah hodnot na této ose dosahuje od záporných ( $-2,67$ ) až po kladné ( $8,51$ ). Rozpětí na souřadnici  $b^*$  je pak od  $11,74$  po  $42,15$ . Nicméně i přes tuto rychle stoupající závislost na obou osách barevnosti, nedosahuje jejich velikost takových hodnot, jako tomu bylo v případě pigmentů připravených klasickou keramickou metodou z výchozí látky  $\text{TiO}_2$ . Tam měl zvolený nejlepší vzorek při teplotě výpalu  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  hodnotu  $a^*$   $16,51$  a souřadnice  $b^*$   $45,18$ , čili vykazoval vyšší příspěvky žlutých a červených odstínů.

S proměnou barevných souřadnic v grafu souvisí i změny jasu, sytosti a úhlu barevného tónu, které jsou zaznamenány v tabulce 14. Se stoupajícími souřadnicemi  $a^*$  a  $b^*$  se snižují hodnoty jasu a vzorek se stává tmavším. Oproti tomu naopak sytost stoupá od velice nízké ( $12,04$ ) u teploty výpalu  $800\text{ }^\circ\text{C}$  k nejvyšší u  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ( $43,00$ ). Klesající trend má i hodnota úhlu barevného tónu  $H^\circ$ . Ta dosáhla maxima u nejnižší teploty výpalu, a to  $102,81$ . Takto vysoké hodnoty  $H^\circ$  nebylo dosaženo u žádného jiného vzorku, nicméně barevně se tento pigment v organickém pojivu jeví jako téměř bílý a není proto příliš zajímavý. U vyšších teplot výpalu však úhel barevného tónu postupně klesá až na  $81,68$  a vykazuje tím

žlutý odstín. Popsaná závislost barevných souřadnic je velice dobře viditelná i subjektivně ze vzorníku, který je uveden v příloze (obrázek 34).



**Obrázek 19: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou (1000 °C) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

Zatímco u organického pojiva byla závislost barevných souřadnic na teplotě zcela očividná, u keramické glazury tomu tak není. Hodnoty příspěvků barevných odstínů se sice s teplotou výpalu mění, ale není zde již patrný žádný trend a navíc tyto změny nejsou ani tak výrazné, čili všechny body pro keramickou glazuru na obrázku 19 lze najít v poměrně těsném rozmezí blízko u sebe. Stejně jako pigmenty pro  $x = 1,75$  připravované z  $\text{TiO}_2$  se i tyto vyskytují v kladných hodnotách souřadnice  $a^*$ . Na této ose dochází nejdříve k poklesu u teploty 850 °C, nicméně poté nastává posun k vyšším hodnotám, až se opět přírůstek červeného odstínu sníží u poslední teploty výpalu 1000 °C. U popisu vývoje souřadnice  $b^*$  už vůbec nelze hovořit o určitém trendu, protože její hodnoty střídavě stoupají a klesají s každou další teplotou výpalu vyšší o 50 °C. Na rozdíl od organického pojiva bylo u keramické glazury obecně dosaženo vyšších hodnot  $a^*$  a  $b^*$  než tomu bylo u pigmentu připraveného z  $\text{TiO}_2$ .

Obdobných či vyšších hodnot bylo dosaženo také u jasů, sytosti a úhlu barevného tónu. Jas se pohybuje v rozmezí 81,44 až 82,78, čili nedochází k velkým změnám. Rovněž i sytost se vyskytuje v úzkém intervalu hodnot od 48,24 do 49,37. Nejnižší úhel barevného

tónu vykázal pigment vypálený při 950 °C, naopak nejvyšší ten při 850 °C. Odstín všech těchto vzorků v keramické glazuře je sytě žlutý, nicméně rozdíl v barevnosti u jednotlivých teplot výpalu není příliš velký, což bylo patrné i z diagramu zobrazujícího souřadnice  $a^*$  a  $b^*$ . Vzorník pigmentů po aplikaci do keramické glazury je uveden v příloze (obrázek 35).

**Tabulka 14: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou (1000 °C) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

T [°C]	Organický pojivový systém					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
800	94,66	-2,67	11,74	12,04	102,81	81,48	2,30	48,19	48,24	87,27
850	91,92	0,23	23,14	23,14	89,43	81,68	1,36	49,35	49,37	88,42
900	89,84	2,47	31,64	31,74	85,54	81,52	2,42	49,14	49,20	87,18
950	87,19	5,55	37,97	38,37	81,68	81,44	2,82	49,18	49,26	86,72
1000	83,50	8,51	42,15	43,00	78,59	82,78	1,55	48,66	48,68	88,18

**Tabulka 15: Vliv teploty výpalu pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou (1000 °C) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na velikost částic**

T [°C]	800	850	900	950	1000
$d_{0,1}$ [μm]	0,34	0,36	0,56	0,91	1,06
$d_{0,5}$ [μm]	1,39	1,59	2,12	3,98	4,01
$d_{0,9}$ [μm]	13,53	19,98	31,69	63,01	47,65
span	9,46	12,32	14,66	15,61	11,62

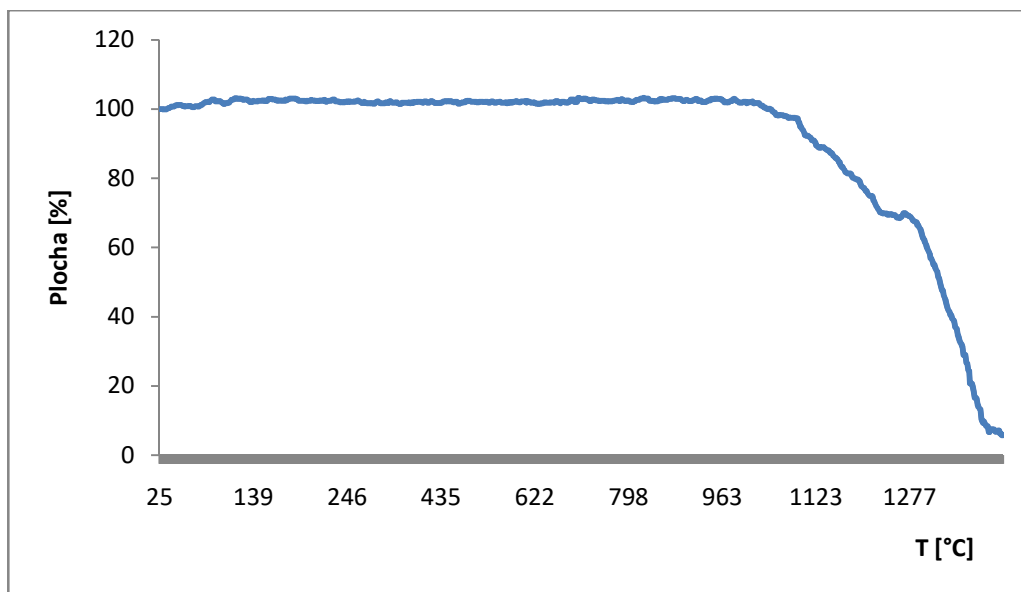
Distribuce velikosti částic popisovaných pigmentů je uvedena v tabulce 15. Je z ní patrné, že hodnoty všech tří parametrů mají růstovou tendenci se zvyšující se teplotou výpalu. Rozpětí střední velikosti částic je v rozmezí od 1,39 do 4,01 μm. V porovnání s distribucí velikosti částic u pigmentů syntetizovaných z  $\text{TiO}_2$  je nepatrně vyšší, protože  $d_{0,5}$  u vzorků z  $\text{TiO}_2$  pro teploty 800 °C až 1000 °C je v rozmezí 1,1 až 2,23 μm.

Dále byla pro fázové složení použita rentgenová difrakční analýza, ze které bylo zjištěno, že vzorek připravený při teplotě výpalu 800 °C se vyskytuje jako dvoufázový, ovšem ostatní pigmenty jsou již třífázové. Fáze, která byla používanou databází vyhodnocena jako majoritní u všech pěti vzorků, je  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ . V difraktogramech uvedených v příloze (obrázky 50 - 51) je zaznamenán poměrně hustou řadou píků, a je zobrazen modrou linií.  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$

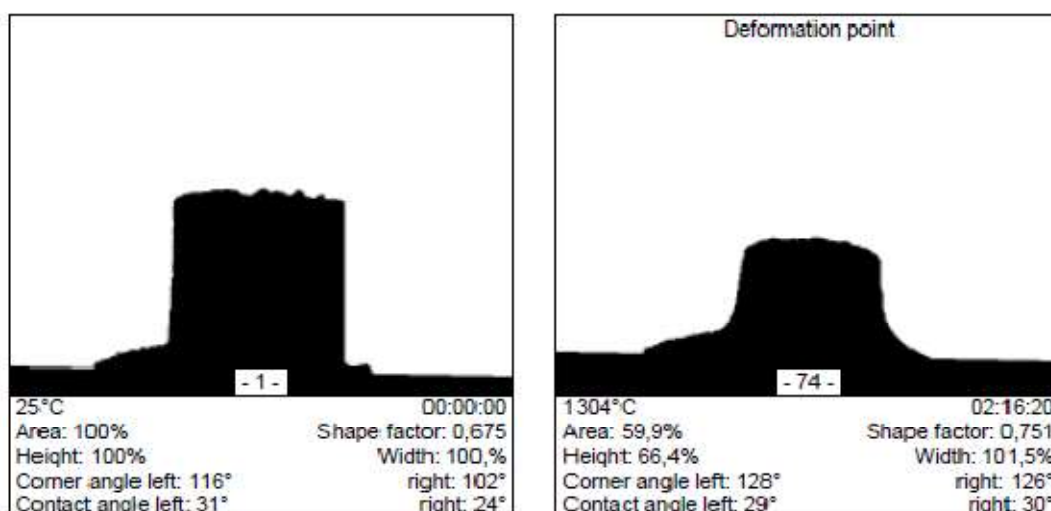
krystaluje v monoklinické soustavě s prostorovou grupou symetrie  $C2/c$  (15). Jako druhá fáze u vzorku s teplotou výpalu  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  je  $\text{CeO}_2$  s kubickou mřížkou a grupou symetrie  $Fm-3m$  (225).

Zvýšení teploty výpalu u dalších čtyř vzorků na  $850$ ,  $900$ ,  $950$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  vedlo, jak již bylo uvedeno, ke vzniku třífázového systému. První fázi představuje obdobně jako v předešlých případech sloučenina  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  s monoklinickou mřížkou. S druhou nejvyšší hodnotou intenzity byla nalezena fáze  $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{1,75}\text{Ce}_{0,25})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Ta má rovněž monoklinickou mřížku a prostorovou grupu symetrie  $B1a1$  (7). Poslední fázi tvoří opět kubický  $\text{CeO}_2$ . Nebyla tedy prokázána přítomnost pyrochlorové sloučeniny požadovaného vzorce, nicméně, jak již bylo popsáno v předchozí kapitole, bývá  $\text{CeO}_2$  často zaměňován s pyrochlorovou strukturou díky jeho defektní struktuře.

U dvou vybraných teplot  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  byla zjišťována termická stabilita vzorků pomocí žárového mikroskopu. U první zmíněné teploty byla stanovena teplota smršťování z žárové křivky na obrázku 20 na  $1052\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Teplota slinování činila u tohoto vzorku  $1304\text{ }^{\circ}\text{C}$ , jak je patrné i z obrázku 21, který ukazuje tabletu pigmentu použitou k měření před a po analýze. Tato deformace při  $1304\text{ }^{\circ}\text{C}$  byla charakterizována poklesem výšky tablety na  $66,4\%$  a rozšířením o  $1,5\%$  (obrázek 21). Z porovnání s pigmentem připraveným z výchozí sloučeniny  $\text{TiO}_2$  a vypáleným rovněž při  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  vyplývá, že tento pigment je méně termicky stabilní, jelikož u vzorku z  $\text{TiO}_2$  nastává teplota smršťování až při  $1076\text{ }^{\circ}\text{C}$ , což je o  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$  výš. Naopak teplota slinování nastává dříve právě u pigmentu z  $\text{TiO}_2$ , a to při  $1242\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



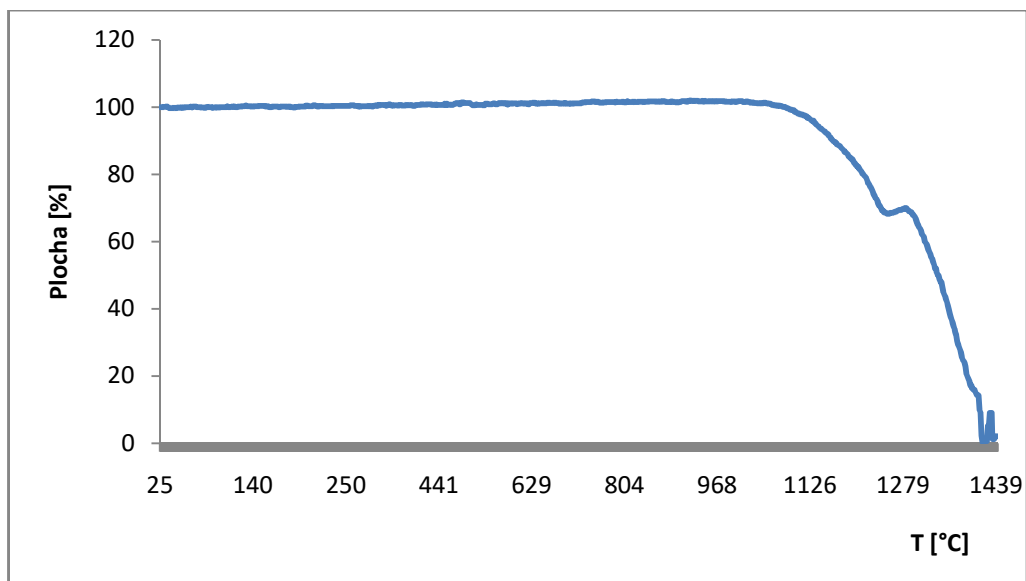
**Obrázek 20: Mikroskopická křivka pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou ( $950\text{ }^\circ\text{C}$ ) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**



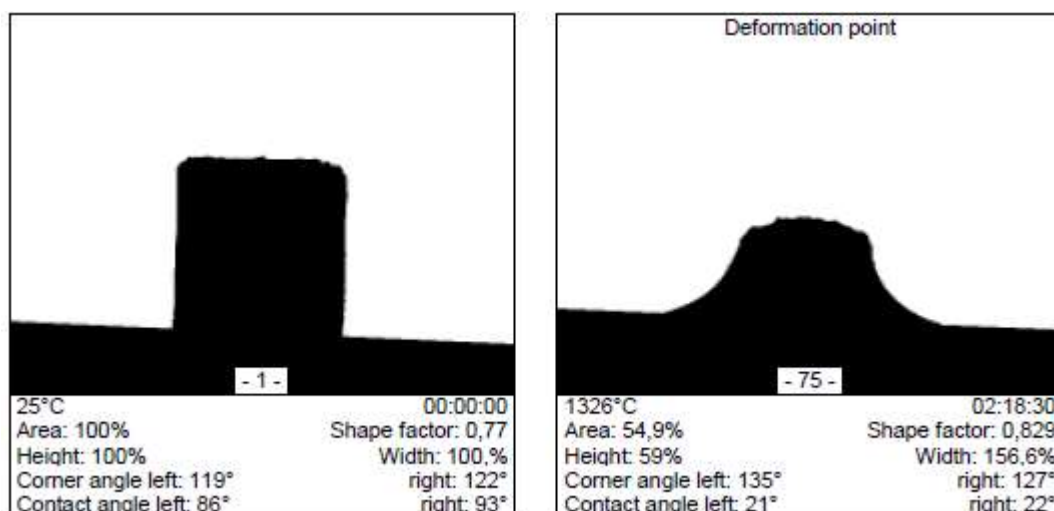
**Obrázek 21: Tableta vzorku  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou ( $950\text{ }^\circ\text{C}$ ) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  před analýzou žárovým mikroskopem (vlevo) a při teplotě slinování (vpravo)**

Druhá analýza byla provedena u vzorku vypáleného při  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Jako teplota smršťování byla z mikroskopické křivky na obrázku 22 stanovena teplota  $1113\text{ }^\circ\text{C}$ . Z toho vyplývá, že tento pigment je oproti tomu připravenému z  $\text{TiO}_2$  termicky stabilnější, protože u něj byla teplota smršťování  $1081\text{ }^\circ\text{C}$ . Stejně tak je zde vyšší i teplota slinování, která činí  $1326\text{ }^\circ\text{C}$ , jak je uvedeno na obrázku 23. Ta byla poté spojena s redukcí plochy na  $54,9\%$ , deformací výšky na  $59\%$  a zvětšením šířky až o  $56,6\%$ .





