

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Červenohnědé pigmenty typu  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$

Bc. Jan Švorc

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2017/2018

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Švorc**  
Osobní číslo: **C16514**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Anorganická technologie**  
Název tématu: **Červenohnědé pigmenty typu  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$**   
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

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

Ověřte možnost přípravy perovskitových sloučenin typu  $\text{BiFeO}_3$ , ve kterých bude část iontů  $\text{Bi}^{3+}$  nahrazena ionty  $\text{Sr}^{2+}$  a  $\text{Ln}^{3+}$  a jejich potenciální využití jako anorganické pigmenty. Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly:

1. Vypracujte literární rešerši prací zaměřených na vlastnosti, syntézu a využití sloučenin odvozených od základní struktury  $\text{BiFeO}_3$ .
2. Na základě získaných poznatků navrhnete, ověřte a rozpracujte podmínky syntézy pigmentů  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ; kde  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Er}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Dy}$  a ověřte tak vliv přítomnosti lanthanoidů a jejich množství na změnu fázového složení a základních pigmentově-aplikačních vlastností.
3. Objektivně zhodnoťte kvalitu pigmentů a ověřte jejich aplikační možnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů a keramických glazur.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.**

Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce:

**19. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce:

**11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 19. února 2018

Prohlašuji:

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

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

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 11. 5. 2018

Bc. Jan Švorc

Mé poděkování patří Ing. Žanetě Dohnalové Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v celém průběhu zpracování diplomové práce věnovala.

Dále bych chtěl poděkovat své rodině a všem svým přátelům za podporu během celého mého studia na Univerzitě Pardubice.

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

**MS  
MT**  
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

# ANOTACE

Práce se zabývá přípravou pigmentů  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ; kde Ln = La, Er, Eu, Gd, Nd, Ho, Dy. Dále je v práci posuzován vliv rostoucího množství Gd a následně jsou v práci zaznamenány základní pigmentově-aplikační vlastnosti. Závěrem práce zhodnocuje kvalitu připravených pigmentů.

# KLÍČOVÁ SLOVA

Anorganické pigmenty, rozdělení pigmentů, červenohnědé pigmenty, vlastnosti, syntéza.

# TITLE

Red-brown pigments of the type  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ .

# ANNOTATION

The work deals with preparation of pigments  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ; where Ln = La, Er, Eu, Gd, Nd, Ho, Dy. In addition, the influence of the increasing amount of Gd is assessed in the work and consequently the basic pigment-application properties are recorded. In conclusion, the quality of prepared pigments is evaluated.

# KEYWORDS

Inorganic pigments, pigment division, red-brown pigments, properties, synthesis.

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

a\*... barevná souřadnice (červená-zelená)

b\*... barevná souřadnice (žlutá-modrá)

CIE... mezinárodní komise pro osvětlení (Commission International de l'Éclairage)

CPMA... Colour Pigments Manufacturers Association

d... mezirovinná vzdálenost

d<sub>10</sub>... 10 % ní percentil velikosti částic

d<sub>50</sub>... střední hodnota velikosti částic

d<sub>90</sub>... 90 % ní percentil velikosti částic

D65... normalizované denní bílé světlo

H°... míra barevného tónu v cylindrické soustavě

L\*... souřadnice jasu

L<sub>S</sub>\*... souřadnice jasu pro vzorek

L<sub>T</sub>\*... souřadnice jasu pro standard

Ln... lanthanoidy

n... celé číslo vyjadřující řád difrakce

NIR... blízká infračervená oblast (near-infrared region)

S... parametr sytosti

x,y,z... trichromatické souřadnice

X,Y,Z... trichromatické složky měřeného vzorku

X<sub>0</sub>,Y<sub>0</sub>,Z<sub>0</sub>... trichromatické složky normovaného světla

θ... Braggův difrakční úhel

λ... vlnová délka záření

ΔE\*<sub>CIE</sub>... celková barevná diference

## SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Tabulka 1: Rozdělení pigmentů do tříd dle struktury.....	14
Tabulka 2: Rozdělení pigmentů dle barevného odstínu.....	14
Tabulka 3: Komerčně dostupné hnědé pigmenty a jejich skupina využití dle CPMA.....	15
Tabulka 4: Přehled nejvýznamnějších metod měření velikosti částic.....	25
Tabulka 5: Seznam použitých základních surovin a jejich výrobce.....	27
Tabulka 6: Seznam použitých pojiv a jejich výrobce.....	27
Tabulka 7: Seznam použitých glazur a jejich výrobce.....	27
Tabulka 8: Seznam použitých zařízení a jejich výrobce.....	28
Tabulka 9: Fázové složení vzorků $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Ln_xFeO_3$ kalcinovaných při teplotě 900 °C.....	34
Tabulka 10: Fázové složení vzorků $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Ln_xFeO_3$ kalcinovaných při teplotě 1000 °C.....	35
Tabulka 11: Hodnoty velikosti částic vzorků $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Ln_xFeO_3$ (900 °C).....	36
Tabulka 12: Hodnoty velikosti částic vzorků $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Ln_xFeO_3$ (1000 °C).....	37
Tabulka 13: Hodnoty velikosti částic mletých vzorků $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Ln_xFeO_3$ (1000 °C).....	38
Tabulka 14: Barevné souřadnice vzorků $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Ln_xFeO_3$ (900 °C) aplikovaných do organického pojiva v plném tónu.....	40
Tabulka 15: Barevné souřadnice vzorků $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Ln_xFeO_3$ (900 °C) aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 s $TiO_2$ .....	41
Tabulka 16: Barevné souřadnice vzorků $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Ln_xFeO_3$ (1000 °C) aplikovaných do organického pojiva v plném tónu.....	42
Tabulka 17: Barevné souřadnice vzorků $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Ln_xFeO_3$ (1000 °C) aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 s $TiO_2$ .....	43
Tabulka 18: Barevné souřadnice mletých vzorků $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Ln_xFeO_3$ (1000 °C) aplikovaných do organického pojiva v plném tónu.....	44



Tabulka 19: Barevné souřadnice mletých vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ (1000 °C) aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 s $\text{TiO}_2$ .....	45
Tabulka 20: Tepelná stabilita vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$ .....	47
Tabulka 21: Barevné souřadnice vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ po aplikaci do keramické glazury G 070 91.....	48
Tabulka 22: Barevné souřadnice vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$ po aplikaci do keramické glazury G 070 91.....	49
Obrázek 1: Difraktogram vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (1000 °C).....	51
Obrázek 2: Difraktogram vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (1000 °C).....	51
Tabulka 23: Fázové složení vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (1000 °C).....	51
Tabulka 24: Hodnoty velikosti částic vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_x\text{Gd}_{0,8-x}\text{FeO}_3$ (1000 °C).....	52
Tabulka 25: Hodnoty barevných souřadnic vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (1000 °C) aplikovaných do organického pojiva v plném tónu.....	54
Tabulka 26: Hodnoty barevných souřadnic vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (1000 °C) aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 s $\text{TiO}_2$ .....	55
Tabulka 27: Tepelná stabilita vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (1000 °C).....	56
Tabulka 28: Barevné souřadnice vzorku $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ po aplikaci do keramické glazury G 070 91; různé koncentrace pigmentů v glazuře.....	57
Tabulka 29: Hodnoty barevných souřadnic vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ aplikovaného do keramické glazury G 070 91; 5 hm.% pigmentu v glazuře.....	58
Obrázek 3: Difraktogramy vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ (1000 °C) pro různé kalcinační režimy.....	59

# Obsah

1	ÚVOD .....	12
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	13
2.1	Anorganické pigmenty .....	13
2.2	Rozdělení anorganických pigmentů .....	13
2.2.1	Rozdělení hnědých pigmentů .....	15
2.3	Perovskitové materiály .....	15
2.3.1	Vlastnosti a použití perovskitových sloučenin .....	16
2.3.2	Sloučeniny typu $\text{BiFeO}_3$ .....	19
2.3.3	Anorganické pigmenty typu $\text{AFeO}_3$ .....	20
2.4	Rentgenová difrakční analýza .....	22
2.5	Barevnost .....	23
2.6	Velikost částic .....	24
2.6.1	Metody založené na ohybu a rozptylu světla .....	25
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	27
3.1	Použité chemikálie a zařízení .....	27
3.1.1	Použité chemikálie .....	27
3.1.2	Použitá zařízení .....	28
3.2	Syntéza pigmentů .....	28
3.3	Úprava velikosti částic .....	29
3.4	Měření rentgenové difrakční analýzy .....	29
3.5	Aplikace pigmentů do organického pojivového systému .....	29
3.6	Měření barevnosti pigmentů .....	30
3.7	Aplikace pigmentů do glazury .....	30
3.8	Měření velikosti pigmentových částic .....	30
3.9	Určení teplotní stability pigmentu .....	31
4	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	32
4.1	Vliv lanthanoidů na kvalitu pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ .....	33
4.1.1	Vliv teploty výpalu na fázovém složení pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ .....	33
4.1.2	Vliv teploty výpalu na velikosti částic pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ .....	35
4.1.3	Vliv teploty výpalu na barevnost pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ .....	38
4.1.4	Vliv velikosti částic na barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ .....	43
4.1.5	Tepelná stabilita pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ .....	45
4.1.6	Aplikace pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ do keramických glazur .....	47

4.2	Pigmentově-aplikační vlastnosti pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ .....	49
4.2.1	Vliv obsahu iontů $\text{Gd}^{3+}$ na fázové složení pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ .....	49
4.2.2	Vliv obsahu iontů $\text{Gd}^{3+}$ na velikost pigmentových částic $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ..	52
4.2.3	Vliv obsahu iontů $\text{Gd}^{3+}$ na barevnost pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ .....	53
4.2.4	Vliv obsahu iontů $\text{Gd}^{3+}$ na termickou stabilitu pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ...	55
4.2.5	Aplikace pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ do keramických glazur .....	56
4.3	Optimalizace podmínek syntézy pigmentu složení $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ .....	58
5	ZÁVĚR.....	60
6	POUŽITÁ LITERATURA.....	63
7	PŘÍLOHA.....	67
7.1	Difraktogramy vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$ .....	67
7.2	Žárově mikroskopické křivky vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ .....	70
7.3	Vzorník .....	76

# 1 ÚVOD

Jedním z hlavních bodů výzkumu, kterým se zabývá katedra anorganické technologie Univerzity Pardubice, je výzkum nových anorganických pigmentů. Jedná se zejména o pigmenty s vysokou chemickou a termickou stabilitou, které nacházejí uplatnění jako tzv. keramické pigmenty. Pigmenty zkoumané katedrou jsou také využívány ve stavebních hmotách, plastech, nátěrových hmotách a mají velmi hojně využití i v nejrůznějších druzích průmyslu. Díky legislativním změnám v posledních letech jsou stále větší nároky na složení anorganických pigmentů vzhledem k jejich ekologické bezproblémovosti. Klasické komerční pigmenty, které jsou kvůli svému toxickému složení omezovány, jsou postupně nahrazovány ekologicky přijatelnějšími, často s obsahem lanthanoidů. Nejběžnějšími červenými a červenohnědými anorganickými pigmenty jsou pigmenty na bázi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Jedná se o materiály, které jsou zcela vyhovující z hlediska ekologické přijatelnosti, avšak jejich aplikační možnosti jsou omezeny nižší termickou stabilitou.