Obrázek 22: Mikroskopická křivka pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Obrázek 23: Tableta vzorku  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  před analýzou žárovým mikroskopem (vlevo) a při teplotě slinování (vpravo)

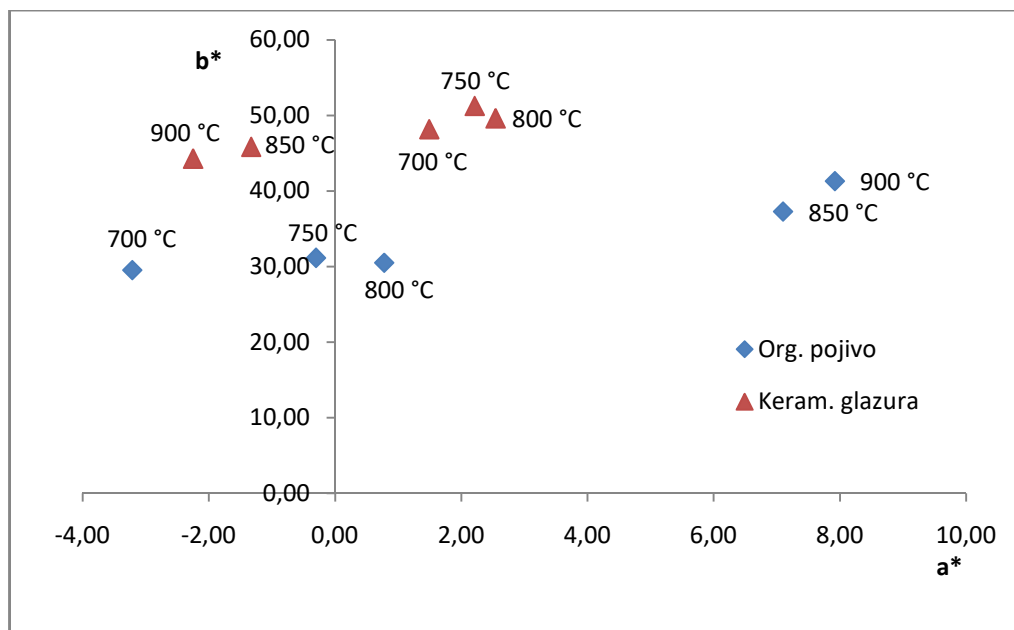
#### 4.4 Hodnocení pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ připravených suspenzním mísením surovin z výchozí sloučeniny $\text{TiO}_2$ .

Jelikož klasickou keramickou metodou nebylo dosaženo požadovaného složení pigmentu se vzorcem  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ , byla nadále ověřována možnost přípravy tohoto složení také pomocí metody suspenzního mísení surovin. Nejdříve byla zkoumána syntéza

z výchozích sloučenin  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Kalcinační teploty byly zvoleny opět stoupající po 50 °C, tedy 700, 750, 800, 850 a 900 °C. Tato kapitola se zabývá hodnocením takto připravených pigmentů z hlediska barevných vlastností po aplikaci do organického pojivového systému a keramické glazury, dále jejich velikostí částic a termickou stabilitou vybraného vzorku, který byl také prověřen rentgenovou difrakční analýzou na fázové složení.

Jak je viditelné z obrázku 24, pigmenty po aplikaci do organického pojiva vykazují určitou závislost barevných vlastností na teplotě výpalu. Ta je patrná především u souřadnice  $a^*$ , která se s rostoucí teplotou zvyšuje. Její hodnoty pak nabývají poměrně širokého rozsahu od -3,21 až do 7,92. Je tedy zřejmé, že výsledné odstíny zasahují jak do oblasti s příspěvkem zeleného tónu, tak do té s příspěvkem červeného. Na ose  $b^*$  však pigmenty podobnou závislost již nevykazují a pohybují se v intervalu od 29,53 do 41,31, přičemž sice nejnižší hodnoty bylo dosaženo u vzorku vypáleného při 700 °C a nejvyšší při 900 °C, nicméně u ostatních teplot výpalu docházelo ke střídavému nárůstu a poklesu této souřadnice. V porovnání s předchozími popisovanými pigmenty tyto poskytují poměrně nízké hodnoty  $b^*$ , a tudíž v organickém pojivu nemají tak žluté odstíny. To je následně vidět i ze vzorníku v příloze (obrázek 36).

Z něj lze vypozařovat i změny jasu, kde jasně nejtmařším je pigment vypálený při 850 °C. Ten tvoří výjimku z nepatrně klesajícího trendu s rostoucí teplotou kalcinace. Sytost je naopak rostoucí, pouze u teploty výpalu 800 °C s malým poklesem, a je vymezena v intervalu od 29,70 do 42,06. Klesající tendenci má i úhel barevného tónu  $H^\circ$ . Jeho hodnota se zmenšuje od 96,20 při 700 °C po 79,15 při 900 °C. Pigmenty jsou tudíž charakterizovány jako žluté. Oproti klasické keramické metodě se  $H^\circ$  pohybuje spíše ve vyšší oblasti hodnot a stejně tak i jas a sytost. Pigmenty tedy poskytují světlejší méně syté odstíny, které subjektivně v organickém pojivu nejsou tak barevně výrazné.



**Obrázek 24: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených suspenzním mísením surovin po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

Při aplikaci do keramické glazury poskytují popisované pigmenty oproti organickému pojivu i dříve popisovaným pigmentům poměrně vysoké hodnoty  $b^*$  souřadnice. Ta nejdříve vzroste u teploty 750 °C a poté s dalšími navýšeními klesá. Nejsilnější příspěvek žlutého odstínu má tedy pigment vypálený při 750 °C s hodnotou  $b^*$  51,24 (tabulka 16). Pohyb po souřadnici  $a^*$  je spojen nejdříve s rostoucím trendem v oblasti prvního kvadrantu grafu až do teploty kalcinace 800 °C, ovšem následně je tato tendence porušena poklesem  $a^*$  u vzorku vypáleného při 850 °C a ještě větším poklesem u 900 °C. Zároveň poslední dvě zmíněné teploty se vyskytují v záporných hodnotách na ose  $a^*$  a tím vykazují příspěvek zeleného tónu. Zajímavé je, že pro toto složení aplikované do keramické glazury nebyl obdobný příspěvek zeleného tónu zaznamenán u žádných předešlých vzorků, kromě pigmentu připraveného klasickou keramickou metodou z  $\text{TiO}_2$  a vypáleného po dobu 12 hodin, kde však tento příspěvek byl mnohem nižší.

Hodnoty jasů a úhlu barevného tónu mají přesně opačný trend než vyazuje souřadnice  $a^*$ . Nejdříve lze vypořovat pokles až k teplotě výpalu 800 °C a poté opět nepatrný nárůst až k 900 °C. Jas se vyskytuje v rozmezí 82,14 až 84,92. Sytost je poměrně vysoká a po nárůstu u teploty výpalu 750 °C klesá až na 44,33 u 900 °C. Vzorky vykazují úhel barevného tónu kolem hodnoty 90 a poskytují sytě žluté odstíny, což je dobře viditelné z uvedeného vzorníku v příloze (obrázek 37).

**Tabulka 16: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených suspenzním mísením surovin po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

T [°C]	Organický pojivový systém					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
700	88,99	-3,21	29,53	29,70	96,20	83,09	1,49	48,17	48,19	88,23
750	82,22	-0,30	31,15	31,15	90,55	82,67	2,21	51,24	51,29	87,53
800	80,88	0,78	30,49	30,50	88,53	82,14	2,54	49,60	49,66	87,07
850	72,33	7,10	37,28	37,95	79,22	84,51	-1,33	45,84	45,86	91,66
900	80,87	7,92	41,31	42,06	79,15	84,92	-2,25	44,27	44,33	92,91

**Tabulka 17: Vliv teploty výpalu pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených suspenzním mísením surovin z  $\text{TiO}_2$  na velikost částic**

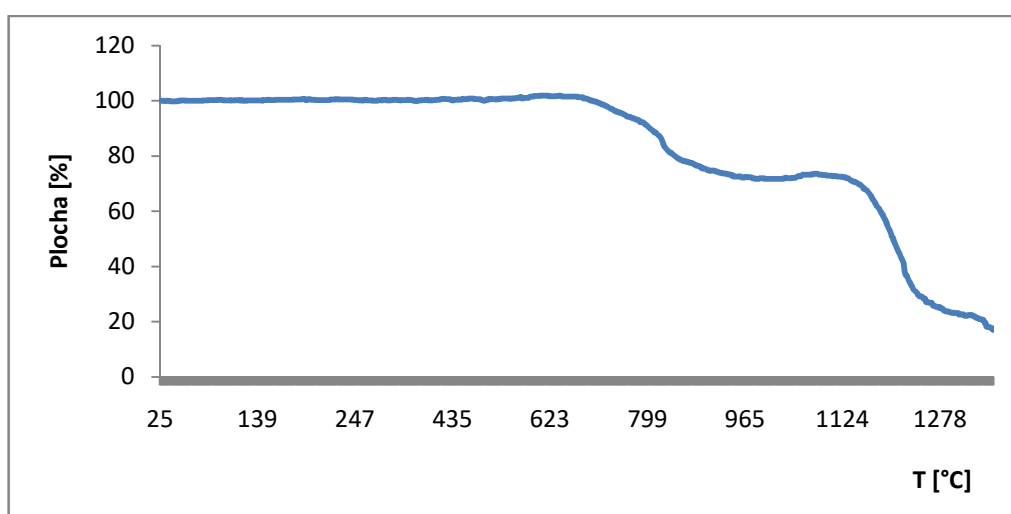
T [°C]	700	750	800	850	900
$d_{0,1}$ [μm]	0,26	0,40	0,45	0,64	0,84
$d_{0,5}$ [μm]	1,21	5,26	5,20	4,13	8,74
$d_{0,9}$ [μm]	29,68	29,99	30,59	37,48	44,23
span	24,25	5,62	5,80	8,93	4,96

Stejně jako u předchozích pigmentů byla změřena velikost částic, která je uvedena v tabulce 17. Z ní je patrné, že rostoucí teplota výpalu u daných vzorků ovlivňuje velikost částic, která tak postupně vzrůstá. Oproti výše popsaným vzorkům v předchozích kapitolách vykazují tyto pigmenty nepatrně vyšší velikost částic. Poměrně vysoké jsou i hodnoty span vypovídající o monodisperzitě vzorků.

Z uvedených barevných vlastností byl vybrán pigment, který se jevil jako barevně nejzajímavější. Pro něj byla dále provedena měření na fázové složení a termickou stabilitu tohoto vzorku. Zvolen byl pigment vypálený při 850 °C pro jeho poměrně vysoké hodnoty  $b^*$  jak v organickém pojivu, tak v keramické glazuře a jednu z nejvyšších sytostí. Dále tento pigment poskytuje v organickém pojivu nejtmaší odstín, a proto byl vyhodnocen jako ten barevně nejzajímavější a byl poté podroben dalším měřením.