Předložená diplomová práce proto zkoumá možnost přípravy červenohnědých pigmentů s vyšší termickou stabilitou, které jsou založené na perovskitové struktuře. Do základní perovskitové struktury  $\text{BiFeO}_3$  byly zabudovány ionty stroncia, a také vybraných lanthanoidů. Hlavním cílem práce bylo připravit nejvhodnější pigment, jak z hlediska termické stability, tak i dalších základních pigmentově-aplikačních vlastností jako jsou barevnost nebo velikost pigmentových částic. V neposlední řadě bylo také ověřeno fázové složení připravených pigmentů a byl tak sledován vliv syntézních podmínek a fázového složení na kvalitu pigmentů. Testování pigmentově-aplikačních podmínek zahrnuje též posouzení vhodnosti aplikace pigmentů do organického pojivového systému či do keramických glazur.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Anorganické pigmenty

Anorganické pigmenty jsou práškové látky, které po aplikaci do pojivového systému mají krycí, vybarvovací nebo jiné speciální vlastnosti. Pojivem nazýváme prostředí, do kterého se pigmenty aplikují. Tímto prostředím může být plast, stavební hmota, keramická glazura příp. nátěrová hmota. Na rozdíl od organických pigmentů se anorganické pigmenty v pojivech nerozpouští, ale pouze dispergují. Většina anorganických pigmentů se nerozpouští ani ve vodě.<sup>1</sup>

Základní rozdělení anorganických pigmentů vychází právě z krycích a vybarvovacích schopností pigmentů. Pigmenty se rozdělují na základní a speciální, které mimo výše uvedených vlastností vykazují také nějakou speciální vlastnost. Základní pigmenty lze dále dělit na bílé, barevné a černé. Mezi speciální vlastnosti pigmentů patří např. lesklý či perleťový vzhled, vysoká termická a chemická stabilita, korozně-inhibiční vlastnosti, luminescence aj. Součástí systému bývají také tzv. plniva, což jsou práškové látky, které jsou do systému přidávány za účelem úpravy technologických vlastností výrobků, a také pozitivně ovlivňují cenu hotového výrobku.<sup>1</sup>

### 2.2 Rozdělení anorganických pigmentů

Jak již bylo uvedeno výše, základní anorganické pigmenty se dělí na bílé, barevné a černé. Nejvýznamnějším bílým pigmentem je titanová běloba ( $\text{TiO}_2$ ), která je vůbec nejpoužívanějším pigmentem v celosvětovém měřítku. Mezi další bílé pigmenty lze zařadit zinkovou bělobu ( $\text{ZnO}$ ), litopon ( $\text{ZnS}+\text{BaSO}_4$ ), sachtolit ( $\text{ZnS}$ ) a olovnatou bělobu ( $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ ). Do barevných pigmentů lze zařadit pigmenty železité, chromité, kademnaté, olovnaté aj. Výroba kademnatých a olovnatých pigmentů je v posledních letech významně omezována díky jejich toxicitě. Mezi nejvýznamnější černý pigment patří saze.<sup>1</sup>

Kromě barevnosti je další velmi významnou vlastností anorganických pigmentů také termická stabilita. K rozdělení pigmentů na základě termické stability, resp. k rozdělení termicky stabilních anorganických pigmentů je používán systém CPMA (Colour Pigments Manufacturers Association). Dle tohoto systému jsou pigmenty rozděleny podle krystalové struktury do 14 tříd. Druhá sada čísel identifikuje pigment uvnitř každé třídy a třetí sada čísel identifikuje barevný odstín pigmentu. Rozdělení pigmentů do tříd je uvedeno v tabulce 1 a rozdělení dle barevných odstínů v tabulce 2.<sup>2</sup>

Tabulka 1: Rozdělení pigmentů do tříd dle struktury

<b>Třída CPMA</b>	<b>Typ struktury</b>
1	Badelleyit
2	Boritany
3	Korund, Hematit
4	Granát
5	Olivín
6	Periklas
7	Fenakit
8	Fosfát
9	Priderit
10	Pyrochlor
11	Rutil, Kassiterit
12	Sfén
13	Spinel
14	Zirkon

Tabulka 2: Rozdělení pigmentů dle barevného odstínu

<b>Číslo CPMA</b>	<b>Barevný odstín</b>
1	fialová a červenomodrá
2	modrá a modrozelená
3	zelená
4	žlutá
5	růžová
6	žlutohnědá
7	hnědá
8	šedá
9	černá

Systém CPMA také rozčleňuje anorganické pigmenty dle termické stálosti do třech skupin, skupinu A tvoří pigmenty s největší termickou odolností, které je možno využít při aplikaci do glazury, nebo také v keramických hmotách. Pro skupinu B je charakteristická střední termická odolnost a s těmito pigmenty je možné se setkat např. v polymerních materiálech. Poslední skupina C s nejnižší termickou stabilitou se používá mimo jiné pro barvení organických povlaků.<sup>2</sup>

### 2.2.1 Rozdělení hnědých pigmentů

Komerčně dostupné hnědé pigmenty jsou nejčastěji založeny na struktuře hematitu, rutilu, nebo spinelu.<sup>2</sup>

Pigmenty založené na struktuře hematitu jsou odvozené od oxidu železitého a tyto typy pigmentů mají velmi široké využití. Lze je využít v keramických hmotách, při aplikaci do vybraných typů keramických glazur, a také do smaltů. Možnosti jejich použití dle systému CPMA napovídají, že se jedná o pigmenty s vysokou termickou stabilitou, avšak jejich termická stabilita udávaná výrobcem železitých pigmentů v území ČR (Precheza, a.s.) je pouze 800 °C.

Rutilové pigmenty jsou odvozené od oxidu titaničitého, hnědé rutilové pigmenty jsou také s přídavkem manganu, chromu, antimonu nebo niobu. Pigmenty tohoto typu se příliš nevyužívají v keramických glazurách, nicméně mají četné využití jako exteriérové barvy, a také ve smaltech.<sup>2</sup>

Největší skupinu hnědých pigmentů tvoří pigmenty založené na struktuře spinelu, chemickým vzorcem  $MgAl_2O_4$ . Dle jejich chemického složení mají opět velmi široké využití. Kompletní seznam komerčně dostupných hnědých pigmentů, včetně jejich použití je uveden v tabulce 3.<sup>2</sup>

Tabulka 3: Komerčně dostupné hnědé pigmenty a jejich skupina využití dle CPMA<sup>2</sup>

Chemický vzorec	Číslo dle CPMA	Skupina použití
$Fe_2O_3$	3-06-7	A,B,C
$(Fe,Cr)_2O_3$	3-54-7	A,B,C
$(Ti, Mn,Cr,Sb)O_2$	11-46-7	A,B,C
$(Ti,Mn,Nb)O_2$	11-47-7	A,B,C
$Fe(FeCr)_2O_4$	13-33-7	A,B,C
$Fe_2TiO_4$	13-34-7	A,B,C
$NiFe_2O_4$	13-35-7	A
$(Zn,Fe)Fe_2O_4$	13-36-7	A,B,C
$(Zn,Fe), (Fe,Cr)_2O_4$	13-37-7	A,B,C
$(Fe,Mn),(Fe,Cr,Mn)_2O_4$	13-48-7	A,B,C
$(Zn,Mn)Cr_2O_4$	13-51-7	A,B,C

### 2.3 Perovskitové materiály

Perovskitové sloučeniny jsou látky odvozené od minerálu perovskitu. Chemickým složením jde o  $CaTiO_3$ , ve kterém jsou často přítomny nečistoty ve formě kovů vzácných zemin, případně jiných prvků.<sup>3</sup>

Obecný vzorec sloučenin tohoto typu je  $ABX_3$ , přičemž nejběžnější jsou jako oxidické materiály obecného vzorce  $ABO_3$ . Podle typu iontů ve sloučenině, resp. podle jejich mocenství jsou perovskitové sloučeniny rozděleny do tří skupin.<sup>4</sup>

První skupinu tvoří sloučeniny, ve kterých A představuje alkalický kov a B je kovem 5. skupiny periodické tabulky prvků. Jako příklad lze uvést  $KNbO_3$  nebo  $NaTaO_3$ . Druhou skupinu tvoří kov alkalických zemin společně s prvkem 4. skupiny. Tato skupina už je početnější a mezi její zástupce se řadí např.  $CaSnO_3$ ,  $MgTiO_3$ ,  $BaTiO_3$  aj. Nejpočetnější skupinu tvoří sloučeniny, kde A i B ionty mají mocenství  $3+$ . Iont A tvoří kovy vzácných zemin (lanthanoidy), B pak přechodný prvek. Mezi nejběžnější sloučeniny tohoto typu patří např.  $LaFeO_3$ .<sup>4</sup>

### 2.3.1 Vlastnosti a použití perovskitových sloučenin

$CaTiO_3$  je hnědočerný minerál, s kovovým až diamantovým leskem.<sup>3</sup> Je to typický dielektrický materiál s vysokou hodnotou elektrického odporu. Je velmi dobře chemicky a termicky odolný, což umožňuje jeho četné využití v keramice.<sup>5</sup>

Jedním ze zajímavých potenciálních využití perovskitových pigmentů je jejich aplikace jako solární články. Ve srovnání s tradičními solárními články (amorfni Si, GaS, CdTe) mají srovnatelnou účinnost konverze energie a oproti komerčním solárním článkům jsou lehké, flexibilní a mají nízké výrobní náklady.<sup>6</sup>

Perovskitové solární články lze nazývat jako solárními články třetí generace. Tímto pojmem nejsou nazývány pouze solární články z perovskitových materiálů, ale i solární články založené na různých druzích organických materiálů.<sup>7</sup>

Fotokatalýza na bázi polovodičů je slibnou metodou, která řeší dvě ze současných největších krizí: nedostatek energie a znečišťování životního prostředí. Zejména je důležité redukovat organické znečišťující látky do atmosféry v případech, kdy již nízká koncentrace látek v řádu ppm způsobuje vysokou toxicitu. Jako potenciální fotokatalyzátor byl testován perovskitový materiál obecného vzorce  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ . Tento katalyzátor byl připravený v roztavených solích na bázi halogenových aniontů. Bylo zjištěno, že konkrétní použití těchto iontů hraje významnou roli při vzniku jednotlivých morfologií a různých krystalových defektů. Testování potvrdilo jeho vysokou účinnost a s tím spojené aplikace v budoucích letech zejména díky jedinečné morfologii, kyslíkovým vakancím, účinnému přenosu náboje v lokální struktuře a fotokatalyticky aktivním radikálům.<sup>8</sup>



Vzhledem k tomu, že fosilní paliva mají vyčerpitelné zásoby, a také vzhledem k tomu, že spalování fosilních paliv není z environmentálních důvodů moc příznivé, hledají se jiné možné zdroje energie. Mezi potenciálně zajímavé zdroje energie lze jistě zařadit energii ve formě vodíku, který by vznikl rozkladem vody. V souvislosti s tím jsou vyvíjeny nové fotokatalytické materiály, které jsou citlivé na velkou část solárních fotonů, a také aktivní vůči oxidaci vody. Z hlediska těchto vlastností byla věnována značná pozornost nitridům a oxynitridům kovů jako např.  $\text{LaTiO}_2\text{N}^9$ ,  $\text{LaMON}_2$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ )<sup>10</sup>. Díky vnitřním a objemovým vadám vzniklých při syntéze ovšem tyto materiály nedosahovaly potřebné účinnosti. Ke zvýšení této účinnosti byl základní oxynitrid  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  dopován vrstvami oxidu strontnatého za vzniku sloučeniny  $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ . Tato sloučenina je schopna řídit fotokatalytickou oxidační reakci při vlnových délkách viditelného světla bez přítomnosti katalyzátoru a autooxidační rozložení, které bylo zjištěno u  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  je z velké části inhibováno.<sup>11</sup>

Perovskitové sloučeniny mají také další významné katalytické účinky. Konkrétně je lze využít ke katalýze suchého reformování methanu, což je důležitý proces při využívání oxidu uhličitého, a také k získávání hodnotného zemního plynu. Aby bylo dosaženo maximální účinnosti a dlouhodobé životnosti katalyzátoru je nutné na místě A perovskitového oxidu dopování kovy alkalických zemin. Byly testovány katalyzátory s přídavkem stroncia a baria, ale nejlepších výsledků bylo dosaženo přídavkem vápníku.<sup>12</sup> Pro suché reformování methanu byly testovány i jiné katalyzátory, kdy byly do základní struktury perovskitu přidávány lanthanoidy, např. cer. Nevýhodou využití takového typu katalyzátoru je jeho vyšší cena.<sup>13</sup>

Mezi velmi ekologicky problematické sloučeniny z hlediska znečištění ovzduší lze zařadit oxidy dusíku, které vznikají při výrobě kyseliny dusičné. I při tomto odstraňování lze využít sloučeniny na bázi perovskitů. Jako denitrifikační katalyzátor byla testována sloučenina typu  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,1 - 0,9$ ), která byla připravena sol-gel metodou. Vhodná koncentrace iontů niklu z hlediska účinnosti katalyzátoru byla  $x = 0,5$ . Při této koncentraci bylo zachyceno více než 90 % oxidů dusíku při nízkých teplotách v rozmezí 150-250 °C.<sup>14</sup>

Další z vlastností, kterou mohou disponovat materiály na bázi perovskitu, je piezoelectricita. Materiály jsou schopny spontánní elektrické polarizace, což je vyvoláno poruchami v krystalové mřížce. Některé perovskitové materiály vykazují piezoelektrické vlastnosti v širokém rozmezí teplot, jedním z příkladů je  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nebo  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .<sup>15,16</sup>

Velmi významnou oblastí, která prochází zejména v posledních 10 letech masivním rozvojem jsou nanomateriály. I v této oblasti nacházejí perovskity nejrůznější aplikace.