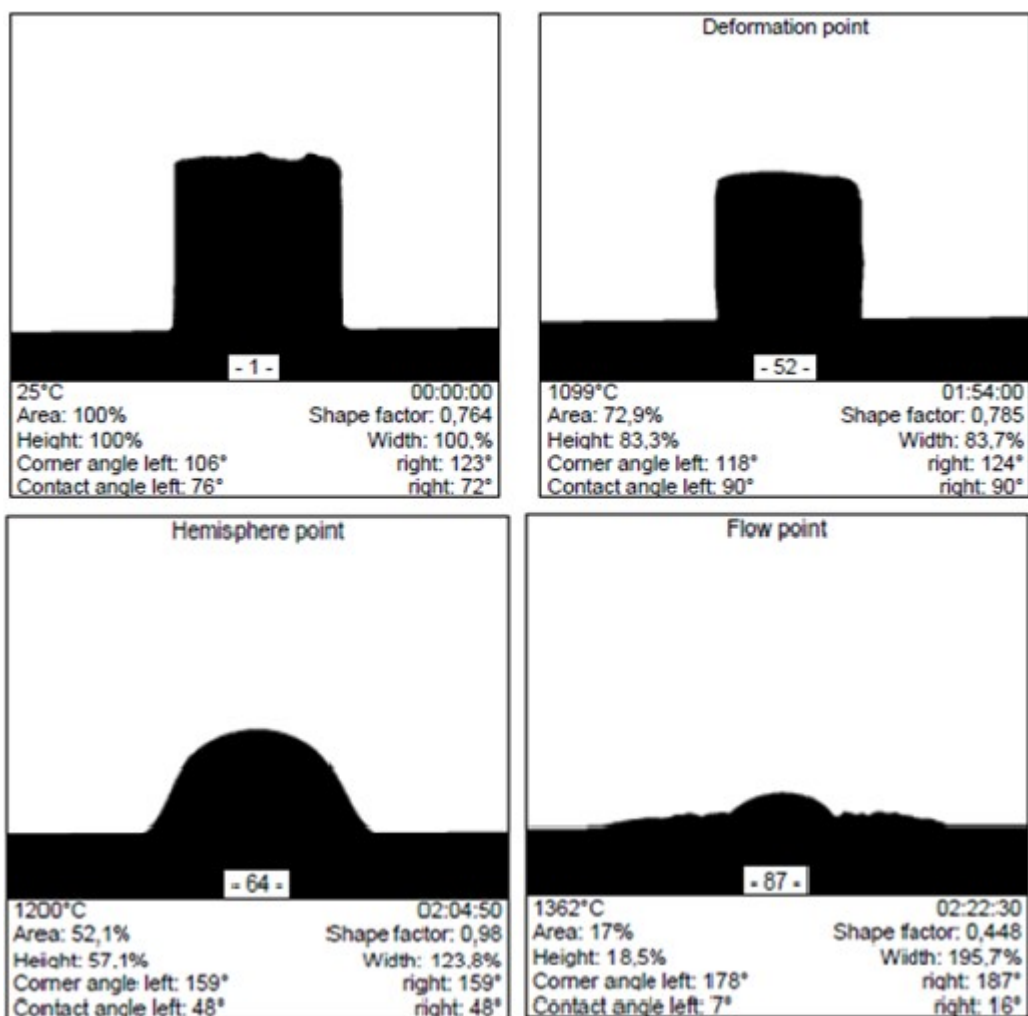
Záznam z rentgenové strukturní analýzy je uveden v příloze (obrázek 55). Z difraktogramu je patrné, že vzniklý systém je čtyřfázový. První nejvíce zastoupenou fází tvoří sloučenina se vzorcem  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (modrá linie), která se vyskytuje v trigonální

soustavě s prostorovou grupou symetrie R3c (161). V difraktogramu je jeho přítomnost identifikována při poloze  $2\theta$  zejména cca  $33^\circ$ ,  $46^\circ$  a  $58^\circ$ . Další přítomnou fází je  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (růžová linie) krystalující v monoklinické soustavě s prostorovou grupou symetrie P21/c (14). Třetí fází opět tvoří kubický  $\text{CeO}_2$  (zelená linie) mající prostorovou grupu symetrie Fm-3m, který by tedy mohl značit spojitost s pyrochlorovou strukturou, jak již bylo popsáno výše. Poslední fází, která byla v použité databázi nalezena a má nejmenší intenzitu, je  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (fialová linie). Ten krystaluje v tetragonální soustavě a má I4/mmm (139) jako prostorovou grupu symetrie. Opět je tedy patrné, že při dané přípravě nebylo dosaženo požadovaného složení a v tomto případě se podařilo připravit čtyřfázový systém.



**Obrázek 25: Mikroskopická křivka pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených suspenzním mísením surovin ( $850^\circ\text{C}$ ) z  $\text{TiO}_2$**

Na závěr byl vybraný vzorek vypálený při  $850^\circ\text{C}$  podroben také měření na žárovém mikroskopu. Z tohoto měření byla sestrojena žárově mikroskopická křivka, která je na obrázku 25. Z grafu byla následně odečtena teplota smršťování, která nebyla vyhodnocena automaticky programem. Teplota smršťování byla tedy určena na  $689^\circ\text{C}$ . Při této teplotě dochází k prvním deformacím vzorku. V porovnání s dříve uvedenými výsledky termické analýzy předchozích vzorků je tento mnohem méně termicky stabilní, protože jeho teplota smršťování leží poměrně nízko pod  $1000^\circ\text{C}$ , kdežto předchozí pigmenty vykazovaly stabilitu do teploty vyšší než  $1000^\circ\text{C}$ .



**Obrázek 26: Tableta vzorku  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravená suspenzním mísením surovin ( $850\text{ }^\circ\text{C}$ ) z  $\text{TiO}_2$  před analýzou žárovým mikroskopem (vlevo nahoře), při teplotě slinování (vpravo nahoře), při teplotě tavení (vlevo dole) a teplotě tečení (vpravo dole)**

U tohoto vzorku bylo programem vyhodnoceno více zlomových teplot, než u ostatních pigmentů, viz obrázek 26. Další určenou hodnotou je teplota slinování, která nastala při  $1099\text{ }^\circ\text{C}$ . Ta byla charakterizována poklesem plochy na 72,9 %, změnou výšky na 83,3 % a šířky na 83,7 %. Teplota tavení, při níž má tableta tvar polokoule, byla vyhodnocena při  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Při té došlo k poklesu plochy tablety vzorku na 52,1 %. Výška poklesla až na 57,1 %, zatímco šířka se zvýšila na 123,8 %. Poslední zaznamenanou teplotou je teplota tečení, při níž se vzorek rozteče a rozprostře na podložce. Ta nastala při  $1362\text{ }^\circ\text{C}$  a bylo při ní dosaženo poklesu plochy až na 17 %, výšky na 18,5 % a šířka po roztečení vzrostla na 195,7 %, což je patrné také z obrázku 26.

#### 4.5 Hodnocení pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ připravených suspenzním mísením surovin z výchozí sloučeniny $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

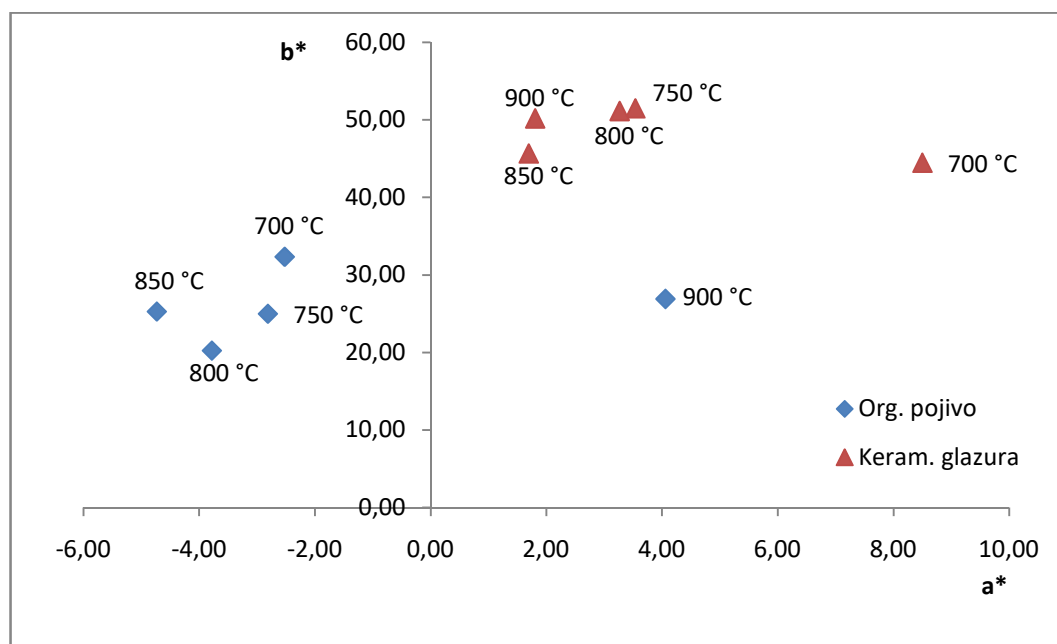
Jako poslední zkoumaný způsob přípravy byla využita opět metoda suspenzního mísení surovin, kde ovšem v tomto případě místo výchozí sloučeniny  $\text{TiO}_2$  byl použit  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ostatní vstupní suroviny zůstaly stejné, tedy  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Teploty výpalu byly zvoleny opět v řadě po 50 °C od 700 °C do 900 °C. Bylo ověřováno, zda obměněním výchozí sloučeniny lze dosáhnout změny jak barevných vlastností, tak dalších zkoumaných charakteristik.

Na obrázku 27 se nachází graf barevných vlastností daných pigmentů po aplikaci do organického pojivového systému a keramické glazury. Z něj je na první pohled patrné, že pigmenty po aplikaci do organického pojiva vykazují spíše zelené příspěvky, zatímco po aplikaci do keramické glazury naopak spíše červené. V tom je rozdíl od předchozích zkoumaných vzorků, u kterých v organickém pojivu byl nalezen buď vyšší příspěvek červeného tónu než u keramické glazury, nebo byla alespoň aplikace v organickém pojivu charakterizována velmi širokým rozpětím na ose  $a^*$  od záporných hodnot až po poměrně vysoké kladné.

U organického pojiva se tedy vzorky pohybují zejména v levé části grafu, nicméně výjimku z tohoto pravidla tvoří pigment vypálený při 900 °C, který naopak vykazuje kladnou hodnotu souřadnice  $a^*$ . Jeho odstín je potom s příspěvkem červené. U ostatních teplot výpalu je patrný klesající trend souřadnice  $a^*$  s rostoucí teplotou výpalu. Nejvyššího příspěvku zeleného tónu tedy dosahuje pigment vypálený při 850 °C. Hodnoty souřadnice  $b^*$  nejdříve klesají od teploty 700 °C po 800 °C, u posledních dvou však opět stoupají. Nejvyššího žlutého příspěvku bylo dosaženo u teploty výpalu 700 °C 32,34, nicméně v porovnání s předchozími pigmenty připravenými jak klasickou keramickou metodou, tak suspenzním mísením surovin nejsou hodnoty  $b^*$  zdaleka tak vysoké. Zároveň však, jak již bylo uvedeno, dosahují tyto pigmenty mnohem nižších hodnot  $a^*$ .

Tomu následně odpovídají i hodnoty  $H^\circ$  uvedené v tabulce 18, z nichž je patrné, že dané pigmenty vypálené při 700 až 850 °C dosahují hodnot nad hranicí 90 a dva z nich dokonce na hodnotu 100. Jedinou výjimku tvoří již uvedený vzorek vypálený při 900 °C, který má  $H^\circ$  81,42 a tím se blíží do oblasti žlutě oranžových pigmentů. Jas poprvé stoupne u teploty výpalu 800 °C a poté klesá, přičemž nejnižší hodnoty dosáhne u 900 °C. Sytost naopak klesá ke vzorku s teplotou výpalu 800 °C a poté stoupá, nicméně obecně tyto

pigmenty u aplikace do organického pojiva nedosahují příliš sytých odstínů v porovnání s dříve popsány pigmenty. Vzorník odstínů těchto pigmentů po aplikaci do organického pojiva je uveden v příloze (obrázek 38).



**Obrázek 27: Barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených suspenzním mísením surovin z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

Po aplikaci do keramické glazury vykázaly všechny vzorky kladné hodnoty souřadnice  $a^*$  a jsou umístěny poměrně vysoko na ose  $b^*$ , jak je zřejmé z obrázku 27. Hodnoty  $a^*$  postupně s rostoucí teplotou výpalu klesají, kromě nepatrného nárůstu u poslední teploty výpalu, ovšem nejvyšší rozdíl v hodnotě  $a^*$  je patrný u vzorku 700 °C. Ten má poměrně vysokou souřadnici  $a^*$  8,50 a má tedy nejvyšší příspěvek červeného odstínu. Na ose  $b^*$  nejdříve podíl žlutého odstínu vzroste u teploty výpalu 750 °C, avšak poté klesá, až se opět navýší u poslední teploty výpalu 900 °C (tabulka 18). Pigmenty aplikované do keramické glazury v hodnotách barevných souřadnic vzorky aplikované do organického pojiva a také předchozí popsané vzorky spíše převyšují. Dosahují totiž jak poměrně vysokých hodnot  $a^*$ , tak i  $b^*$ .

Jas stoupá s narůstající teplotou výpalu, až poklesne u 900 °C. Dosahuje rozmezí hodnot od 80,13 až po 83,49, což je obdobné jako u dříve popsáných pigmentů, nicméně oproti tomu sytost je v některých případech vyšší. Vyskytuje se v intervalu od 45,28 do 51,59 s tím, že s rostoucí teplotou výpalu nejdříve stoupne u 750 °C, avšak následně klesá až



k 850 °C, na závěr však opět stoupá u 900 °C. Tyto pigmenty tedy poskytují sytě žluté odstíny, o čemž vypovídají i hodnoty H°, které s teplotou výpalu stoupají a vyskytují se v rozmezí od 79,18 u 700 °C až po 87,93 u 900 °C. Odstíny u jednotlivých teplot výpalu je opět možné porovnat ze vzorníku uvedeného v příloze (obrázek 39) práce.

**Tabulka 18: vlastnosti pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených suspenzním mísením surovin z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury**

T [°C]	Organický pojivový systém					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
700	88,93	-2,52	32,34	32,44	94,46	80,13	8,50	44,47	45,28	79,18
750	88,40	-2,81	24,98	25,14	96,42	80,57	3,54	51,47	51,59	86,07
800	92,73	-3,78	20,23	20,58	100,58	82,71	3,27	51,13	51,23	86,34
850	92,46	-4,73	25,28	25,72	100,60	83,49	1,70	45,65	45,68	87,87
900	83,36	4,06	26,90	27,20	81,42	82,93	1,81	50,17	50,20	87,93

**Tabulka 19: Vliv teploty výpalu pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených suspenzním mísením surovin z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na velikost částic**

T [°C]	700	750	800	850	900
$d_{0,1}$ [μm]	0,28	0,60	0,61	0,43	0,94
$d_{0,5}$ [μm]	1,23	8,24	10,46	9,09	6,34
$d_{0,9}$ [μm]	27,11	36,67	40,78	41,33	29,19
span	21,76	4,38	3,84	4,50	4,46

V tabulce 19 je uvedena distribuce velikosti částic popisovaných pigmentů. Je z ní patrné, že střední velikost částic  $d_{0,5}$  s růstem teploty výpalu také roste, ale pouze do teploty 800 °C, při které dosáhne nejvyšší hodnoty, a poté klesá u následujících dvou vzorků. Hodnota  $d_{0,5}$  je sice v porovnání s pigmenty připravenými klasickou keramickou metodou větší, nicméně hodnoty span vypovídající o monodisperzitě vzorků jsou až na výjimku u první teploty výpalu 700 °C mnohem nižší.