Perovskitové nanokrystaly  $\text{CsPbBr}_3$  je možné využít jako zářiče pro světelné LED diody. Tyto nanokrystaly se vyznačují vysokou barevnou čistotou a samozřejmě také teplotní stabilitou. Významnou veličinou, která vypovídá o efektivitě LED diod, je tzv. elektroluminescence. Za účelem zvýšení elektroluminescence byly do tohoto systému přidávány ionty ceru. Metodou fotoluminescenční spektroskopie byl potvrzen pozitivní vliv ceritých iontů.<sup>17</sup>

Použití perovskitových sloučenin v LED diodách se nicméně neváže pouze k nanokrystalům, ale i ke krystalům větších rozměrů. Perovskitové LED diody přitahují velkou pozornost kvůli jejich velmi efektivnímu vyzařování. Zejména dvourozměrné perovskity s vrstevnatými strukturami mohou zvětšit excitovanou vazebnou energii, a tím omezit nosiče nábojů. Nevýhodou těchto materiálů je, že obsahují více fází, díky čemuž může docházet k nižší účinnosti emisí. Mezi další nevýhodu můžeme označit skutečnost, že při přeměně trojrozměrného perovskitu na dvojrozměrný dochází vzhledem ke snižování velikosti krystalů k defektům na povrchu nebo na hranicích zrn krystalu. Oba tyto faktory snižují účinnost LED diod.<sup>18</sup>

Perovskitové materiály mohou být zkoumány také z hlediska magnetických vlastností. Podle schopnosti látek vést magnetické pole jsou obecně látky rozdělovány na diamagnetické, paramagnetické a ferromagnetické. Právě ferromagnetické látky, které zůstávají magnetickými i bez vložení vnějšího magnetického pole se z hlediska možných aplikací stávají nejzajímavější skupinou. Některé perovskitové materiály lze zařadit mezi tzv. polokovové ferromagnety.<sup>19</sup>

Vývoj těchto materiálů začal již na konci devadesátých let minulého století, kdy byly pro tuto aplikaci připraveny perovskity  $\text{La}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  a  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ <sup>20,21</sup>, kde dvojitá výměna mechanismu pro dopovaný nosič vedla k polokovovému stavu, a nakonec ke kolísání magnetorezistenčního chování. V dalších letech byly zkoumány magnetické vlastnosti tzv. dvojitých perovskitů jako např.  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrFeO}_3$  a  $\text{La}_2\text{VMnO}_6$ .<sup>22-26</sup>, kde magnetický iont B byl nahrazen jiným magnetickým iontem, čímž dochází ke stabilizaci struktury dvojitého perovskitu. Mezi další studované perovskitové materiály patří např.  $\text{SrRu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ . V případě, že do systému bylo přidáno cíničtých iontů méně než  $x = 0,5$ , zachovával tento materiál vlastnosti ferromagnetického kovu, naopak při vyšším přídatku iontů cíničtých dochází ke zvyšování šířky zakázaného pásu a systém se chová jako polokovový ferromagnet.<sup>19</sup>

### 2.3.2 Sloučeniny typu BiFeO<sub>3</sub>

Velmi významnou skupinou, která patří mezi perovskitové materiály, jsou sloučeniny odvozené od BiFeO<sub>3</sub>. Samotný BiFeO<sub>3</sub> se řadí mezi tzv. multiferrotické materiály, což jsou materiály, které mají alespoň dvě z těchto tří vlastností: feroelektricitu, feromagnetismus a feroelasticitu. BiFeO<sub>3</sub> z těchto vlastností nevykazuje pouze feromagnetismus.<sup>27</sup> Mezi další aplikovatelné vlastnosti můžeme zařadit piezoelektricitu a termickou stabilitu.<sup>28</sup>

Za účelem dosažení změny u feromagnitických vlastností dochází k dopování základní struktury BiFeO<sub>3</sub> některými kovy, jako např. niklem či kobaltem.<sup>29-30</sup>

Feromagnitické látky jsou schopné spontánní magnetizace, tedy jsou schopny vytvářet magnetický moment bez přítomnosti externího magnetického pole. Pokud všechny ionty přídávají pozitivní příspěvek k magnetizaci, jde o čistě feromagnitické látky, v případě odebrání magnetizace některými ionty se jedná o látky ferrimagnitické. Působí-li negativně na magnetizaci všechny ionty, je výsledná magnetizace nulová a tento magnet nazýváme antiferomagnetem. Mezi typické látky je možné zařadit kovy, jako např. železo, kobalt a nikl, z lanthanoidů tyto vlastnosti vykazuje gadolinium. Mezi ferrimagnitické látky lze zařadit tzv. ferity, tedy sloučeniny oxidu železitého s oxidy jiných kovů jako např. manganu či baria. Všechny tyto efekty jsou uplatňovány jen při teplotách nižších, než je teplota kritická. Pro feromagnety a ferrimagnety nazýváme tuto hodnotu Curieho teplota, pro antiferomagnety jde o teplotu Neélovu. Jak už bylo zmíněno, přídavek některých kovů může vést k vyšší feromagniticitě. Jedním z příkladů je dopování systému BiFeO<sub>3</sub> připraveného metodou hydrotermální syntézy různými koncentracemi iontů kobaltu (1;3 a 5%) na pozicích bismutu. Významnou měřenou veličinou je hodnota magnetoelektrického koeficientu. Pro systém bez přídavku kobaltu byla změřena hodnota 1,4 mW/(Oe/cm), systém se 3 % kobaltu vykazoval hodnotu 11,3 mW/(Oe/W). Celkově měly tedy ionty kobaltu významný podíl na zvýšení magnetoelektricity.<sup>31</sup>

Mezi další možné využití sloučenin BiFeO<sub>3</sub> patří využití v odporových spínačích a díky feroelektrickým fotovoltaickým efektům také pro vývoj elektronických zařízení nové generace, zejména paměťových zařízení. V poslední době byl testován elektricko-optický paměťový prototyp, který je schopen pracovat s elektrickým zapisováním a odečítáním informací na bázi optických efektů. Pro vylepšení byl systém dopován ionty titanu, což ještě vylepšilo fotovoltaický účinek.<sup>32</sup>

Sloučeniny odvozené od  $\text{BiFeO}_3$  jsou díky své termické stabilitě také často využívány v keramice. Pro ještě vyšší tepelnou stabilitu jsou tyto systémy dopovány kovy alkalických zemin, zejména stronciem či vápníkem<sup>33</sup>, nebo také lanthanoidy. Kromě zvýšení tepelné stability má přidavek iontů stroncia i jiné důvody. Během syntézy dochází k odpařování iontů bismutu, a tím k tvorbě vakancí, které mohou být právě ionty stroncia zaplněny. Často také dochází ke vzniku několika různých fází smíšeného oxidu bismutu a železa, přítomnost těchto fází může být redukována právě pomocí lanthanoidů.<sup>34</sup>

### 2.3.3 Anorganické pigmenty typu $\text{AFeO}_3$

Perovskitové oxidy železa a lanthanoidů přitahují v poslední době značnou pozornost pro širokou škálu potenciálních aplikací. Tyto sloučeniny lze využít pro své fotokatalytické vlastnosti jako tzv. environmentální katalyzátory, dále jsou využívány pro svou feroelektricitu a piezoelektricitu, a také např. v solárních či palivových článcích.<sup>35-36</sup>

Mimo výše uvedené aplikace jsou tyto sloučeniny často využívány jako anorganické pigmenty. Pigmenty na bázi  $\text{BiLn}_{1-x}\text{FeO}_3$  mohou být připraveny sol-gel metodou, reakcemi v pevné fázi, srážením, suspenzním mísením surovin (SMS) příp. dalšími speciálními postupy jako např. mechanoaktivací či hydrotermální syntézou.<sup>37</sup>

Způsob přípravy pigmentů významně ovlivňuje jejich pigmentově aplikační vlastnosti, zejména barevnost a velikost částic, ale projevuje se i u jiných vlastností. Další z parametrů, jak je možné ovlivnit výsledné vlastnosti pigmentů je volba výchozích surovin a také teplota a čas výpalu. U lanthanoidů se obvykle vychází z oxidů, nicméně v případě železitých iontů lze využít i sírany, dusičnany, příp. šťavelany.

Pigmenty založené na této struktuře můžeme nazývat ekologicky bezproblémovými. Základní barva pigmentů tohoto typu je hnědočervená, při dopování lanthanoidy se nám mění obvykle na oranžovohnědou.

Některé z těchto pigmentů také vykazují vysoké odrazivosti v blízké infračervené oblasti (NIR). Tyto pigmenty jsou často využívány do střešních nátěrů a nacházejí zde hlavní uplatnění v horkých letních měsících, kdy díky nim dochází k úspoře při klimatizování místností.<sup>38</sup> I tato skutečnost lze považovat z environmentálního hlediska za velmi pozitivní. Oproti bílým pigmentům na bázi oxidu titaničitého, které mají také velmi vysokou odrazivost jsou odolnější vůči světlu, a také jsou odolnější vzhledem k znečištění.<sup>39</sup>

Z hlediska velikosti částic jsou obvykle syntetizovány pigmentové částice velikosti několika  $\mu\text{m}$ , avšak v posledních letech se podrobují výzkumu i pigmentové nanočástice. U těchto částic však nastává problém s vyšší prašností a s tím spojené nepříjemnosti při přepravě těchto práškových materiálů.

Termická stabilita pigmentů tohoto typu je velmi dobrá. V závislosti na konkrétním složení pigmentu, zejména na použití konkrétního lanthanoidu se nejčastěji pohybuje nad  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . I z hlediska chemické stability se jedná o relativně velmi dobře odolné pigmenty.