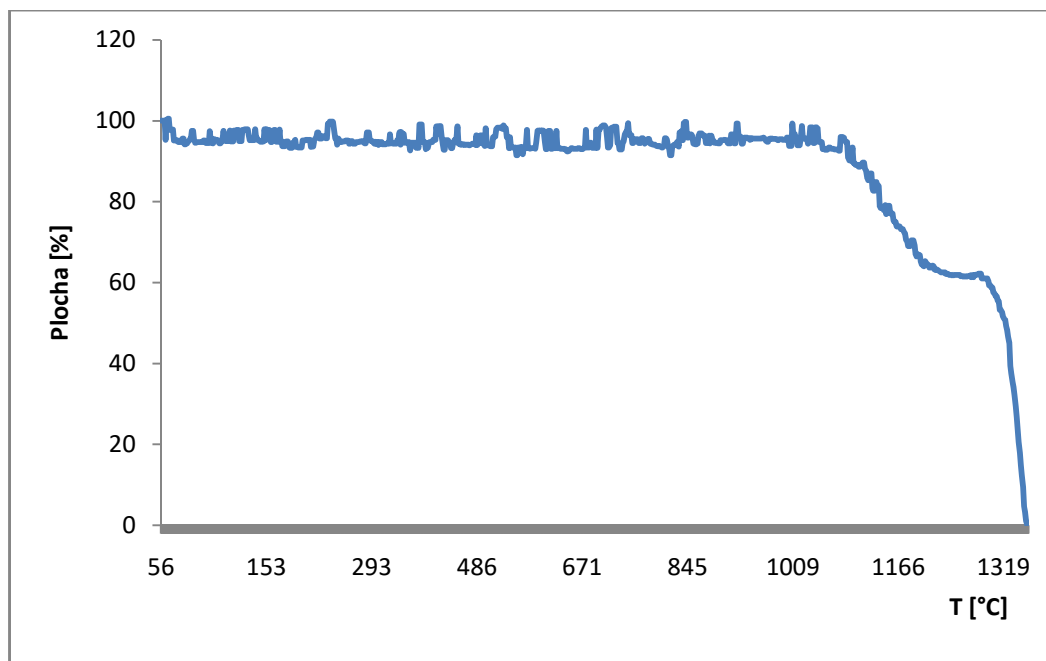
Pro měření fázového složení a termické stability byl zvolen vzorek, který se jevil jako nejvíce barevně zajímavý. Pro tyto účely byl vybrán pigment vypálený při 750 °C. Ten byl posouzen objektivně podle hodnot barevných souřadnic. A to zejména po aplikaci do keramické glazury, kde poskytuje barevně zajímavý žlutý pigment, který vykazuje nejvyšší

hodnotu žlutého příspěvku  $b^*$ , nejvyšší sytost a zároveň také poměrně nízkou hodnotu jasů, tedy je jeden z tmavších vzorků.

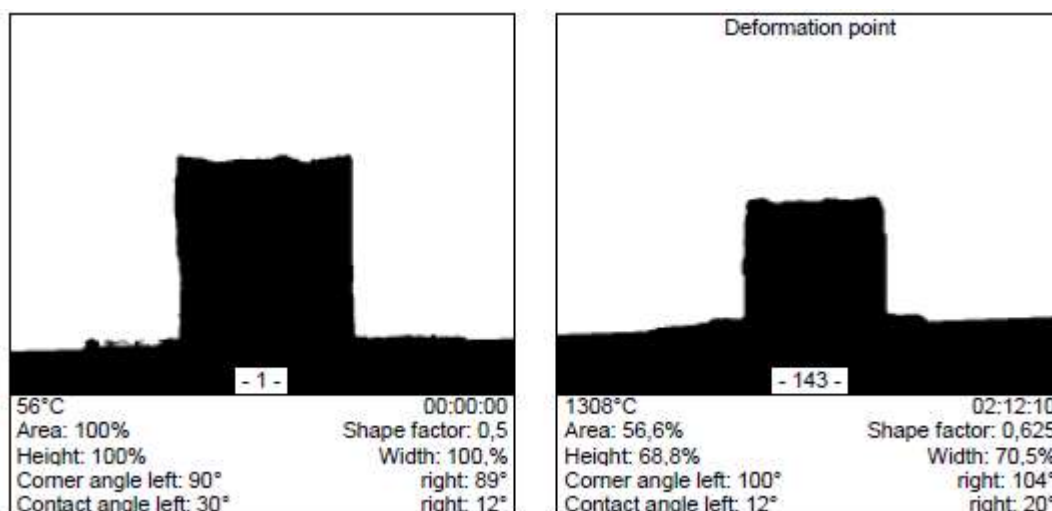
Po proměření difrakční rentgenovou analýzou bylo zjištěno, že tento vzorek obsahuje dvě fáze, jak je uvedeno v difraktogramu z měření v příloze (obrázek 56). První nejvíce zastoupenou fází je  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (modrá linie), který krystaluje v monoklinické soustavě s prostorovou grupou symetrie  $P21/c$  (14). Druhou přítomnou fází je stejně jako v předchozí kapitole u vzorku připraveného suspenzním mísením surovin z  $\text{TiO}_2$  sloučenina  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (růžová linie), která se vyskytuje v tetragonální soustavě a má prostorovou grupu symetrie  $I4/mmm$  (139). Je tedy zřejmé, že změna výchozí látky sice vedla k redukci fází, nicméně ani tak nebylo dosaženo požadovaného jednofázového složení  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ .

Jako poslední bylo provedeno měření termické stability pigmentu, který byl vypálen při  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Jeho zároveň mikroskopická křivka je uvedena na obrázku 28. Z ní je patrné, že začátek křivky je velice rozkmitaný, což může vypovídat o možném neúplném zreagování vzorku. Nicméně i tak byla z mikroskopické křivky odečtena teplota smršťování, která má hodnotu  $1092\text{ }^\circ\text{C}$ . Dále byla programem vyhodnocena teplota slinování, kdy dojde k zaoblení rohů tablety, která činí  $1308\text{ }^\circ\text{C}$  a je také uvedena na obrázku 29. Při této teplotě došlo u tablety vzorku k poklesu plochy na  $56,6\%$ . Stejně tak klesla i výška tablety na  $68,8\%$  a šířka na  $70,5\%$ .

V porovnání s pigmentem připraveným také suspenzním mísením surovin ovšem z výchozí sloučeniny  $\text{TiO}_2$  je tento vzorek mnohem stabilnější, protože k prvnímu zmenšení tablety dochází až při teplotě  $1092\text{ }^\circ\text{C}$ , zatímco u předchozí již při  $689\text{ }^\circ\text{C}$ . Stejně tak je nepatrně stabilnější i oproti pigmentům připraveným klasickou keramickou metodou. I u nich byla teplota smršťování vyhodnocená nižší. Jedinou výjimku tvoří vzorek připravený klasickou keramickou metodou z výchozí sloučeniny  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , který vykazuje vyšší termickou stabilitu s teplotou smršťování  $1113\text{ }^\circ\text{C}$ .



Obrázek 28: Mikroskopická křivka pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených suspenzním mísením surovin ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ ) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Obrázek 29: Tableta vzorku  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravená suspenzním mísením surovin ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ ) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  před analýzou žárovým mikroskopem (vlevo) a při teplotě slinování (vpravo)

## 5. ZÁVĚR

V této práci byly připravovány směsné oxidické pigmenty na bázi pyrochlorových sloučenin o obecném vzorci  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ , kde  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75$  a  $2,0$ . Tyto pigmenty byly vypalovány po dobu 2 hodin při různých teplotách, a to  $800, 850, 900, 950$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Po vypálení a zpracování byly všechny tyto vzorky aplikovány jak do organického pojivového systému v plném tónu, tak do keramické glazury a zjišťovány jejich barevné vlastnosti. Jako nejvhodnější glazura pro daný typ pigmentů byla vyhodnocena olovnatá glazura G 07016 s obsahem  $\text{PbO}$   $52,6\%$ .

V první sérii pokusů byly připraveny pigmenty klasickou keramickou metodou, kde jednou z výchozích sloučenin byl  $\text{TiO}_2$  (anatas). V rámci této přípravy byly ověřovány barevné vlastnosti vzorků v závislosti na měnícím se složení pigmentů a rostoucí teplotě výpalu. Po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury pigmenty poskytovaly odstíny od žluté po žlutě-oranžovou. Pouze složení  $x = 2,0$  vykazovalo po aplikaci do organického pojiva odstín spíše bílý. Obecně bylo vyzorováno, že hodnoty souřadnic  $a^*$  a  $b^*$  u obou aplikací, které byly zaznamenány v  $a^*b^*$  diagramech, se s rostoucí teplotou výpalu zvyšují. Nicméně rozdíl byl u organického pojiva a keramické glazury v hodnotách souřadnice  $a^*$ , která se u pojiva pohybovala hlavně v kladných hodnotách, tedy příspěvku červeného odstínu, avšak u keramické glazury to byly hlavně příspěvky zeleného odstínu.

Pro všechna složení i teploty byla měřena velikost částic, kde střední velikost částic vycházela ve výše popsaných optimálních hodnotách v rozmezí  $0,1 - 10\text{ }\mu\text{m}$ . Byl vyzorován trend rostoucí velikosti částic s teplotou výpalu, nicméně klesajících hodnot se zvyšujícím se obsahem  $\text{Ti}$  v pigmentu.

Jako barevně nejzajímavější pigment byl z těchto vybrán ten o složení  $x = 1,75$ , tedy  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ , a teplotě výpalu  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Jeho barevné vlastnosti totiž v obou aplikacích vykazovaly jedny z nejvyšších příspěvků žlutých a červených odstínů a byly umocňovány vyšší teplotou výpalu. Zároveň jas byl u tohoto vzorku téměř pro všechny teploty výpalu nejnižší, tedy byl tento pigment nejtmavší, a sytost byla naopak v porovnání s ostatními vzorky vyšší.

Právě pro tento nejlepší vzorek bylo prověřováno také fázové složení pro všechny teploty kalcinace. U každé z teplot výpalu bylo detekováno stejné složení, jímž byly sloučeniny  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a  $\text{CeO}_2$ . Jak bylo popsáno výše, výskyt fáze  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  není při přípravě

pyrochlorových sloučenin neobvyklý, protože je více termodynamicky stabilní. Nicméně výskyt pyrochlorové struktury nebyl vyloučen díky přítomnosti  $\text{CeO}_2$ , který má kubicky plošně centrovanou mřížku s prostorovou grupou symetrie  $\text{Fm-3m}$ , která bývá spojována se vznikem pyrochlorových sloučenin.

Pro porovnání byla také pro stejné složení a stejnou metodu přípravy provedena syntéza pigmentů kalcinovaných při teplotě  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  avšak s delší dobou výpalu, a to 4, 6, 8, 10 a 12 hodin. Prodloužení doby výpalu vedlo k získání odstínů s vyšším příspěvkem žlutého i červeného tónu u obou aplikací. Nicméně nebylo dosaženo změny fázového složení, u kterého byly zjištěny opět fáze  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a  $\text{CeO}_2$ .

Klasická keramická metoda byla použita rovněž pro přípravu stejného pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$ , avšak s obměnou výchozí suroviny  $\text{TiO}_2$  za  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Vzorčky byly vypáleny opět po dobu 2 hodin v rozmezí teplot  $800$  až  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Při aplikaci do organického pojiva byla získána rostoucí závislost barevných souřadnic na teplotě výpalu, ale nebylo dosaženo vyšších příspěvků ani  $a^*$ , ani  $b^*$  v porovnání s pigmentem připraveným z  $\text{TiO}_2$ . Zato aplikace do keramické glazury vykazala vyšší hodnoty žlutého příspěvku. Fázové složení u těchto vzorků bylo odlišné. Dvoufázový systém byl připraven u teploty výpalu  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , kde jednou fází byl  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  a druhou  $\text{CeO}_2$ . Nicméně zvýšení teploty již vedlo ke vzniku třífázového systému, opět s fází  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  a  $\text{CeO}_2$ , ale také  $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{1,75}\text{Ce}_{0,25})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Dále byla využita metoda suspenzního mísení surovin. V prvním případě byl opět jako jedna z výchozích surovin použit  $\text{TiO}_2$  a teploty výpalu se pohybovaly v rozmezí  $700$  až  $900\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin. Výsledné odstíny barev po aplikaci do organického pojiva poskytovaly odstíny spíše béžové, avšak v keramické glazuře barevné souřadnice dosahovaly poměrně vysokých hodnot  $b^*$  a relativně velký rozptyl hodnot  $a^*$ . Z této skupiny pigmentů byl na základě barevných souřadnic jako nejzajímavější vybrán vzorek vypálený při  $850\text{ }^\circ\text{C}$  a pro něj bylo zjišťováno fázové složení. Jednalo se o čtyřfázový produkt, kde hlavní zastoupení měla sloučenina  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , dále  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

Poslední skupinu pigmentů tvořily takové, které byly připraveny rovněž suspenzním mísením surovin, nicméně z výchozí sloučeniny  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a při teplotách výpalu  $700$ ,  $750$ ,  $800$ ,  $850$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin. Opět tyto vzorky v organickém pojivu v porovnání s ostatními vzorky neposkytují odstíny žluté, ale jak je patrné v příloženém vzorníku, jeví se spíše do béžových odstínů. V keramické glazuře však vykazují relativně vysoké hodnoty  $b^*$  a vzorek vypálený při  $700\text{ }^\circ\text{C}$  i jeden z nejvyšších příspěvků červeného odstínu. Pro prověření

fázového složení byl vybrán vzorek vypálený při 750 °C, který se ze zjištěných barevných souřadnic jevil jako nejzajímavější. U tohoto pigmentu byly zjištěny dvě fáze, a to  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , který byl nalezen i u pigmentu připraveného metodou SMS z  $\text{TiO}_2$ .

Z proměřených velikostí částic jednotlivých vzorků bylo zjištěno, že u většiny metod přípravy velikost částic s rostoucí teplotou výpalu roste. Obecně se hodnoty střední velikosti částic pohybovaly v rozmezí od cca 1  $\mu\text{m}$  po zhruba 10  $\mu\text{m}$ , což dokazuje, že vzorky vykazují vhodnou velikost pro další aplikace do nátěrových hmot či keramické glazury.

Vybrané vzorky o obecném vzorci  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  byly proměřovány na žárovém mikroskopu pro zjištění termické stability. Vůbec termicky nejstabilnější byl vzorek z klasické keramické metody s výchozí sloučeninou  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a teplotou výpalu 1000 °C, jehož smršťovací teplota nastala až při 1113 °C. Naopak nejméně stabilní byl vzorek ze SMS a výchozí sloučeniny  $\text{TiO}_2$ . Jeho teplota smršťování nastala již při 689 °C. Ostatní zkoumané vzorky, tedy připravené klasickou keramickou metodou z  $\text{TiO}_2$  a SMS z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vykazovaly také poměrně vysokou termickou stabilitu, která převyšovala hodnotu 1000 °C.

Z výše popsaných hodnocení se jeví jako barevně nejzajímavější vzorek připravený klasickou keramickou metodou z  $\text{TiO}_2$  a vypálený při 1000 °C. Poskytuje totiž barevně zajímavé odstíny jak v organickém pojivovém systému, tak v keramické glazuře. Podařilo se u něj připravit dvoufázový systém a navíc se jedná o termicky stabilní pigment až do teploty 1081 °C.

Na základě získaných výsledků tedy vyplývá, že se nepodařilo v uvedeném složení připravit pyrochlorovou sloučeninu. Nicméně nejlepší vyhodnocený vzorek obsahoval  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , který je barevně zajímavý jak pro aplikaci do organického pojivového systému, tak keramické glazury. Výsledky uvedené v této práci svědčí o možnostech přípravy žlutých až žlutě-oranžových pigmentů, které jsou vhodné pro obě výše uvedené aplikace, jsou termicky stabilní a splňují požadavek na ekologicky přijatelný a zdravotně bezzávadný pigment.

## 6 POUŽITÁ LITERATURA

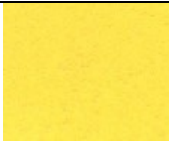




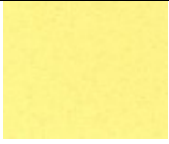






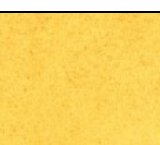
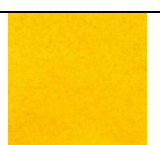
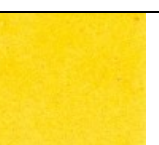
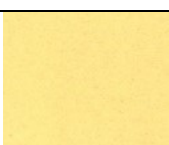

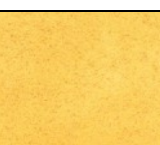
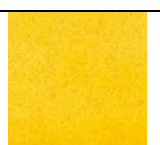
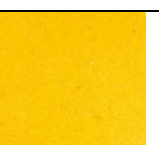
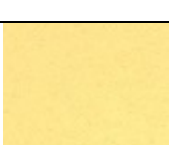

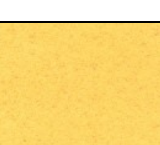
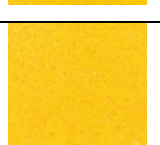
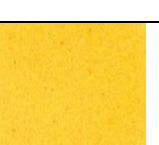
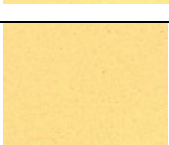
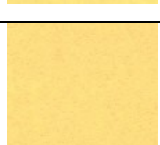
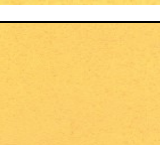
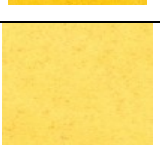
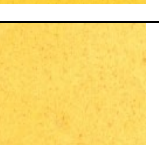
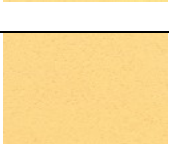
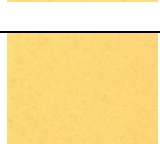
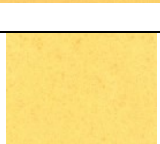
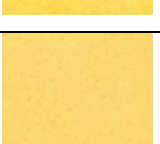
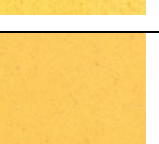
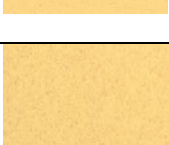
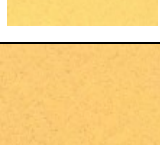
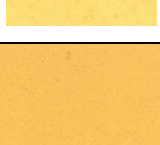
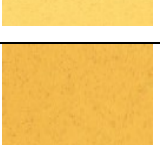
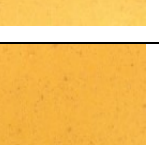
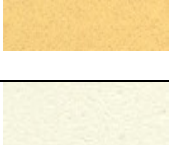
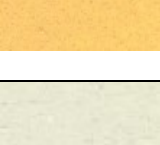
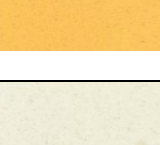
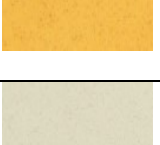
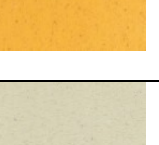
1. ŠULCOVÁ P., DOHNALOVÁ Ž.. *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-947-0.
2. TĚŠITELOVÁ K., ŠULCOVÁ P.. Synthesis and study of  $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  as inorganic pigment. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2016, vol. 125, s. 1047 – 1052 [cit. 2018-05-05]. DOI: 10.1007/s10973-016-5322-0.
3. *Surface Coatings Vol I-Raw Materials and Their Usage*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1983. ISBN 9789401169400.
4. TROJAN, M.. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. Učební texty vysokých škol.
5. VISWANATH N. Ceramic pigments. *Ceramic Industry* [online]. 2010, 160(3), s. 23 – 25 [cit. 2018-05-02]. ISSN: 0009-0220.
6. ED. BY GUNTER BUXBAUM . *Industrial inorganic pigments*. 3., completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. ISBN 9783527303632.
7. BARNETT J. R., MILLER S., PEARCE E. Colour and art: A brief history of pigments. *Optics & LaserTechnology* [online]. 2006, vol. 38, s. 445 – 453 [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.1016/j.optlastec.2005.06.005.
8. CHIARANTINI L., GALLO F., RIMONDI V. a kol. Early renaissance production recipes for Naples yellow pigment: a mineralogical and lead isotope study of Italian majolica from Montelupo (Florence). *Archeometry* [online]. 2015, vol. 57, iss. 5, s. 879 – 896 [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.1111/arcm.12146.
9. KAUFMANNOVÁ, M.. *Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Zn-Ce*. Pardubice, 2016. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
10. SMITH, Hugh M. *High performance pigments*. Weinheim: Wiley-VCH, c2002. ISBN 3527302042.
11. HABLOVIČOVÁ B., ŠULCOVÁ P.. Příprava  $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  za použití mineralizátorů. In *Anorganické nekovové materiály: XXI. ročník odborného semináře doktorandů, Praha 10.-11.února 2016* [online]. Praha: VŠCHT, 2016 [cit 2018-05-02].
12. GALATI R.. *Synthesis, Structure and Properties of Heavy Metal Pyrochlore Oxides*. Southampton, 2010. PhD thesis. University of Southampton, Faculty of Engineering, Science and Mathematics.

13. KRASNOV A. G., SHEIN I. R., a kol. Bismuth titanate pyrochlores doped by alkaline earth elements: First-principles calculations and experimental study. *Solid State Ionics* [online]. 2018, vol. 317, s. 183 – 189 [cit. 2018-05-04]. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.01.022.
14. HECTOR A. L., WIGGIN S. B.. Synthesis and structural study of stoichiometric  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlore. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2004, vol. 177, s. 139 – 145 [cit. 2018-05-04]. DOI: 10.1016/S0022-4596(03)00378-5.
15. HOŘEJŠÍ, J.. *Syntéza sloučenin typu  $\text{Ln}_2\text{Ce}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$* . Pardubice, 2011. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
16. STRÁNSKÁ, L.. *Syntéza a studium oxidických sloučenin lanthanoidů*. Pardubice, 2009. Disertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
17. TING J., KENNEDY B. J., WITHERS R. L., AVDEEV M. Synthesis and structural studies of lanthanide substituted bismuth-titanium pyrochlores. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2009, vol. 182, iss. 4, s. 836 – 840 [cit. 2018-04-22]. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.12.030.
18. ZHOU Q., BLANCHARD P. E. R., KENNEDY B. J. a kol.. Diffraction and spectroscopic study of pyrochlores  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$ . *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2014, vol. 589, s. 425 – 430 [cit. 2018-05-05]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.226.
19. PIIR I. V., SEKUSHIN N. A., GRASS V. E. a kol. Bismuth manganese titanate: Crystal structure and properties. *Solid State Ionics* [online]. 2012, vol. 225, s. 464 – 470 [cit. 2018-04-22]. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.02.051.
20. READING J., GORDEEV S., WELLER M. T.. The synthesis, structure and properties of  $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ . *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2002, vol. 12, s. 646 – 650 [cit. 2018-05-05]. DOI: 10.1039/b109715f.
21. LAU G. C., MUEGGE B. D., McQUEEN T. M. a kol.. Stuffed rare earth pyrochlore solid solutions. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2006, vol. 179, s. 3126 – 3135 [cit. 2018-05-05]. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.06.007.
22. KRASNOV A. G., PISKAIKINA M. M., PIIR I. V.. Synthesis and properties of Sc- and Mg- doped bismuth titanates with the pyrochlore structure. *Russian Journal of General Chemistry* [online]. 2016, vol. 87, iss. 2, s. 205 – 2012 [cit. 2018-05-05]. DOI: 10.1134/S1070363216020018.
23. KRASNOV A. G., SHEIN I. R., PIIR I. V.. Experimental investigation and ab initio calculation of the properties of Sc-, In- doped bismuth titanates with the pyrochlore type structure. *Physics of the Solid State* [online]. 2017, vol. 59, iss. 3, s. 495 – 503 [cit. 2018-05-05]. DOI: 10.1134/S1063783417030192.

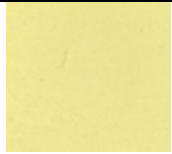
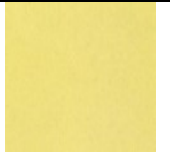
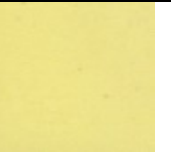
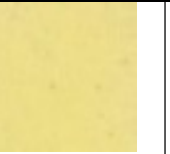
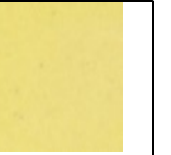


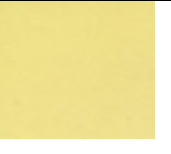
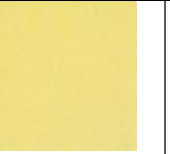
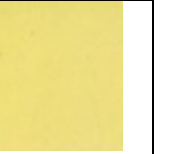
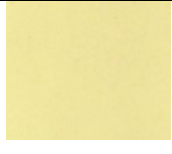
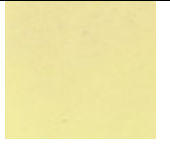



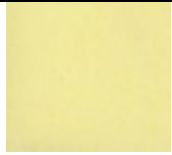
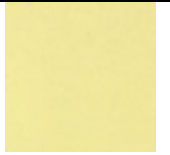
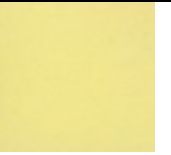
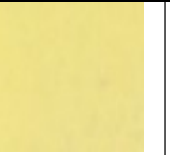

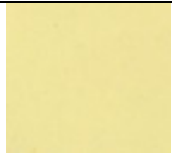
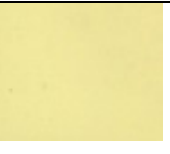
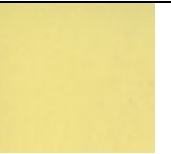


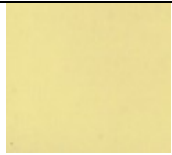


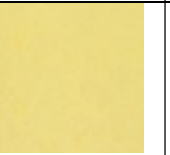

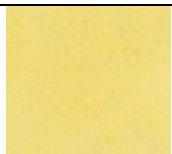
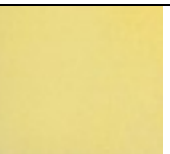
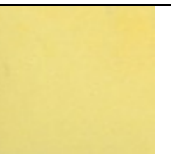
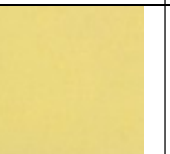
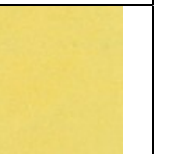
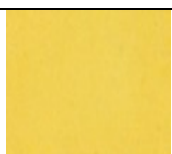
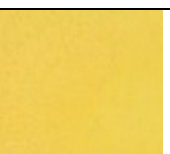
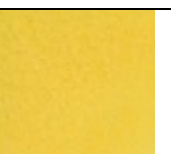
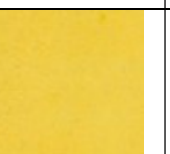
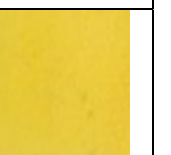
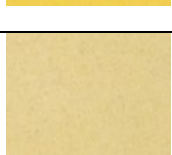
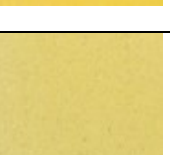
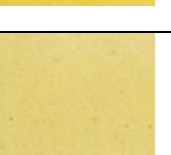
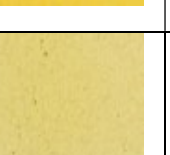



24. KAHLENBERG V., BÖHM H.. X-ray diffraction investigation of the defect pyrochlore  $\text{Bi}_{1,61}\text{Zn}_{0,18}\text{Ti}_{1,94}\text{V}_{0,06}\text{O}_{6,62}$ . *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 1995, vol. 223, s. 142 – 146 [cit. 2018-05-05]. DOI: 10.1016/0925-8388(94)01479-5.
25. SAHA D., MADRAS G., GURU ROW T. N.. Synthesis and structure of  $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ : a new compound exhibiting high solar photocatalytic activity. *Dalton Transactions* [online]. 2012, vol. 41, s. 9598 – 9600 [cit. 2018-05-05]. DOI: 10.1039/c2dt30789h.
26. PLAYFORD H. Y., MODESHIA D. R., BARNEY E. R. a kol.. Structural characterization and redox catalytic properties of cerium(IV) pyrochlore oxides. *Chemistry of Materials* [online]. 2011, vol. 23, s. 5464 – 5473 [cit. 2018-05-05]. DOI: 10.1021/cm202908s.
27. DAI H., ZHONG X., LI J. a kol.. Neodymium-cerium oxide as new thermal barrier coating material. *Surface & Coatings Technology* [online]. 2006, vol. 201, s. 2527 – 2533 [cit. 2018-05-06]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.016.
28. PAVLOV R. S., CASTELLÓ J. B. C., MARZÁ V. B., HOHEMBERGERGERGER J. M.. New red-shade ceramic pigments based on  $\text{Y}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{7-\delta}$  pyrochlore solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2002, vol. 85, iss. 5, s. 1197 – 1202 [cit. 2018-05-06]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00245.
29. ZHAO M., HAN A., YE M., WU T.. Preparation and characterization of  $\text{Fe}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  pigments with high near-infrared reflectance. *Solar Energy* [online]. 2013, vol. 97, s. 350 – 355 [cit. 2018-05-06]. DOI: 10.1016/j.solener.2013.08.007.
30. APPALACHIAN STATE UNIVERSITY. CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  model. [online]. 2018 [cit. 2018-05-08]. Dostupný z: [http://www.appstate.edu/~steelekm/classes/psy3215/ColorModels/cie\\_lab.html](http://www.appstate.edu/~steelekm/classes/psy3215/ColorModels/cie_lab.html).
31. ŠULCOVÁ P., BENEŠ L.. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
32. PIIR I. V., KOROLEVA M. S., RABKOV Y. I. a kol. Bismuth iron titanate pyrochlores: Thermostability, structure and properties. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2013, vol. 204, iss. 8, s. 245 – 250 [cit. 2018-04-22]. DOI: 10.1016/j.jssc.2013.05.031.