Pigment obecného vzorce  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ ) byl připraven sol-gel metodou, přičemž výsledný vzorek byl kalcinován po dobu 4 hod. při teplotě  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Pomocí XRD analýzy bylo ověřeno fázové složení, metodou SEM bylo změřena velikost částic, a také jejich morfologie. Z dalších vlastností byly změřena odrazivost v NIR oblasti, barevnost, chemická a termická stabilita. Pomocí XRD byla detekována základní fáze  $\text{BiFeO}_3$ , a také malé množství fáze  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ . S přidavkem lanthanu intenzita píků fáze  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  klesala, tato změna byla patrná zejména s koncentrací lanthanu větší než  $x = 0,2$ . Velikost ani morfologii částic přítomnost lanthanu nijak výrazně neovlivnila. Naopak barva výsledného pigmentu se z původně tmavě hnědé měnila postupně až na červenohnědou. Barevné vlastnosti byly měřeny i objektivně pomocí souřadnic  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . S přidavkem lanthanu rostl parametr jasu  $L^*$ , a také se výrazně zvyšovala hodnota  $a^*$ , což potvrzuje zvýšení červeného odstínu. Hodnoty  $b^*$  nevykazovaly výraznější změny. Přidavkem lanthanu byly změřeny vysoké hodnoty odrazivosti v NIR oblasti, u vzorku  $\text{Bi}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{FeO}_3$  byla maximální hodnota odrazivosti naměřena při vlnové délce  $1850\text{ nm}$ . Její hodnota činila  $81\%$ , což je o téměř  $15\%$  více než pro vzorek  $\text{BiFeO}_3$  při stejné vlnové délce.<sup>39</sup>

Pigment obecného vzorce  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0; 0,05; 0,1$ ) byl připraven metodou mechanoaktivace. Samotná metoda přípravy spočívala v dokonalém navážení výchozích surovin dle stechiometrie, jejich důkladné homogenizaci, a poté mletí v kulovém mlýnu. Vzorek byl následně kalcinován při teplotě  $800\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin. Byly měřeny strukturní, vibrační, magnetické a optické vlastnosti vzorku. S přidavkem yttria klesla optická propustnost z hodnoty  $2,11\text{ eV}$  na  $2,01\text{ eV}$ . Přidavek yttria také způsobil mírné zvýšení feromagnetických vlastností u vzorku.<sup>40</sup>

Pigment obecného vzorce  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0,35$ ) byl připraven reakcí v pevné fázi. Vzhledem k tomu, že příprava vzorku proběhla při vysokých teplotách, část iontů bismutu mohla být odpařena. Aby se odstranily vady v krystalové mřížce, které odpařením bismutu

vznikly, byly do systému přidávány ionty stroncia. Výchozí suroviny byly nejprve zhomogenizovány mletím v planetárním mlýně po dobu 15 minut. Poté byla tato směs podrobena mechanochemické aktivaci ve stejném mlýně po dobu 6 hodin při rychlosti 200 ot./min. Směs byla následně stlačena do pelet a v korundových kelímcích byla na vzduchu zahřívána na teploty 1173 K a 1273 K po dobu 2 hod. při rychlosti ohřevu 10 K/min. Výsledky ukázaly, že přídavek stroncia podporuje termickou stabilitu pigmentu, vzorek  $\text{BiFeO}_3$  byl termicky stabilní do teploty 1046 K, zatímco vzorek  $\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$  již byl stabilní do teplot 1403 K, a v případě vzorku  $\text{Bi}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{FeO}_3$  se teplotní stálost posunula až k teplotám vyšším než 1434 K. Barva vzorku se s přítomností iontů stroncia měnila z hnědé na světlejší oranžovo-hnědou a tato barevná změna byla ověřena objektivně měřením CIE  $L^*a^*b^*$ , kdy došlo ke zvýšení parametrů  $a^*$ ,  $b^*$  i jasu  $L^*$ .<sup>34</sup>

## 2.4 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je velmi citlivou a široce rozšířenou metodou k určení fázového složení různých systémů. Celou analýzu lze rozdělit do několika dílčích kroků: buzení charakteristického záření, jeho monochromatizace, poté detekce tohoto záření a nakonec vyhodnocení rentgenového spektra.<sup>41</sup>

Jako zdroj charakteristického záření je používána rentgenová lampa, což je evakuovaná nádoba s výstupním okénkem z berilia se dvěma elektrodami. Katoda je z wolframu.<sup>41</sup>

Druhý krok, tedy monochromatizace charakteristického rentgenového záření probíhá difrakcí tohoto záření na krystalu. Využívá se skutečnosti, že vlnové délky rentgenového záření jsou velmi podobné jako hodnoty mezivířinných vzdáleností v krystalech. Pro tuto difrakci na krystalech platí tzv. Braggův zákon:<sup>41</sup>

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{R-1})$$

$n$ ...celé číslo vyjadřující řád difrakce

$\lambda$ ...vlnová délka záření

$d$ ...mezivířinná vzdálenost

$\sin \theta$ ...difrakční úhel

Pro detekci rentgenového záření jsou využívány různé typy detektorů. Mezi nejčastěji využívané patří detektory plynově proporcionální, scintilační a polovodičové. Detektory

převádějí dopadající fotony rentgenového záření na napěťové pulsy, které jsou dále zpracovány vyhodnocovací technikou.<sup>41</sup>

Jako výsledné spektrum, které slouží k vyhodnocení fázového složení, představuje závislost intenzity difrakčních linií na difrakčním úhlu. Každá fáze má své změřené charakteristické píky, díky čemuž je možné zjistit jednotlivé fáze u měřených vzorků.<sup>41</sup>

## 2.5 Barevnost

Barevnost je jednou z nejdůležitějších vlastností anorganických pigmentů. Lze ji měřit subjektivně či objektivně.

První z těchto měření spočívá ve vizuálním porovnání vzorku se standardy. Seznamy standardů, tzv. barevné atlasy, obsahují stovky barevných odstínů pro porovnání se vzorky. K hojně využívaným atlasům barev patří Munsellův atlas. Výhodou tohoto způsobu měření je rychlost a jednoduchost, naopak nevýhodou je subjektivní hodnocení okem hodnotitele, nikoliv přístrojem.<sup>41</sup>

V důsledku výše uvedených skutečností je velmi často využíváno objektivní hodnocení barevnosti. Fotometrické měření barevnosti je uskutečňováno dle systému CIE  $L^*a^*b^*$ . Přístrojem jsou nejprve naměřeny tzv. trichromatické složky (X, Y, Z), jež jsou následně přepočítány na souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  podle následujících vztahů:<sup>41</sup>

$$L^* = 25 \cdot (100Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (R-2)$$

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

$$b^* = 200 \cdot ((Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}) \quad (R-4)$$

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

Parametr  $L^*$  poskytuje informaci o světlosti vzorku, nabývá hodnot 0 až 100, přičemž hodnoty 100 má vzorek maximální světlosti (bílá barva) a naopak 0 vzorek s minimální světlostí (černá barva). Parametry  $a^*$  a  $b^*$  udávají barevný tón vzorku. Oproti  $L^*$  mohou nabývat kladných i záporných hodnot. V případě souřadnice  $a^*$  přísluší kladná hodnota červené odstínu, záporná hodnota představuje příspěvek zeleného odstínu. Pro souřadnice  $b^*$  platí, že kladnou hodnotu mají vzorky s podílem žlutého odstínu a zápornou hodnotu mají vzorky obsahující odstín modrý.<sup>41</sup>

V některých případech je vhodné barevné souřadnice vzorku porovnat se standardem. V tomto případě je nutné určit tzv. celkovou barevnou diferencí ( $\Delta E^*_{CIE}$ ). Při znalosti hodnot souřadnic  $L^*a^*b^*$  lze celkovou barevnou diferencí vypočítat z následujícího vztahu:<sup>41</sup>

$$\Delta E^*_{CIE} = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2} \quad (R-5)$$

Pokud je výsledná barevná diference nižší než 0,5 lze ji označit jako nepostřehnutelnou barevnou diferencí; pokud se pohybujeme v intervalu 0,5-1,5 je těžce postřehnutelnou, od 1,5 do 3 jde o diferencí postřehnutelnou a při hodnotách  $\Delta E^*_{CIE} > 3$  se jedná o velkou barevnou diferencí.<sup>41</sup>

Na zjištění povahy celkové barevné diference je ještě potřeba převést pravoúhlé souřadnice  $L^*a^*b^*$  na cylindrické souřadnice  $L^*SH^\circ$ . Parametr  $L^*$  značí jas,  $S$  značí sytost a  $H^\circ$  barevný tón. Pro tento převod platí vztahy:<sup>41</sup>

$$L^* = 25 (100 Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (R-6)$$

$$S = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (R-7)$$

$$H^\circ = \arctg (b^*/a^*) \quad (R-8)$$

Pro porovnávání se standardem, pak platí:<sup>41</sup>

$$\Delta L^* = L_S^* - L_T^* \quad (R-9)$$

$$\Delta S = S_S - S_T \quad (R-10)$$

$$\Delta H^* = [(\Delta E_{CIE}^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta S)^2]^{1/2} \quad (R-11)$$

## 2.6 Velikost částic

Velikost částic práškových materiálů je velmi důležitou fyzikální vlastností, neboť ovlivňuje i další technologické vlastnosti, mimo jiné vlastnosti optické, jako jsou kryvost a barvivost. Pokud by byl vytvořen systém, ve kterém by měli všechny částice stejný průměr, pak by se jednalo o monodisperzní systém. V případě, že se velikosti jednotlivých částic v systému liší, jedná se o systém polydisperzní. Čistě monodisperzní systém by mohl být definován jako ideální stav, avšak částečná polydisperzita se objevuje prakticky v každém systému.<sup>41</sup> V praxi je snaha o vytvoření systému s co nejužší křivkou distribuce velikosti částic.

Existuje celá řada různých metod, kterými je možné velikost částic měřit. Vhodná metoda závisí nejen na rozsahu velikosti měřených částic, ale i na chemických vlastnostech měřeného materiálu (rozpuštnost, smáčivost, reaktivita), a také je nutné vzít v úvahu požadovanou rychlost a přesnost měření.<sup>41</sup>



Přehled nepoužívanějších technik pro měření velikosti částic je uveden v tabulce 4.<sup>41</sup>

Tabulka 4: Přehled nejvýznamnějších metod měření velikosti částic<sup>41</sup>

Metoda	Rozsah velikosti částic
Sítová analýza	mm - 40 $\mu\text{m}$
Mikroskopické metody	
❖ Optická mikroskopie	300 - 1 $\mu\text{m}$
❖ Elektronová mikroskopie	10 - 0,001 $\mu\text{m}$
Sedimentační a elutriační metody	
❖ Sedimentace v kapalině	300 - 1 $\mu\text{m}$
❖ Sedimentace v plynu	100 - 1 $\mu\text{m}$
❖ Sedimentace v odstředivém poli	5 - 0,05 $\mu\text{m}$
❖ Elutriace (rozplavování)	200 - 1 $\mu\text{m}$
Metody založené na ohybu a rozptylu světla	1000 – 0,001 $\mu\text{m}$
Metody založené na změně el. vodivosti	od 1 $\mu\text{m}$
Akustická spektroskopie	od 1 $\mu\text{m}$

### 2.6.1 Metody založené na ohybu a rozptylu světla

Pokud dopadne na částici světlo, částečně se absorbuje, část světla se odrazí do prostoru kolem částice a zbytek světla částicí projde. Intenzita světla, které je rozptýleno do prostoru závisí zejména na vlnové délce světla a průměru částice. U těchto metod je předpokládán kulovitý tvar částic. Podle poměrů mezi průměrem měřených částic a vlnovou délkou dopadajícího světla lze rozdělit typy měření do třech skupin:<sup>41</sup>

- 1) Průměr částic je ve srovnání s vlnovou délkou světla velmi malý

Tento případ se týká částic menších než cca 0,02  $\mu\text{m}$  a uplatňuje se zde zejména tzv. Rayleighův rozptyl. Úhlové rozdělení světla je nezávislé na průměru částic. Vzhledem k tomu, že běžná velikost měřených pigmentových částic je obvykle několik  $\mu\text{m}$  nemá tento typ rozptylu v anorganických pigmentech příliš velké uplatnění<sup>41</sup>

- 2) Průměr částic je velmi podobný vlnové délce světla

Zde dochází k tzv. Mieho rozptylu. Úhlové rozdělení světla je závislé na průměru částic. Tento způsob je často využíván k měření distribuce velikosti částic, avšak jeho nevýhodou je nutnost znát indexy lomu částice i kapaliny, v níž je částice dispergována.<sup>41</sup>

### 3) Průměr částic je větší než vlnová délka světla

U větších částic se začíná více než rozptyl uplatňovat ohyb světla. Konkrétně je nazýván Fraunhoferův ohyb světla. Tento způsob je vhodný pro měření materiálů jejichž velikost částic je větší než  $26 \mu\text{m}$ . Jeho výhodou je však oproti Mieho rozptylu, že není nutné znát indexy lomu částice ani kapaliny, jelikož ohyb světla na indexu lomu nezávisí.<sup>41</sup>

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Použité chemikálie a zařízení

##### 3.1.1 Použité chemikálie

###### 1) Základní suroviny

Tabulka 5: Seznam použitých základních surovin a jejich výrobce

Název	Vzorec	Výrobce
Oxid lanthanu	$\text{La}_2\text{O}_3$	Bochemie Bohumín s.r.o., ČR
Oxid gadolinia	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	Bochemie Bohumín s.r.o., ČR
Oxid neodymu	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	Bochemie Bohumín s.r.o., ČR
Oxid europia	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	Bochemie Bohumín s.r.o., ČR
Oxid dysprosia	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	Bochemie Bohumín s.r.o., ČR
Oxid holmia	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	Bochemie Bohumín s.r.o., ČR
Oxid erbia	$\text{Er}_2\text{O}_3$	Bochemie Bohumín s.r.o., ČR
Uhlíčan strontnatý (96%)	$\text{SrCO}_3$	ML chemica, ČR
Oxid bismutitý (99,8%)	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Lachema Pliva a.s., ČR
Oxid železitý (TP 303)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Precheza a.s., ČR
Oxid titaničitý (RG 15)	$\text{TiO}_2$	Precheza a.s., ČR
Destilovaná voda	$\text{H}_2\text{O}$	Univerzita Pardubice, ČR
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Univerzita Pardubice, ČR
Dekahydrát difosforečnanu tetrasodného	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Lachema Pliva a.s., ČR

###### 2) Pojiva

Tabulka 6: Seznam použitých pojiv a jejich výrobce

Název pojiva	Výrobce
Akrylátový disperzní lak	Balakom a.s., ČR

###### 3) Glazury

Tabulka 7: Seznam použitých glazur a jejich výrobce

Typ glazury	Výrobce
Glazura G 028 91	Glazura a.s., ČR
Glazura G 070 91	Glazura a.s., ČR

### 3.1.2 Použitá zařízení

Tabulka 8: Seznam použitých zařízení a jejich výrobce

Název	Výrobce
Spektrofotometr ColourQuest XE	Hunter Lab, USA
Granulometr MasterSizer 2000/MU	Malvern Instruments, Ltd., GB
Vibrační mlýn, VM-4	OPS, ČR
Elektrická laboratorní pec, typ 1013L	Clasic CZ, s.r.o., ČR
Birdův aplikátor (100 µm), ZWA 2121	Zehntner GmbH, SRN
Fritschův planetární mlýn Pulverisette 5	Fritsch, SRN
Laboratorní sušárna	Memmert, SRN
Laboratorní váhy KERN EG 420	Kern, SRN
Žárový mikroskop	Hesse Instruments, GB
Rentgenový difraktometr MiniFlex600	Rigaku, Japonsko
Termostat s chlazením F-34 HE	JulaboGmbH, SRN
Ultrazvuková vana	Bandelin GmbH, SRN
Lesklý bílý neabsorbující papír	Univerzita Pardubice, ČR
Běžné laboratorní vybavení	

### 3.2 Syntéza pigmentů

Příprava perovskitových pigmentů typu  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ , kde  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{La}, \text{Nd}$  byla provedena reakcí v pevné fázi. Mezi výchozí suroviny patřily uhličitán strontnatý, oxid bismutitý, oxid železitý a oxidy jednotlivých lanthanoidů. Navážky byly provedeny dle stechiometrie tak, aby vzniklo 10 g výsledného pigmentu. Výchozí suroviny byly naváženy s přesností na dvě desetinná místa. Směs výchozích surovin byla po navážení převedena do třecí misky, kde byla za pomoci tloučku důkladně zhomogenizována.

Dalším krokem byla tzv. mechanoaktivace v planetárním mlýnu. Pigment byl převeden do mlecích misek a k němu bylo přidáno 30 zirkonových mlecích kuliček o průměru 1 cm. Poté byl přidán ethanol přibližně do 2/3 objemu misky. Směs byla v planetárním mlýnu ponechána po dobu 4 hod. při rychlosti otáček 200 ot./min. Následně byla směs převedena do porcelánových misek a ty byly umístěny do sušárny, kde byl pigment při teplotách 80-90 °C důkladně vysušen.

Nyní byly pigmenty převedeny do vypalovacích keramických kelímků, kde byly podrobeny kalcinaci. Kalcinace probíhala v laboratorní peci při teplotách 900 a 1000 °C při rychlosti ohřevu 5 °C/min. a při různé době výpalu dle charakteru vzorku. Po zchladnutí byl konečný produkt kalcinace vyjmut z pece a dále zpracováván. Kalcinovaný produkt bylo nutné

podrobit rozmělnění ve vibračním mlýnu. Nyní mohly být proměřeny jednotlivé pigmentově-aplikační vlastnosti.

### **3.3 Úprava velikosti částic**

Zhomogenizovaný pigment byl převeden do mlecích misek, do kterých byla přidána mlecí tělesa. Pro tento účel bylo využito přibližně 70 g zirkonových kuliček o průměru 1,6 až 1,8 mm. Následně byl asi do 2/3 mlecí misky přidán ethanol, protože se jednalo o tzv. mokré mletí. Doba mletí byla 10 minut. Pomletá směs byla poté převedena do porcelánových misek a následně ponechána v sušárně při teplotách kolem 85 °C k důkladnému vysušení vzorku.

### **3.4 Měření rentgenové difrakční analýzy**

Fázová analýza vzorků byla provedena na rentgenovém difraktometru Mini Flex 600, s vertikálním goniometrem  $\theta$ - $2\theta$ . Bylo využito rentgenové záření mědi a vysokorychlostní 1D detektor D/teX Ultra. Měření bylo prováděno v rozsahu úhlů  $2\theta$  od 10 do 80° s krokem 0,02° a rychlostí měření 10°/min. Následně byly získané difraktogramy jednotlivých pigmentů vyhodnoceny podle databáze PDF-2.

### **3.5 Aplikace pigmentů do organického pojivového systému**

Aplikaci pigmentů do organického pojivového systému je mimo jiné prováděna za účelem měření barevnosti pigmentových částic. Aplikace je prováděna v tzv. plném a ředěném tónu.

Nejprve bylo naváženo přibližně 0,15 g pigmentu, který byl důkladně rozetřen v achátové třecí misce. Do rozetřeného pigmentu bylo přidáno malé množství akrylátového disperzního laku, tak aby byla vytvořena pasta, která je ale zároveň schopna tečení. Pomocí ocelové špachtle byla pasta převedena na lesklý bílý neabsorbující papír. Na tomto papíru byl vytvořen proužek směsi pigmentu a pojiva, který byl poté rozetřen pomocí Birdova aplikátoru o šířce štěrbin 100  $\mu\text{m}$ . Takto připravený nátěr byl ponechán na vzduchu uschnout. Výše uvedeným postupem byly připraveny aplikace pigmentů v plném tónu.

V případě ředěného tónu byl postup velmi podobný jako u tónu plného. Rozdíl byl pouze v tom, že k naváženému pigmentu bylo přidáno stejné množství  $\text{TiO}_2$  (RG-15). Směs vzorku a  $\text{TiO}_2$  byla v třecí misce důkladně zhomogenizována a další postup byl již shodný s aplikací v plném tónu.

### 3.6 Měření barevnosti pigmentů

Barevnost připravených nátěrů byla vyhodnocována pomocí přístroje Colour Quest XE. Byla využívána geometrie měření  $d/8^\circ$ , měření vzorek byl tedy osvětlován difúzně a pozorován pod úhlem maximálně  $8^\circ$  od kolmice. Jako smluvního bílého světla bylo využíváno světla D65, které je mezinárodně doporučené a normalizované. Co se týče barevných kolorimetrických prostorů, tak byl pro tento účel zvolen barevný prostor CIELAB ( $L^*a^*b^*$ ), mezi další barevné prostory, ve kterých je možné pomocí přístroje Colour Quest XE měřit patří XYZ, xyz, Hunter Lab.

Před samotným měření nejprve bylo nutné provést kalibraci přístroje pomocí bílé kachle, tedy bílého standardu o předem definovaných hodnotách trichromatických souřadnic a dále také pomocí černého tělesa. Připravené nátěry byly umístěny na měřicí desku Colour Questu, tak aby po celé přiložené ploše byla barva nátěru homogenní. Po několika sekundách přístroj vyhodnotil remisní křivky v rozmezí vlnových délek 400-700 nm a z nich vypočetl barevné souřadnice  $L^*a^*b^*$ .

### 3.7 Aplikace pigmentů do glazury

Barevné vlastnosti pigmentů byly rovněž posuzovány po aplikaci do glazury. Hodnoceny byly různé koncentrace pigmentů v glazuře, konkrétně 1; 2; 3; 5; 7,5 a 10 hm. %. Navážky byly zvoleny tak, aby vznikly 2 g výsledné směsi. Po navážení příslušného množství pigmentu byl pigment důkladně rozetřen v achátové třecí misce a k němu byla přidána glazura v příslušném množství. Po přidání glazury byla tato směs opět důkladně rozetřena, tak aby byla barevně maximálně homogenní. Následně bylo přidáno přibližně 1,5 ml destilované vody, čímž byla vytvořena suspenze, která byla pomocí štětce nanášena na keramický střep o délce 5 cm a šířce 2 cm, který byl takto připraven z keramické destičky pomocí řezačky.

Keramické střepy s nanášenou vrstvou glazury byly ponechány uschnout na vzduchu při laboratorní teplotě. Po důkladném vyschnutí byly podrobeny výpalu na teploty  $980^\circ\text{C}$  resp.  $1040^\circ\text{C}$  dle typu glazury po dobu 15 minut. Rychlost ohřevu byla  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Po vypálení byly keramické střepy ponechány na vzduchu ke zchladnutí a následně byly jejich barevné vlastnosti hodnoceny subjektivně, a také objektivně pomocí přístroje Colour Quest XE.

### 3.8 Měření velikosti pigmentových částic

Měření distribuce velikosti částic bylo provedeno pomocí přístroje MasterSizer 2000/MU. K měření velikosti částic práškových materiálů tento přístroj využívá rozptylu světla dopadajícího na měřené částice.

Měření a následné vyhodnocení získaného signálu probíhalo dle Mieho rozptylu. Dispergační kapalinou byla destilovaná voda. Nejprve bylo naváženo 0,15 g pigmentu, který byl opět důkladně rozetřen v třecí misce a poté převeden do 40 ml pyrofosforečnanu sodného o koncentraci 0,15 g/l. K důkladné dispergaci byl použit ultrazvukový homogenizátor, v němž byla tato směs ponechána po dobu 90 s. Mezitím byl připraven roztok, který obsahoval 800 ml destilované vody a 4,8 ml pyrofosforečnanu sodného. Tato směs byla použita k proměření pozadí, tedy tzv. baseline. Následně bylo do tohoto roztoku přidáno vhodné množství dispergační směsi, jejíž množství určuje automaticky přístroj. Po několika desítkách sekund byl vzorek vyhodnocen přístrojem.

Přístroj proměřil každý vzorek 3krát poté vypočetl také průměrnou hodnotu z těchto tří měření. Výsledky jsou přístrojem uvedeny v hodnotách  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$ .