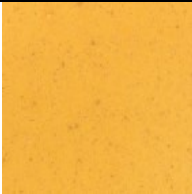

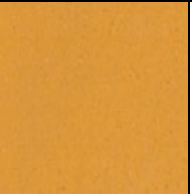

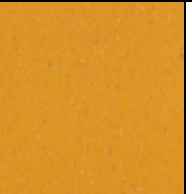

## 7 PŘÍLOHA - VZORNÍKY

	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C
<b>x = 0</b>					
<b>x = 0,25</b>					
<b>x = 0,5</b>					
<b>x = 0,75</b>					
<b>x = 1,0</b>					
<b>x = 1,25</b>					
<b>x = 1,5</b>					
<b>x = 1,75</b>					
<b>x = 2,0</b>					

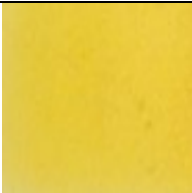



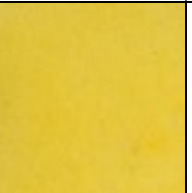

Obrázek 30: Vliv složení a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou po aplikaci do organického pojiva v plném tónu

	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C
x = 0					
x = 0,25					
x = 0,5					
x = 0,75					
x = 1,0					
x = 1,25					
x = 1,5					
x = 1,75					
x = 2,0					

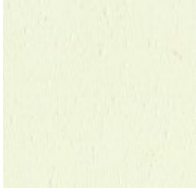
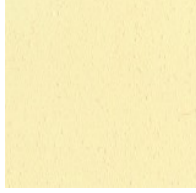
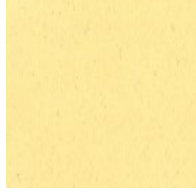
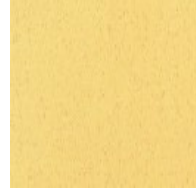
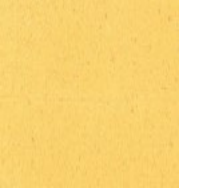
Obrázek 31: Vliv složení a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou po aplikaci do keramické glazury

2 h	4 h	6 h	8 h	10 h	12 h
					


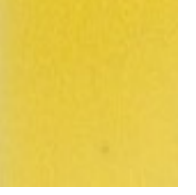


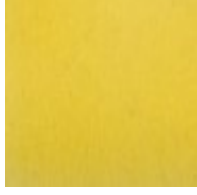
**Obrázek 32:** Vliv doby výpalu pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) na jejich barevnost po aplikaci do organického pojiva v plném tónu

2 h	4 h	6 h	8 h	10 h	12 h
					

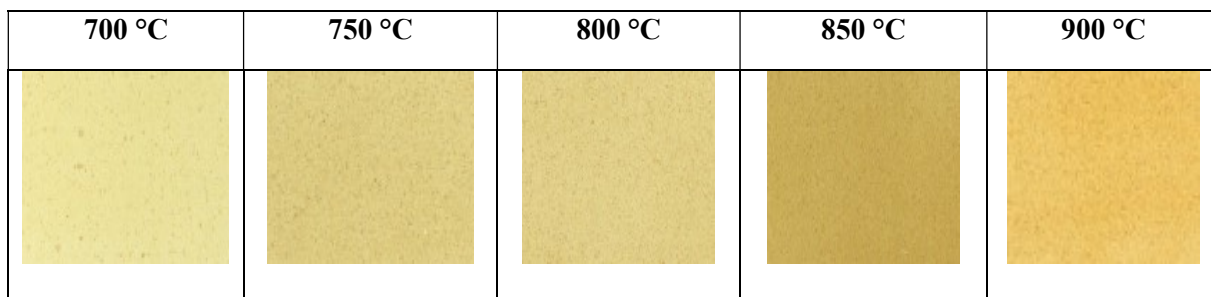
**Obrázek 33:** Vliv doby výpalu pigmentů  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) na jejich barevnost po aplikaci do keramické glazury

$800\text{ }^\circ\text{C}$	$850\text{ }^\circ\text{C}$	$900\text{ }^\circ\text{C}$	$950\text{ }^\circ\text{C}$	$1000\text{ }^\circ\text{C}$
				

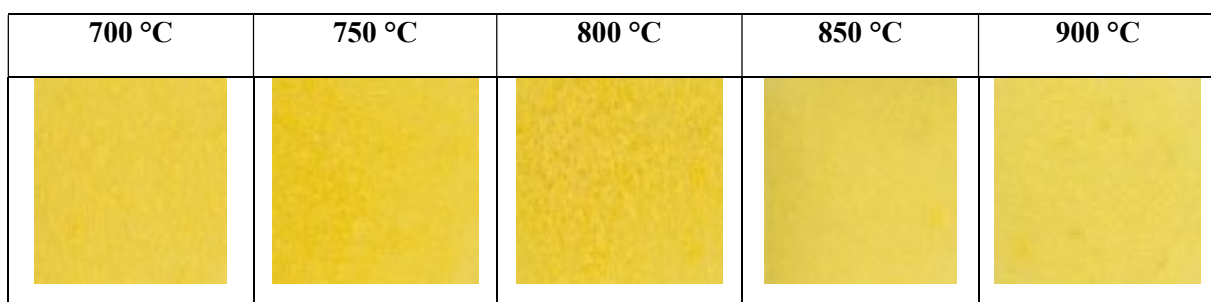
**Obrázek 34:** Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  po aplikaci do organického pojiva v plném tónu

$800\text{ }^\circ\text{C}$	$850\text{ }^\circ\text{C}$	$900\text{ }^\circ\text{C}$	$950\text{ }^\circ\text{C}$	$1000\text{ }^\circ\text{C}$
				

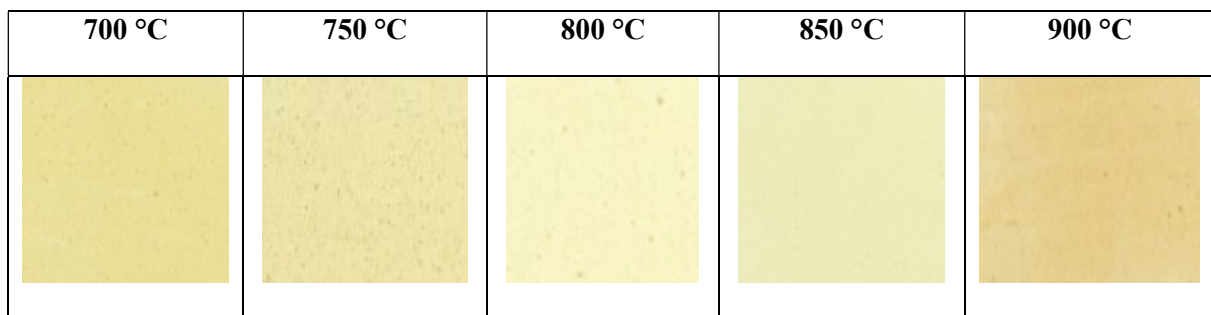
**Obrázek 35:** Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených klasickou keramickou metodou ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  po aplikaci do keramické glazury



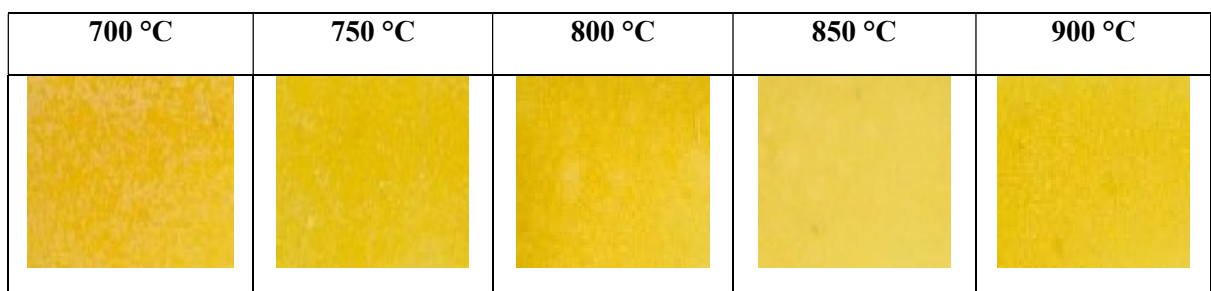
**Obrázek 36:** Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených suspenzním mísením surovin z  $\text{TiO}_2$  po aplikaci do organického pojiva v plném tónu



**Obrázek 37:** Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených suspenzním mísením surovin z  $\text{TiO}_2$  po aplikaci do keramické glazury

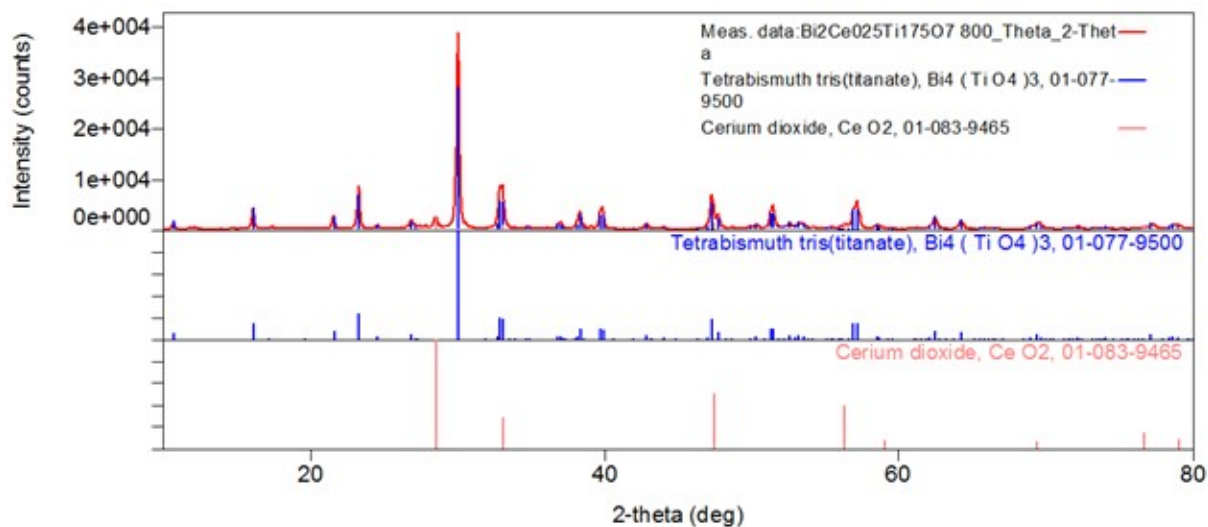


**Obrázek 38:** Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených suspenzním mísením surovin z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  po aplikaci do organického pojiva

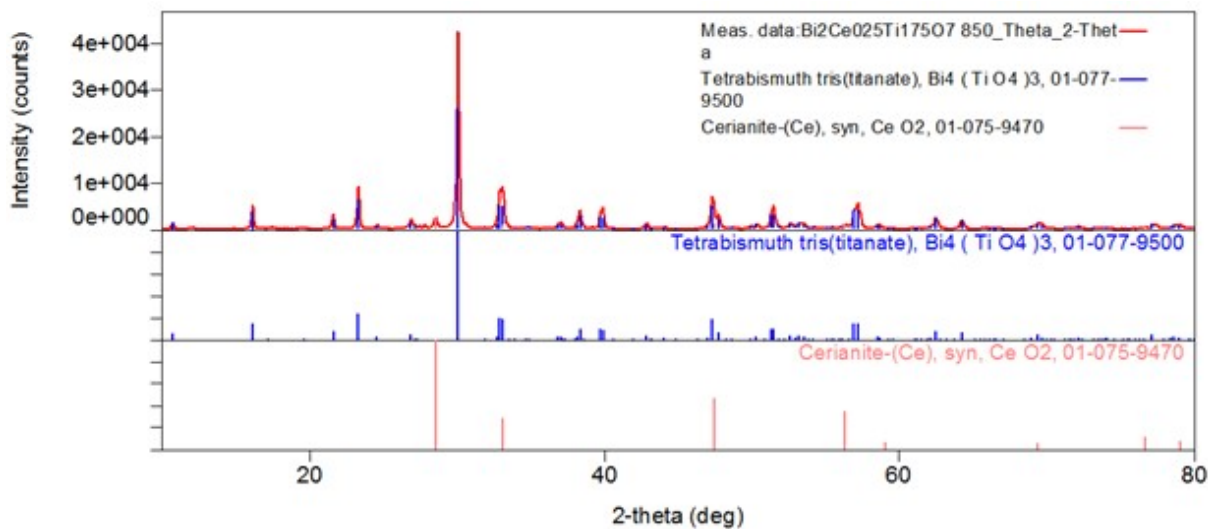


**Obrázek 39:** Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připravených suspenzním mísením surovin z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  po aplikaci do keramické glazury

## 8 PŘÍLOHA – DIFRAKTOGRAMY

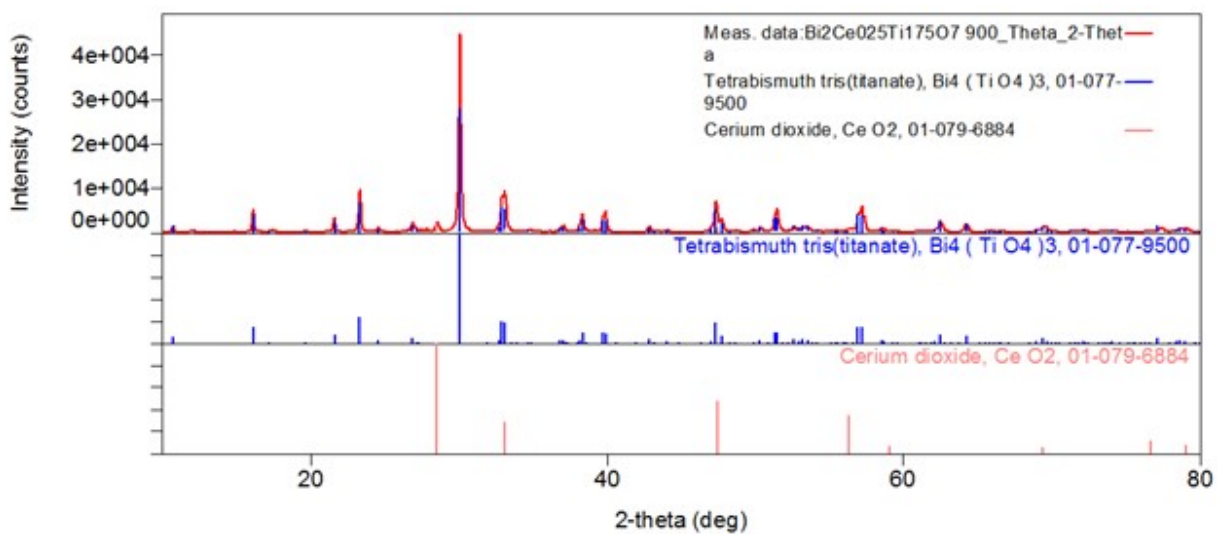


Obrázek 40: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (800 °C)

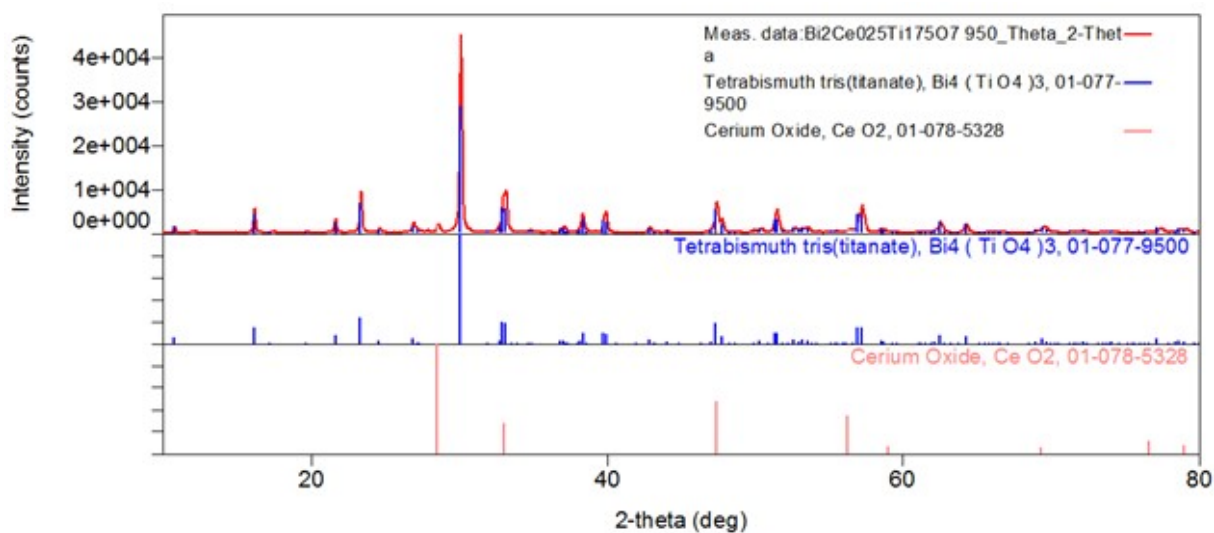


Obrázek 41: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (850 °C)

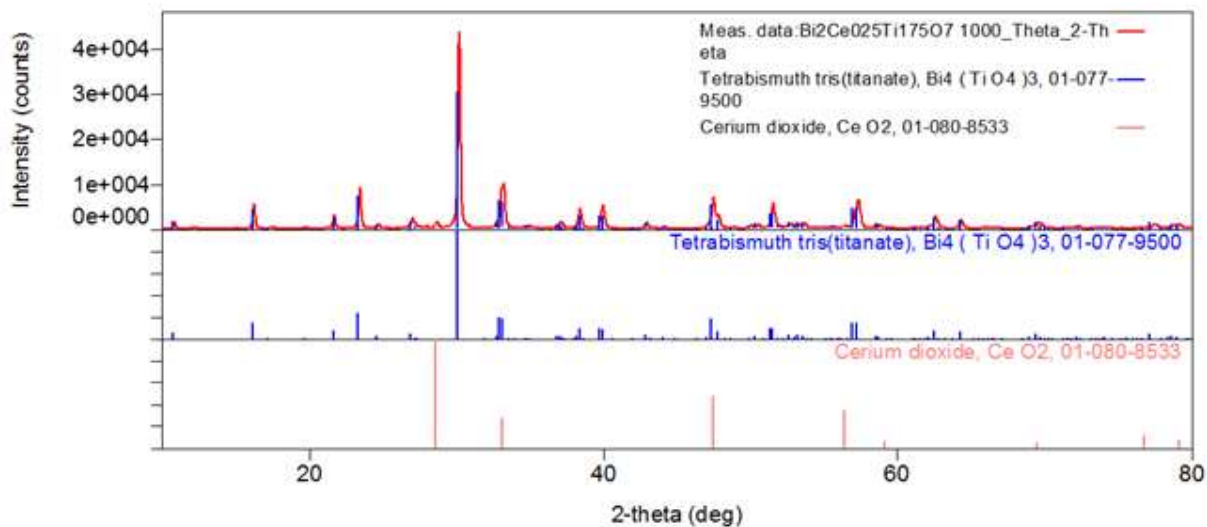




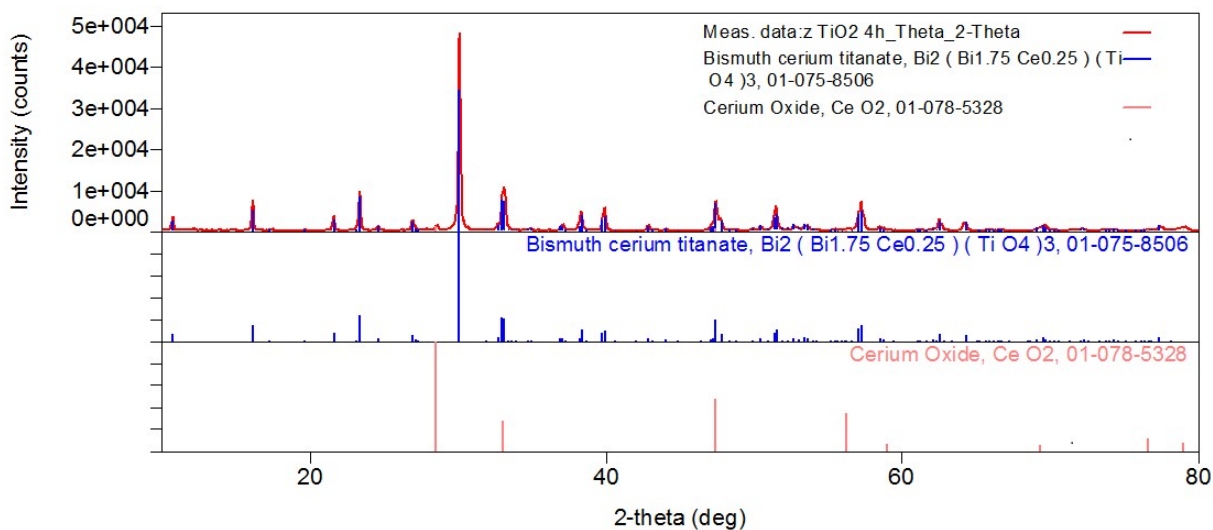
Obrázek 42: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (900 °C)



Obrázek 43: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (950 °C)

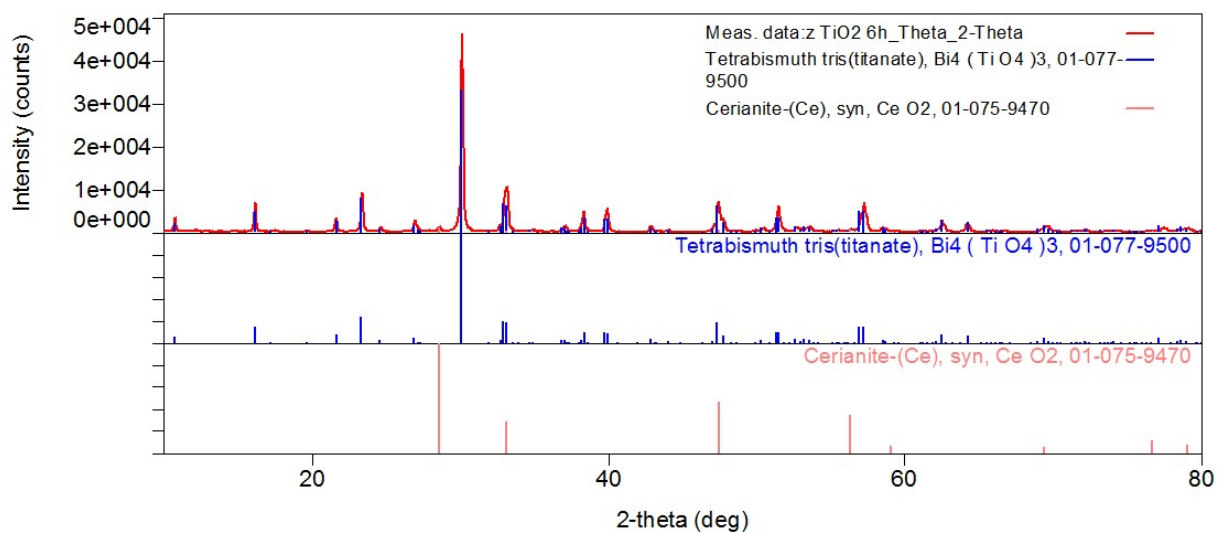


Obrázek 44: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (1000 °C)

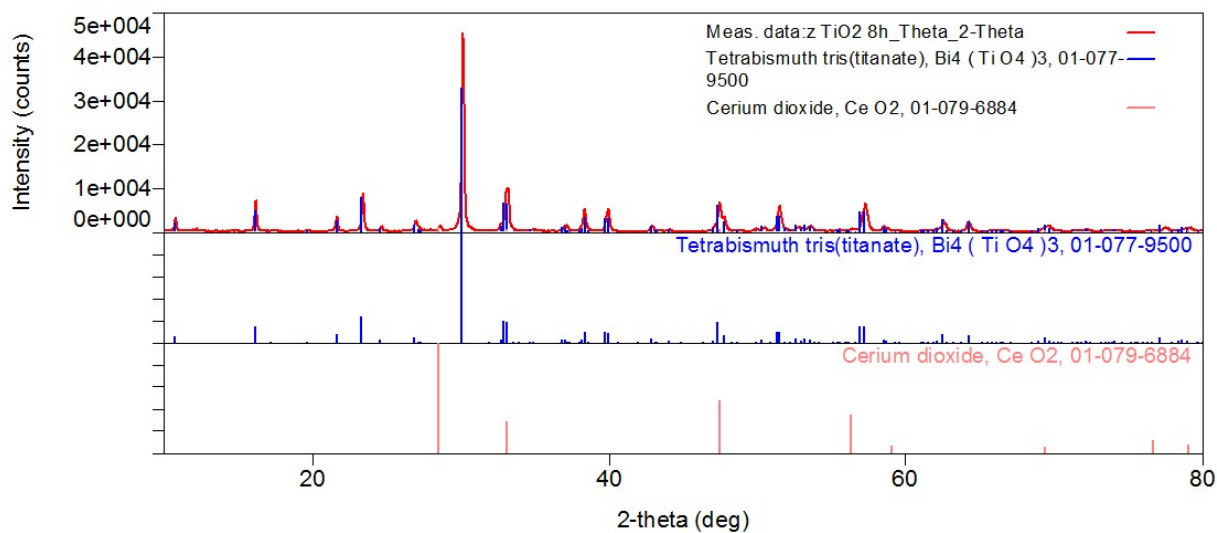


Obrázek 45: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (1000 °C) a vypáleného po dobu 4 hodin

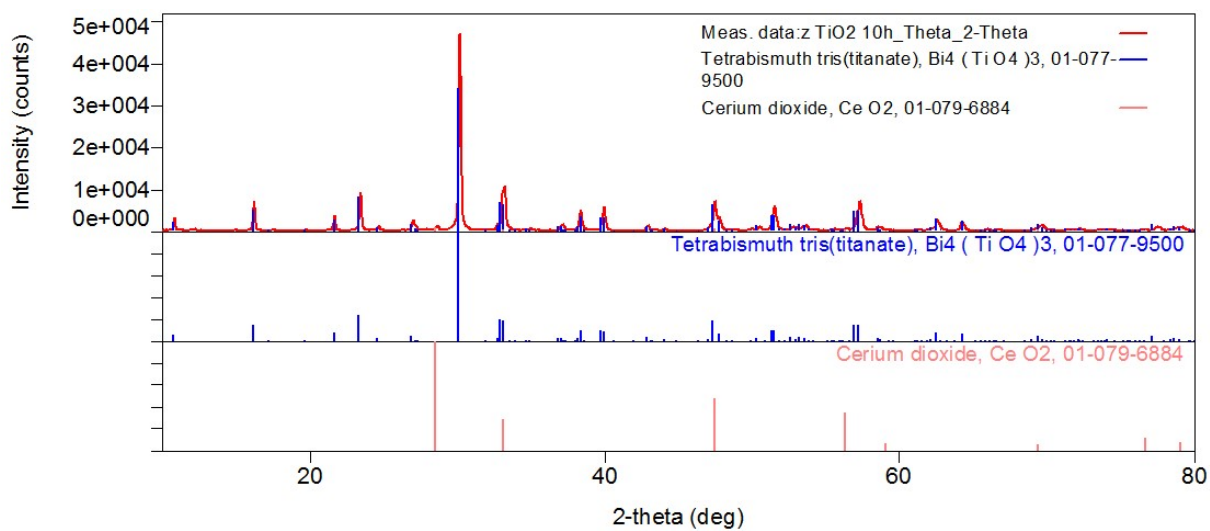




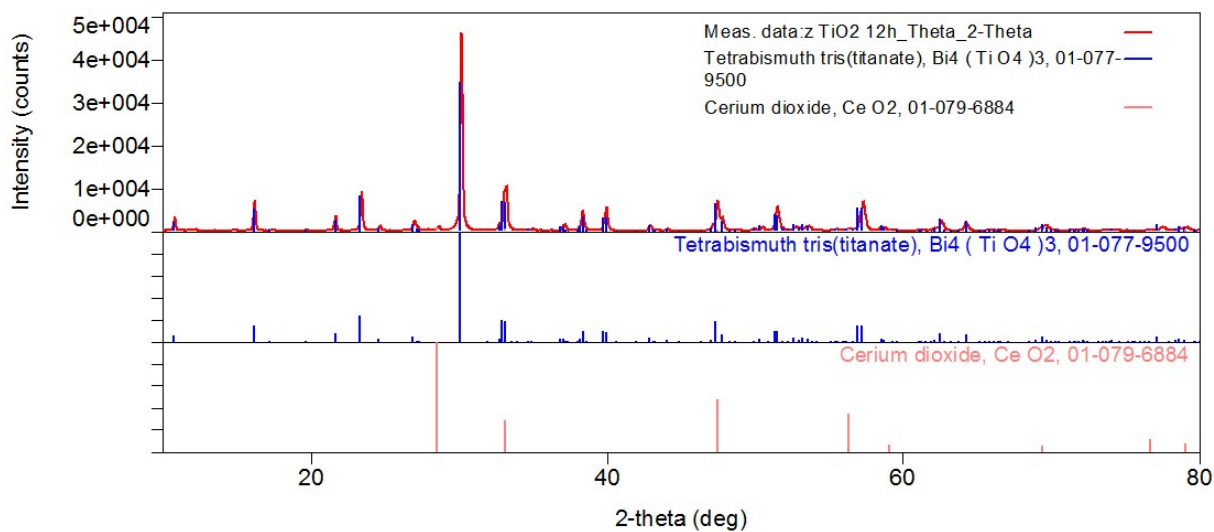
**Obrázek 46: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) a vypáleného po dobu 6 hodin**