### **3.9 Určení teplotní stability pigmentu**

Teplotní stálost pigmentů byla měřena pomocí žárového mikroskopu Hesse Instruments. Nejprve byl pigment rozetřen v třecí misce a poté převeden do přístroje na tvorbu tablet. K pigmentu bylo následně přidáno několik kapek ethanolu, tak aby vznikla přiměřeně hustá pasta. Tato pasta byla postupně slisována a příslušná tableta poté vytlačena na korundovou destičku. Důležité bylo, aby měla tableta požadovaný obdélníkový tvar s ostrými rohy a nijak se nebortila. Velikost tablety byla cca  $0,8 \cdot 1,2$  cm. Korundová destička byla následně vhodně umístěna do žárového mikroskopu a bylo spuštěno měření. Vzorky byly zahřívány rychlostí  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  do teploty  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  a po dosažení této teploty byl detekován konec analýzy. Poté byl vzorek nechán volně zchladnout a odebrán ze žárového mikroskopu. Přístrojem byla vyhodnocena teplotní křivka, konkrétně závislost úbytku plochy na teplotě.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou uvedeny výsledky měření důležitých pigmentově-aplikačních vlastností syntetizovaných pigmentů obecného vzorce  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ , kde  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ .

Byly připraveny pigmenty výše uvedeného obecného vzorce, ve kterém byl část iontů  $\text{Bi}^{3+}$  nahrazena ionty  $\text{Ln}^{3+}$  v množství  $x = 0,1$ . Tyto pigmenty byly kalcinovány při teplotách 900 °C a 1000 °C, přičemž pro 900 °C byla stanovena doba kalcinace 60 minut, pro 1000 °C byl pigment kalcinován po dobu 120 minut. Všechny vzorky byly podrobeny rentgenové difrakční analýze, měření velikosti částic i měření barevnosti. Protože byly při měření distribuce velikosti částic naměřeny vyšší hodnoty, byly vzorky podrobeny ještě dodatečnému mletí, a poté byla opět změřena velikost těchto částic. Vzorky vypálené na 1000 °C byly podrobeny testu termické stability prostřednictvím žárového mikroskopu a také byly aplikovány do keramické glazury, kde byla opět změřena barevnost keramických střeptů. Vzorky byly také porovnány se standardem, což je základní pigment  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , tedy pigment bez přídavku lanthanoidu.

V další části práce byl testován vliv rostoucího rozsahu substituce na změnu pigmentově-aplikačních vlastností pigmentů, a to konkrétně pro substituci ionty  $\text{Gd}^{3+}$  v rozsahu  $x = 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ . Tyto vzorky byly vypáleny na teplotu 1000 °C při době výpalu 120 minut. U všech vzorků byla změřena velikost částic, barevnost a fázové složení bylo ověřeno pomocí rentgenové difrakční analýzy. Rovněž byly pigmenty aplikovány do keramické glazury, a také byla změřena jejich teplotní stabilita na žárovém mikroskopu. Pigmentově-aplikační vlastnosti vzorků byly opět porovnány se stejnými charakteristikami standardu, tzn.  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ .

V poslední části práce byl studován vliv změny kalcinačního režimu na fázové složení vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Tento vzorek byl mimo standardního výpalu na 1000 °C po dobu 120 minut vypálen i na dobu 60 minut, 5 minut, a také vytažen hned z pece za horka. Také byl testován nadbytek 10 % oxidu bismutitého nad stechiometrické množství, jelikož část bismutu se během procesu mohla odpařovat. U všech těchto vzorků bylo ověřeno fázové složení pomocí rentgenové difrakční analýzy.

Hodnocení pigmentově-aplikačních vlastností zahrnuje také posouzení kvality připravených pigmentů vzhledem ke schopnosti vybarvování organických pojivových systémů a keramických glazur.



## 4.1 Vliv lanthanoidů na kvalitu pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$

### 4.1.1 Vliv teploty výpalu na fázovém složení pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$

U vybraných vzorků, jejichž požadované složení vystihuje obecný vzorec  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ , bylo ověřeno fázové složení pomocí rentgenové difrakční analýzy. Pro teplotu kalcinace 900 °C byly proměřeny vzorky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  a  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , pro kalcinační teplotu 1000 °C byly proměřeny pigmenty se všemi vnesenými ionty lanthanoidů.

Fázové složení vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ , kde  $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}, \text{La}^{3+}$ , které byly připraveny kalcinací na teplotu 900 °C je uvedeno v tabulce 9.

U vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  byl detekován třífázový systém, kdy základní majoritní fázi  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  doplňovaly fáze  $\text{BiFeO}_3$  a  $\text{LaFeO}_3$ . Vzhledem k tomu, že nebyla prováděna Rietvaldova analýza, není možné přesně určit množství jednotlivých fází v systému, nicméně přibližnou hodnotu lze odhadnout z RIR faktoru, případně z intenzit jednotlivých píků v difraktogramu. U vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  byl obsah majoritní fáze  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  cca 77 %,  $\text{BiFeO}_3$  18 % a nejmenší podíl cca 5 %  $\text{LaFeO}_3$ . Základní majoritní fáze  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  stejně jako fáze  $\text{BiFeO}_3$  vykristalizovala v trigonální soustavě, fáze  $\text{LaFeO}_3$  v soustavě orthorombické. Příslušný difraktogram je uveden v příloze na obrázku I. V tomto difraktogramu jsou vyhodnoceny jednotlivé fáze, nicméně jeden z píků, který se objevil na hodnotě úhlu  $2\theta$  34,23° nebylo možné jednoznačně přiřadit ke konkrétní fázi. Lze odhadnout, že tento pík představuje malé množství nezreagovaného  $\text{La}_2\text{O}_3$ , nicméně aby bylo možné spolehlivě identifikovat jednotlivé fáze, je nutno odečíst z difraktogramu alespoň tři jasně detekovatelné píky pro jednu fázi.

U vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  byl již detekován pouze dvoufázový systém, kdy základní majoritní fázi  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  doplňovala fáze  $\text{GdFeO}_3$ , která se dle intenzity píků v porovnání s majoritní fází objevovala ve vzorku přibližně v 10 %, což odpovídalo stechiometrické navázce oxidu gadolitého. Fáze  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  vykristalizovala opět v soustavě trigonální, fáze  $\text{GdFeO}_3$  v soustavě orthorombické. Příslušný difraktogram s dvěma detekovanými fázemi je uveden v příloze na obrázku II. Za zmínku jistě stojí fakt, že pík na hodnotě úhlu  $2\theta$  34,23° se v tomto vzorku neobjevil a v difraktogramu nebyl ani žádný jiný pík, který byl nebyl přiřazen žádné z uvedených dvou fází.

Z vyhodnocení obou difraktogramů je patrné, že v případě vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  došlo k většímu zabudování iontů  $\text{Gd}^{3+}$  do systému, než tomu bylo v případě vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Tuto domněnku potvrdilo posléze i měření dalších pigmentově-aplikačních

vlastností, konkrétně barevnosti pigmentových částic, kdy u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  byla na první pohled výraznější změna barevného odstínu ve srovnání se standardem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , než u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ .

Tabulka 9: Fázové složení vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  kalcinovaných při teplotě 900 °C

Vzorek	Jednotlivé fáze
La	$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , $\text{LaFeO}_3$ , $\text{BiFeO}_3$
Gd	$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , $\text{GdFeO}_3$ ,

Všechny vzorky připravené kalcinací reakčních směsí na teplotu 1000 °C byly studovány z pohledu fázového složení a očekávalo se snížení počtu fází s vyšší teplotou výpalu. Fázové složení všech těchto vzorků je uvedeno v tabulce 10.

Jako první byl proměřen vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , tedy pigment bez včleněného lanthanoidu do perovskitové mřížky. Byl očekáván výskyt majoritní fáze  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , což bylo dle databáze PDF-2 potvrzeno. Druhou detekovanou fází byla  $\text{BiFeO}_3$ , jejíž množství se dle RIR faktoru a intenzity pík pohybovalo kolem 10 %. Přesné množství fází nelze jednoznačně určit mimo jiné z důvodu překrytí píku s nejvyšší intenzitou, nacházejícího se na hodnotě úhlu  $2\theta$  cca 32°. Na difraktogramu byl patrný také jeden pík s velmi nízkou intenzitou nacházející se na úhlu  $2\theta$  28,87°, jež by mohl představovat oxid bismutitý, případně jiný směsný oxid bismutu a železa, nicméně tento fakt nelze jednoznačně z grafu potvrdit. Obě detekované fáze vykrytalizovaly v trigonální soustavě. Dle intenzity jednotlivých pík lze také částečně zjistit informace o krystalinitě jednotlivých vzorků. Čím jsou píky intenzivnější, tím je krystalinita vyšší. U vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  byla v porovnání se vzorky dopovaných lanthanoidy zjištěna nižší míra krystalinity. Difraktogram vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  je uveden v příloze na obrázku III.

Po změření vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  byly proměřeny vzorky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$ , kde  $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}$ . U všech vzorků byly detekovány dvě fáze  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  a  $\text{LnFeO}_3$  s výjimkou vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , kde byla mimo tyto dvě fáze detekována i třetí fáze  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ . Majoritní fáze  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  vykrytalizovala v soustavě trigonální, fáze  $\text{LnFeO}_3$  v soustavě orthorombické. Nejvyšší krystalinitu vykazoval vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ho}_{0,1}\text{FeO}_3$ , dále následoval vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , což bylo určeno z intenzity pík. U ostatních vzorků byla hodnota intenzity pík velmi podobná, avšak ve srovnání se vzorkem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  pořád znatelně vyšší. Z tohoto pohledu lze tedy tvrdit, že včlenění lanthanoidu do perovskitové

mřížky zvyšuje krystalinitu výsledného systému. Prostřednictvím RIR faktoru bylo také sledováno, množství jednotlivých fází ve vzorcích. U jednotlivých vzorků se množství majoritní fáze  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  pohybovalo kolem 90 %, vyšší hodnota až kolem 95 % byla změřena u vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  a  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Dy}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Naopak znatelně nejnižší podíl základní fáze  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  obsahoval vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  lze považovat za problematický z hlediska fázového složení, a to nejen kvůli přítomnosti třetí fáze  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ , ale zejména kvůli většímu množství píků s nízkými intenzitami, díky čemuž je tento difraktogram obtížněji vyhodnotitelný. Zajímavý je zejména pík na úhlu  $2\theta$   $26,02^\circ$ , jež je u tohoto vzorku výraznější než u vzorků zbývajících. Lze předpokládat, že tento pík představuje malé zbytkové množství oxidu lanthanitého, příp. bismutitého, avšak tuto fázi nelze z databáze PDF-2 jednoznačně určit. Tento pík na přibližné hodnotě úhlu  $2\theta$   $26^\circ$  se v minimální míře objevil i u ostatních vzorků, avšak zde už to bylo pouze na hranicích detekovatelného množství. Z těchto tvrzení tedy lze tvrdit, že u vzorku je patrný vyšší podíl nezreagovaných oxidů než u vzorků ostatních.

V neposlední řadě je vhodné zmínit, že u některých vzorků bylo měření prováděno v úhlu  $2\theta$   $10-80^\circ$  a u zbývajících v úhlu  $2\theta$   $20-80^\circ$ . Toto bylo způsobeno tím, že po proměření prvních vzorků v úhlu  $2\theta$   $10-80^\circ$  bylo z difraktogramů jasně patrné, že v úhlu  $2\theta$   $10-20^\circ$  se nevyskytuje žádný pík. Difraktogramy vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$ , kde  $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}$  jsou uvedeny v příloze na obrázcích IV-X.

Tabulka 10: Fázové složení vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  kalcinovaných při teplotě  $1000^\circ\text{C}$

Vzorek	Jednotlivé fáze
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$	$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , $\text{BiFeO}_3$
Dy	$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , $\text{DyFeO}_3$
Er	$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , $\text{ErFeO}_3$
Ho	$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , $\text{HoFeO}_3$
La	$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , $\text{LaFeO}_3$ , $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$
Eu	$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , $\text{EuFeO}_3$
Nd	$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , $\text{NdFeO}_3$
Gd	$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , $\text{GdFeO}_3$

#### 4.1.2 Vliv teploty výpalu na velikosti částic pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$

Po ověření fázového složení pigmentů  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ , jež je popsáno v kapitole 4.1.1., byla změřena velikost pigmentových částic, a to pro obě kalcinační teploty, tedy  $900^\circ\text{C}$

a 1000 °C. V tabulce 11 jsou uvedeny hodnoty  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$  pigmentů, které byly připraveny kalcinací při teplotě 900 °C.