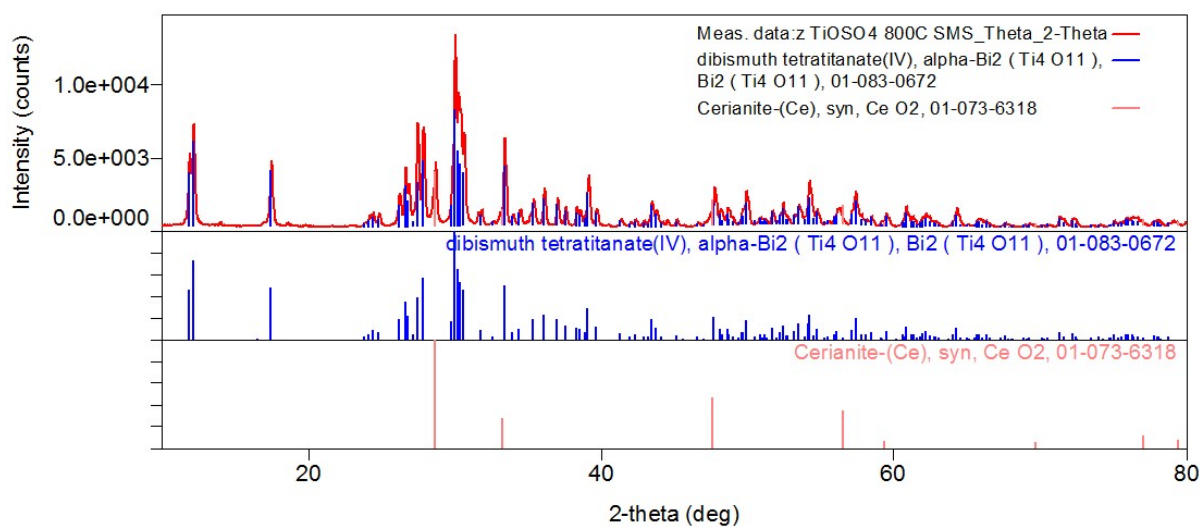
**Obrázek 47: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) a vypáleného po dobu 8 hodin**



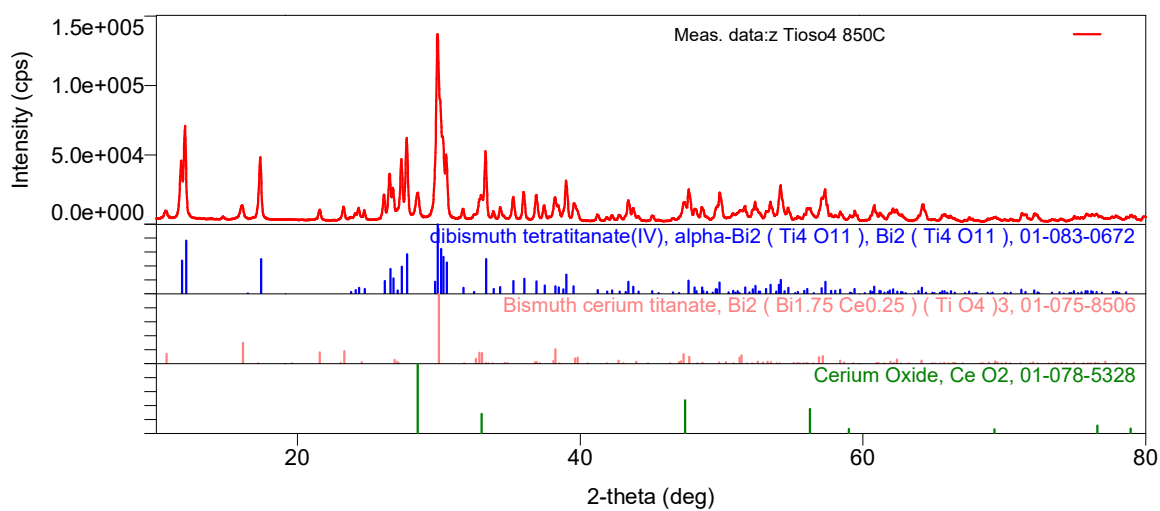
**Obrázek 48: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (1000 °C) a vypáleného po dobu 10 hodin**



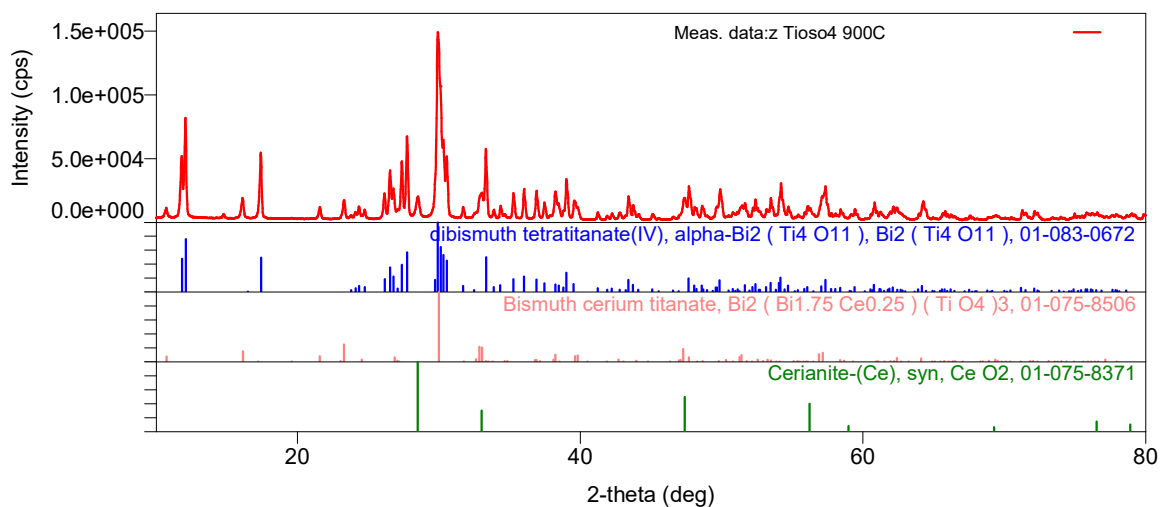
**Obrázek 49: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (1000 °C) a vypáleného po dobu 12 hodin**



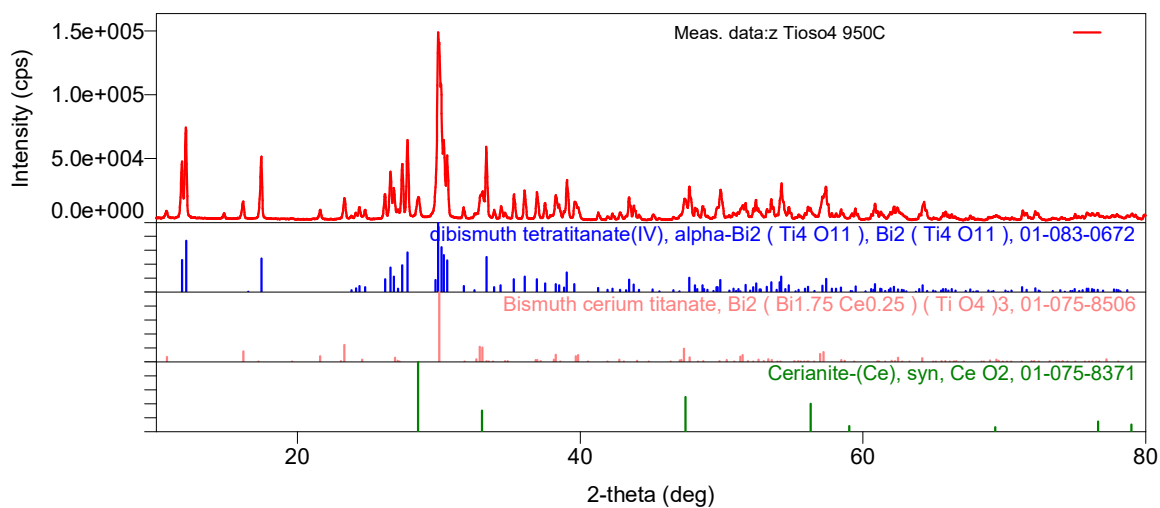
**Obrázek 50: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (800 °C) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**



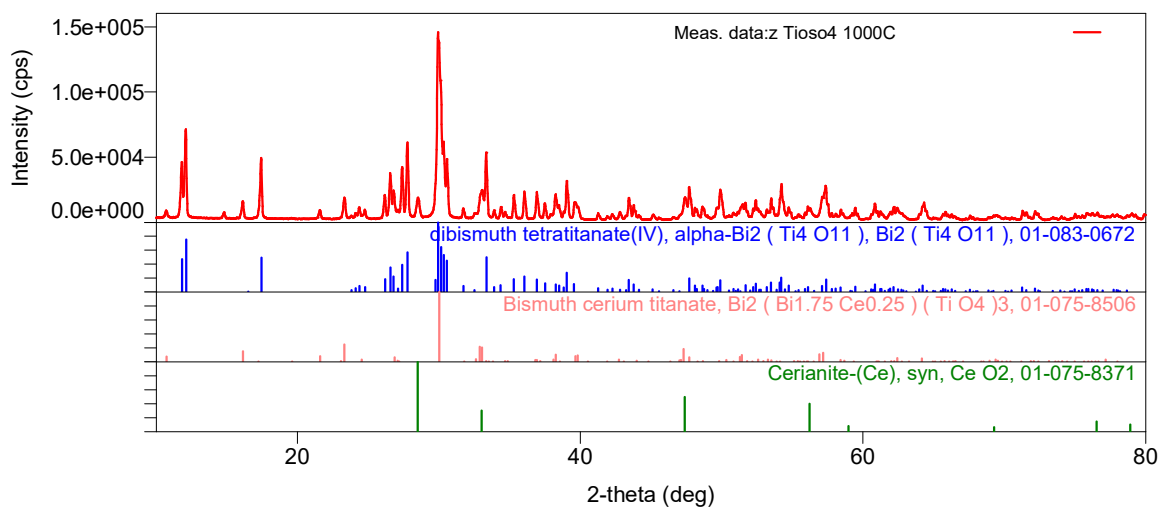
**Obrázek 51: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (850 °C) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**



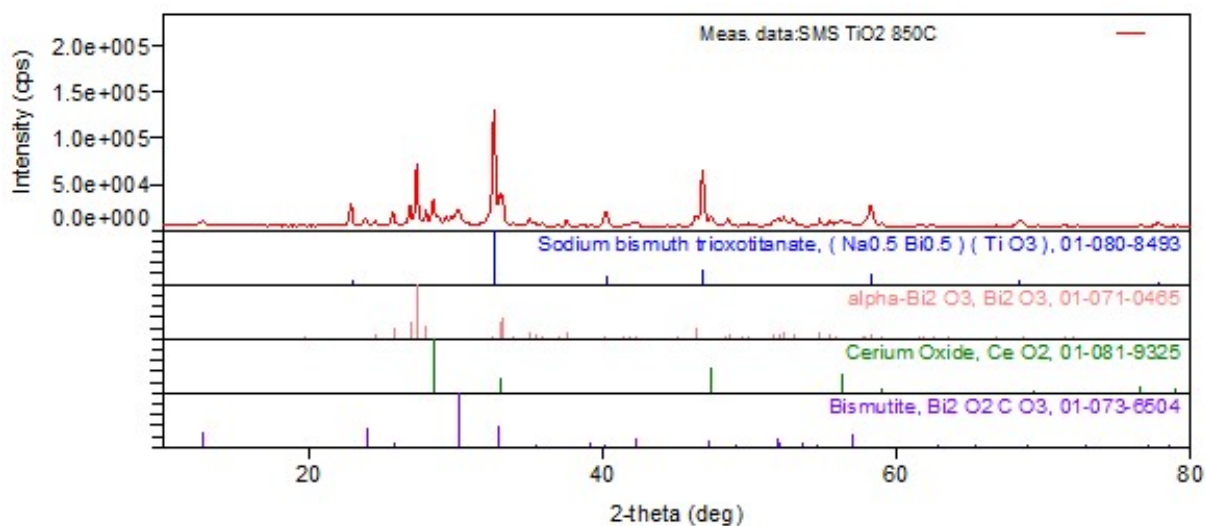
**Obrázek 52: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (900 °C) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**



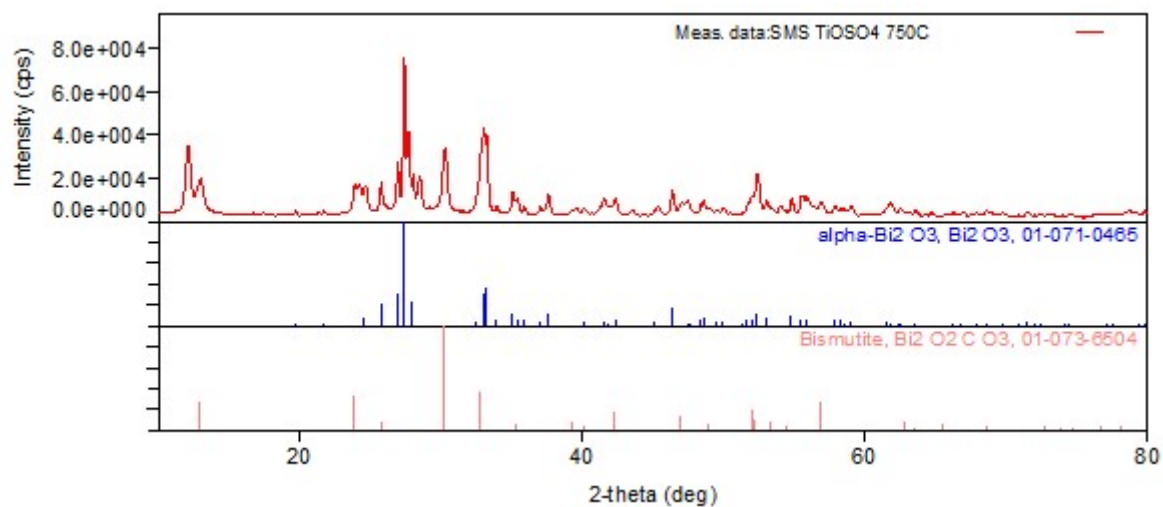
**Obrázek 53: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (950 °C) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**



**Obrázek 54: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného klasickou keramickou metodou (1000 °C) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**



**Obrázek 55: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného suspenzním mísením surovin (850 °C) z  $\text{TiO}_2$**



**Obrázek 56: Difraktogram pigmentu  $\text{Bi}_2\text{Ce}_{0,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_7$  připraveného suspenzním mísením surovin ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ ) z  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**