Z výsledků uvedených v tabulce 11 vyplývá, že všechny vzorky vykazují příliš vysoké hodnoty  $d_{90}$ , a tím poměrně širokou distribuci velikosti částic. Běžné hodnoty  $d_{90}$  u komerčně vyráběných anorganických pigmentů se pohybují maximálně do 10-15  $\mu\text{m}$ , ale spíše i v nižších hodnotách, v závislosti na jejich předpokládaném aplikačním využití. Vyšší hodnoty jsou zřejmě způsobeny vytvořením aglomerátů mezi jednotlivými částicemi. Hodnoty  $d_{50}$  jsou již podstatně nižší a pohybují se ve většině případů kolem 2  $\mu\text{m}$ . Trochu nižší hodnota byla změřena u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Dy}_{0,1}\text{FeO}_3$ , nicméně za zmínku stojí zejména vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , kdy byla změřena zřetelně nižší hodnota, a to cca kolem 1  $\mu\text{m}$ . Velký rozdíl je také patrný v porovnání vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  se standardem bez přídavku lanthanoidu, tedy  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , takže lze říci, že ionty gadolinia mají na velikost pigmentových částic pozitivní efekt.

Dále je vhodné porovnat hodnoty velikosti částic vzhledem k fázovému složení, a to pro vzorky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  a  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , u kterých bylo fázové složení pro kalcinační teplotu 900 °C ověřováno. Z výsledků fázové analýzy bylo patrné, že ionty  $\text{Gd}^{3+}$  se do systému zabudovaly výrazně lépe než ionty  $\text{La}^{3+}$ . Tento fakt zřejmě ovlivnil také hodnoty velikosti částic u těchto vzorků. Významný rozdíl je patrný zejména u hodnot střední velikosti částic ( $d_{50}$ ), a také u hodnot  $d_{90}$ . Pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  byly naměřeny tyto hodnoty výrazně nižší v porovnání se vzorkem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , a také distribuční křivka byla pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  výrazně užší.

Tabulka 11: Hodnoty velikosti částic vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  (900 °C)

Vzorek	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$	0,59	2,60	32,89
Dy	0,40	1,92	29,18
Er	0,51	2,24	36,97
Ho	0,51	2,17	38,13
La	0,54	2,62	44,64
Eu	0,50	2,63	47,64
Nd	0,49	2,76	44,41
Gd	0,35	1,02	21,39

Velikost částic připravených práškových materiálů byla proměřena i pro teplotu výpalu 1000 °C a získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 12.

Z tabulky 12 je možné vyčíst, že nejnižší hodnoty  $d_{50}$  i  $d_{90}$  byly stejně jako pro teplotu 900 °C naměřeny pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Hodnoty střední velikosti částic ( $d_{50}$ ) vzorků kalcinovaných při teplotě 1000 °C jsou poměrně srovnatelné s hodnotami naměřenými pro stejné vzorky, avšak připravené kalcinací při teplotě 900 °C, a opět se pohybují v průměru kolem hodnoty 2  $\mu\text{m}$ . Stejně tak hodnoty  $d_{90}$  jsou v průměru velmi podobné pro vzorky kalcinované při obou teplotách. Je tedy zajímavým zjištěním, že v případě zvýšení kalcinační teploty o 100 °C a také zvýšením zádrže na dané teplotě z 1 hodiny na 2 hodiny nedochází k výraznému ovlivnění granulometrického složení.

Velmi důležitou skutečností, jež platí pro obě kalcinační teploty, tedy 900 °C i 1000 °C je pozitivní vliv včleňování lanthanoidů do perovskitové mřížky pigmentu  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  na hodnoty velikosti částic. Tento fakt se projevil zejména u střední hodnoty pigmentových částic ( $d_{50}$ ), kdy přidavek příslušného lanthanoidu tuto hodnotu významně snížil.

Tabulka 12: Hodnoty velikosti částic vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  (1000 °C)

Vzorek	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$	0,57	3,05	33,90
Dy	0,55	2,54	37,21
Er	0,72	2,82	48,94
Ho	0,64	2,61	37,30
La	0,45	1,88	23,64
Eu	0,49	1,66	22,16
Nd	0,52	1,97	24,06
Gd	0,36	1,17	14,77

Závěrem tedy lze shrnout, že teplota výpalu nijak výrazně neovlivnila distribuci velikosti částic. Prokazatelně nejlepší výsledky, tedy nejnižší hodnoty střední velikosti částic ( $d_{50}$ ) byly změřeny v případě vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Dále lze říci, že přidavek lanthanoidů do hostitelské mřížky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  snížil velikost pigmentových částic. Míra snížení je u každého z lanthanoidů individuální. Hodnoty  $d_{90}$  všech vzorků však byly obecně vysoké, proto bylo nutné provést dodatečnou úpravu vzorků mletím v planetárním mlýnu.

Pro tento účel bylo zvoleno dodatečné mokré mletí v planetárním mlýnu po dobu 10 min. při rychlosti otáček 200 ot./min. Vzorky byly mlety v prostředí ethanolu a mlecích zirkonových tělísek. Cílem bylo snížit hodnoty  $d_{90}$  pod hranici 10  $\mu\text{m}$ , tak aby bylo možné tyto pigmenty považovat za vhodné pro aplikace do organických pojivových systémů a keramických glazur. Dodatečné mletí bylo provedeno jen pro teplotu výpalu 1000 °C, a to proto, že tato

teplota se z hlediska fázového složení syntetizovaných pigmentů jevila jako vhodnější, jelikož došlo k lepšímu zabudování lanthanoidů do hostitelské mřížky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ . Konkrétní hodnoty velikosti částic pro všechny připravené vzorky kalcinované při 1000 °C a upravené mletím jsou uvedeny v tabulce 13.

Z naměřených hodnot v tabulce 13 je patrné, že dodatečným mletím byly výrazně sníženy hodnoty  $d_{50}$  a zejména  $d_{90}$ . Tím se velmi zúžila distribuční křivka a téměř vymizely velké aglomeráty částic. Střední hodnota velikosti částic  $d_{50}$  téměř všech vzorků, včetně  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , byla mletím snížena na hodnoty nižší než 1  $\mu\text{m}$ . Stejně tak hodnoty  $d_{90}$  všech vzorků byly mletím sníženy pod hranici 8  $\mu\text{m}$ . Ve srovnání vzorků jednotlivých lanthanoidů a standardu  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  již nebyl patrný významný rozdíl v hodnotách střední velikosti částic ( $d_{50}$ ), nicméně v hodnotách  $d_{90}$  je stále patrný pozitivní vliv včleňování lanthanoidů do hostitelské mřížky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  na velikost částic. Tento vliv se neprojevil pouze u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Er}_{0,1}\text{FeO}_3$ , kde byla naopak naměřena vyšší hodnota  $d_{90}$  než u  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ . Mezi ostatními vzorky s obsahem lanthanoidů nebyly naměřeny významné rozdíly v granulometrickém složení. Nejmenší hodnoty  $d_{50}$  byly změřeny u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , což potvrzuje příznivý vliv přídavku gadolinia na velikost částic pro tento typ pigmentů.

Tabulka 13: Hodnoty velikosti částic mletých vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  (1000 °C)

Vzorek	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{FeO}_3$	0,32	0,86	5,09
Dy	0,33	0,87	2,78
Er	0,36	1,11	7,41
Ho	0,31	0,77	2,61
La	0,32	0,86	3,64
Eu	0,32	0,83	3,59
Nd	0,33	0,93	3,27
Gd	0,30	0,72	4,04

#### 4.1.3 Vliv teploty výpalu na barevnost pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$

S velikostí pigmentových částic poměrně úzce souvisí jejich barevnost. Tudiž po úpravě granulometrického složení vzorků na vzájemně srovnatelné hodnoty bylo docíleno odstranění vlivu rozdílné velikosti částic na barevnost pigmentů. Barevnost pigmentových částic patří mezi jednu z nejdůležitějších pigmentově-aplikačních vlastností. Barevnost byla posuzována jednak subjektivním vizuálním porovnáním se standardem, tak i objektivním měřením dle systému CIELAB. Barevnost pigmentů byla hodnocena pro obě kalcinační teploty, tedy 900 °C

i 1000 °C, a to po aplikaci pigmentů do organického pojivového systému v plném i v ředěném tónu 1:1 s TiO<sub>2</sub>. Naměřené hodnoty barevných souřadnic před úpravou granulometrického složení vzorků jsou uvedeny v tabulkách 14-17.

Z tabulky 14 (teplota výpalu 900 °C) je patrné, že nejvyšší hodnota jasu L\* byla změřena u vzorku Sr<sub>0,2</sub>Bi<sub>0,7</sub>Gd<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub>. Naměřená hodnota byla vyšší nejen v porovnání se standardem Sr<sub>0,2</sub>Bi<sub>0,8</sub>FeO<sub>3</sub>, ale i se zbývajícími vzorky s přísávkou různých lanthanoidů. Dle této souřadnice byl naopak nejvíce tmavý vzorek Sr<sub>0,2</sub>Bi<sub>0,7</sub>Eu<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub>. Nejvyšší hodnota souřadnice a\* byla změřena Sr<sub>0,2</sub>Bi<sub>0,7</sub>Gd<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub>, oproti ostatním vzorkům zde tedy byl vyšší podíl červeného odstínu. Podobně tomu bylo i u souřadnice b\*, kdy byla opět změřena vysoká hodnota u vzorku Sr<sub>0,2</sub>Bi<sub>0,7</sub>Gd<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub>, což vypovídá o větším množství žlutého odstínu. Rozdíl mezi jednotlivými lanthanoidy však v těchto souřadnicích nebyl až tak výrazný, což se projevilo v hodnotách celkové barevné difference  $\Delta E^*_{CIE}$ . Nejvyšší hodnota celkové barevné difference byla změřena pro vzorek Sr<sub>0,2</sub>Bi<sub>0,7</sub>Nd<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub>, což bylo způsobeno zejména nižšími hodnotami souřadnice a\*. Z hodnot barevných souřadnic a\* a b\* byly vypočteny hodnoty sytosti S. Nejvyšší hodnota sytosti byla zjištěna u vzorku Sr<sub>0,2</sub>Bi<sub>0,7</sub>Gd<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub>. Na rozdíl od vzájemně podobných hodnot  $\Delta E^*_{CIE}$ , už byly v hodnotách sytosti patrné výraznější rozdíly mezi jednotlivými vzorky.

Z hlediska subjektivního sledování vykazuje standard Sr<sub>0,2</sub>Bi<sub>0,8</sub>FeO<sub>3</sub> červenohnědý odstín. Podobné odstíny byly sledovány i u většiny vzorků s výjimkou vzorku Sr<sub>0,2</sub>Bi<sub>0,7</sub>Gd<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub>, který má jasně oranžovohnědý odstín. Toto subjektivní pozorování je v souladu s naměřenými vyššími hodnotami světlosti L\* a obou souřadnic a\* i b\*, tedy s obsahem vyššího podílu červeného a žlutého odstínu u tohoto vzorku. U ostatních vzorků nebylo možné subjektivním sledováním rozlišit výraznější změny barevných odstínů, proto byly pigmenty aplikovány do organického pojivového systému také v ředěném tónu 1:1 s TiO<sub>2</sub>. Barevné odstíny všech vzorků jsou zobrazeny v příloze ve vzorníku.

Tabulka 14: Barevné souřadnice vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  (900 °C) aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

Vzorek	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{\text{CIE}}$	S
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$	41,87	15,32	22,82	—	27,49
Dy	42,02	14,63	22,37	0,84	26,73
Er	41,27	13,94	20,45	2,81	24,75
Ho	41,38	14,31	21,79	1,53	26,07
La	41,70	15,24	22,92	0,21	27,52
Eu	40,16	14,37	21,45	2,38	25,82
Nd	41,19	13,87	20,91	2,50	25,09
Gd	43,07	16,10	22,83	1,43	27,94

Z tabulky 15 je zřejmé, že hodnoty celkové barevné difference mezi vzorky a standardem byly u ředěného tónu ve srovnání s tónem plným znatelně vyšší. V ředěném tónu se tedy více projevíly barevné změny způsobené včleněním lanthanoidů do hostitelské mřížky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ . V porovnání se standardem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  byly u všech vzorků naměřeny poměrně výrazně nižší hodnoty souřadnic  $a^*$  a  $b^*$ . Ve srovnání vzorků jednotlivých lanthanoidů mezi sebou byly naopak naměřeny hodnoty podobné. V souřadnicích  $L^*$  byly patrné značné rozdíly mezi vzorky a standardem i mezi vzorky navzájem. Největší hodnota  $L^*$  byla změřena u vzorku Er, což ovlivnilo i výslednou vysokou hodnotu celkové barevné difference. Při porovnání sytostí jednotlivých vzorků a standardu  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  jsou z tabulky 15 patrné poměrně značné rozdíly. U vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  byly naměřeny jednoznačně nejvyšší hodnoty sytosti, naopak nejnižší sytost byla změřena u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Er}_{0,1}\text{FeO}_3$ .

Nejvyšší hodnota celkové barevné difference byla pro aplikace do organického pojivového systému v plném i ředěném tónu změřena pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Er}_{0,1}\text{FeO}_3$  a subjektivně nejzajímavější odstín vykazoval vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Jako nejzajímavější tento odstín je považován zejména z hlediska skutečnosti, že ionty  $\text{Gd}^{3+}$  způsobily jasně viditelnou změnu barvy ve srovnání se vzorkem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , navíc z estetického hlediska byl tento odstín velmi příjemný. Z tohoto pohledu je tedy možné tyto dva pigmenty hodnotit jako potenciálně nejzajímavější z hlediska ovlivnění barevných vlastností ve srovnání se základní strukturou  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ .



Tabulka 15: Barevné souřadnice vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  (900 °C) aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 s  $\text{TiO}_2$

Vzorek	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{\text{CIE}}$	S
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$	62,62	13,85	18,38	—	23,01
Dy	61,91	11,18	15,91	3,71	19,45
Er	66,98	10,77	13,74	7,07	17,46
Ho	62,95	11,47	15,99	3,39	19,68
La	65,25	11,26	14,81	5,14	18,60
Eu	61,40	11,34	15,43	4,06	19,15
Nd	62,16	11,37	16,66	3,05	20,17
Gd	64,24	11,79	16,22	3,39	20,05

I pro vyšší kalcinační teplotu, tedy 1000 °C byly proměřeny barevné souřadnice  $L^*a^*b^*$  a vypočteny hodnoty  $\Delta E^*_{\text{CIE}}$  a sytosti S. Byl pozorován vliv teploty výpalu na změnu výše uvedených souřadnic, a také rozdíly mezi vzorky vypálenými při uvedené teplotě. Hodnoty barevných souřadnic po aplikaci do organického pojiva v plném tónu jsou uvedeny v tabulce 16.

První ze sledovaných souřadnic je světlost  $L^*$ . Z porovnání těchto hodnot pro obě kalcinační teploty je možné říci, že se zvýšením teploty výpalu došlo k mírnému zvýšení světlosti vzorků. Nejvyšší hodnota světlosti ze všech vzorků vypálených na 1000 °C byla získána opět u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  podobně jako tomu bylo u nižší kalcinační teploty. Z pohledu rozdílu oproti standardu  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  lze konstatovat, že rozdíly v souřadnici světlosti byly vyšší u kalcinační teploty 1000 °C. Hodnoty barevné souřadnice  $a^*$  se ve srovnání s nižší kalcinační teplotou (900 °C) zvýšily již výraznějším způsobem. Z této skutečnosti vyplývá, že s vyšší teplotou výpalu se zvyšoval podíl červeného odstínu v syntetizovaných pigmentech. Ze vzorků vypálených na 1000 °C byly naměřeny nejvyšší hodnoty  $a^*$  ve vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , což opět korespondovalo s měřením při nižší kalcinační teplotě. Hodnoty  $b^*$  lze pro obě teploty kalcinace považovat za srovnatelné, nicméně v porovnání jednotlivých lanthanoidů při teplotě výpalu 1000 °C opět jednoznačně nejvyšší hodnoty vykazoval vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Vyšší hodnoty  $a^*$  a  $b^*$  pochopitelně ovlivnily i hodnoty celkové barevné difference ve srovnání se vzorkem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ . Výrazné rozdíly byly naměřeny  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , u ostatních vzorků tyto difference nenabývaly významnějších hodnot. Z porovnání hodnot sytosti pro obě kalcinační teploty lze jednoznačně konstatovat, že vyšší hodnoty byly naměřeny pro vyšší kalcinační teplotu (1000 °C), což souvisí s vyšším podílem

červeného odstínu. Nejvyšší hodnota sytosti při teplotě 1000 °C byla opět naměřena pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , což potvrzuje významnou barevnou odlišnost tohoto vzorku od ostatních.

Tabulka 16: Barevné souřadnice vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  (1000 °C) aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

Vzorek	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{\text{CIE}}$	S
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$	42,69	18,54	22,87	—	29,44
Dy	42,18	18,78	22,53	0,66	29,33
Er	41,30	18,01	21,57	1,98	28,10
Ho	44,25	19,54	25,22	3,00	31,90
La	44,35	20,01	25,35	3,33	32,30
Eu	43,03	18,68	23,05	0,42	29,67
Nd	43,24	18,48	23,58	0,90	29,96
Gd	45,48	21,06	27,15	5,70	34,36

Hodnoty barevných souřadnic pigmentů aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu jsou uvedeny v tabulce 17. Z tabulky je patrné, že nejvyšší hodnota jasu byla změřena pro standard  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , všechny vzorky s přidávanými lanthanoidy měly tmavší odstíny, velmi významný rozdíl se projevil zejména u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Dy}_{0,1}\text{FeO}_3$ . V hodnotách souřadnic  $a^*$  není patrný žádný významnější trend mezi jednotlivými vzorky, a to ani v konfrontaci s kalcinační teplotou 900 °C. U souřadnice  $b^*$  byla výrazně nejvyšší hodnota naměřena pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ . V celkové barevné diferenci se projevila zejména nižší hodnota souřadnice  $b^*$  u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Dy}_{0,1}\text{FeO}_3$ , jejímž následkem byla u toho největší celková barevná diference. Hodnota sytosti byla zjištěna nejvyšší u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  nicméně jen nepatrně nižší hodnotu sytosti měl vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , u kterého byla její vysoká hodnota vypočtena i pro nižší kalcinační teplotu v aplikaci v plném i ředěném tónu. V případě porovnání barevných souřadnic pigmentů aplikovaných do organického pojiva v ředěných tónech při obou kalcinačních teplotách lze říci, že není patrný žádný významný trend ve změně barevných souřadnic, ale toto je vždy individuální v závislosti na přidávaném lanthanoidu.

Tabulka 17: Barevné souřadnice vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  (1000 °C) aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 s  $\text{TiO}_2$

Vzorek	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{\text{CIE}}$	S
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$	66,70	12,56	15,70	—	20,11
Dy	58,49	14,09	16,00	8,35	21,32
Er	69,53	11,30	12,68	4,32	16,98
Ho	63,50	13,94	17,47	3,90	22,35
La	65,22	14,33	18,01	3,26	23,02
Eu	62,77	12,74	15,15	3,97	19,79
Nd	65,55	11,80	14,64	1,74	18,80
Gd	65,74	14,08	17,48	2,53	22,45

Při porovnání obou kalcinačních teplot, tedy 900 °C a 1000 °C, v aplikacích do organického pojiva v plném a ředěném tónu vykazoval nejvýznamnější barevné odlišnosti jednoznačně vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Tento fakt se projevil zejména při vyšší kalcinační teplotě a byl potvrzen i subjektivním sledováním vzorku. Jako další potenciálně zajímavý pigment lze označit vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Er}_{0,1}\text{FeO}_3$ , nicméně v tomto případě naopak spíše pro kalcinační teplotu 900 °C.

#### 4.1.4 Vliv velikosti částic na barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$

Jak už bylo zmíněno v kapitole 4.1.3., vzorky po původní syntéze tvořily vyšší množství aglomerátů, proto byla nutná jejich úprava mletím. Jelikož barevnost je ovlivňována velikostí částic, bylo vhodné změřit i barevné vlastnosti dodatečně pomletých částic kalcinovaných při teplotě 1000 °C. Barevné vlastnosti byly změřeny pro všechny vzorky po aplikaci do organického pojivového systému v plném i v ředěném tónu, hodnoty barevných souřadnic jsou uvedeny v tabulkách 18 a 19.

Z tabulky 18 je patrné, že po granulometrické úpravě se u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  i u všech vzorků obsahujících lanthanoidy výrazně zvýšily hodnoty všech tří barevných souřadnic  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$ , a tím se také výrazně navýšily hodnoty sytosti v porovnání se vzorky před touto úpravou, jejichž hodnoty barevných souřadnic jsou uvedeny v tabulce 16. Na základě porovnání hodnot jasu lze říci, že nejvyšší hodnota byla naměřena u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , přičemž u tohoto vzorku je patrný i nejvýraznější nárůst této souřadnice ve srovnání se vzorky před granulometrickou úpravou. Toto pravděpodobně souvisí se skutečností, že u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  došlo během mletí k výraznému zúžení distribuční křivky, což mělo za následek výše uvedenou

změnu barevných vlastností. U vzorků jednotlivých lanthanoidů se tato skutečnost projevila také, nicméně v porovnání se vzorkem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  s nižší mírou intenzity. Pokud jsou porovnány jednotlivé vzorky mezi sebou, lze říci, že všechny barevné souřadnice se po mletí více vyrovnaly, již nebyly patrné tak výrazné barevné rozdíly, jako byly u vzorků před mletím. I v tomto případě byly největší hodnoty souřadnic  $a^*$  a  $b^*$  naměřeny u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , což potvrdilo myšlenku, že u tohoto vzorku dochází k největší změně barevného odstínu, a to konkrétně ke zvýšení žlutého a červeného odstínu v porovnání se standardem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ . Porovnáním hodnot sytosti byla zjištěna nejsytější barva vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  následována vzorkem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , což je samozřejmě ovlivněno nejvyššími hodnotami souřadnic  $a^*$  a  $b^*$  u těchto vzorků. Naopak nejnižší hodnoty sytosti byly změřeny u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$  s poměrně velkou odchylkou od ostatních vzorků. U toho vzorku byla také naměřena nejvyšší celková barevná diference. Z hlediska výše uvedených skutečností lze říci, že největší barevné změny oproti standardu  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  byly zjištěny u vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  a  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ .

Tabulka 18: Barevné souřadnice mletých vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  (1000 °C) aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

Vzorek	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*_{\text{CIE}}$	S
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$	50,86	22,46	32,56	—	39,56
Dy	48,80	21,89	29,91	3,40	37,06
Er	48,54	21,85	29,83	3,63	36,98
Ho	49,72	22,39	31,20	1,77	38,40
La	49,51	21,62	31,09	2,16	37,87
Eu	48,69	22,34	30,37	3,08	37,70
Nd	48,06	21,06	29,11	4,66	35,93
Gd	49,21	22,56	31,26	2,10	38,55

Z tabulky 19 vyplývá, že hodnoty barevných souřadnic aplikací v ředěném tónu po granulometrické úpravě opět výrazně vzrostly, podobně jako tomu bylo po aplikaci do organického pojiva v plném tónu. Po porovnání jednotlivých souřadnic lze říci, že mletí zvýšilo podíl červených a žlutých odstínů, tedy došlo ke zvýšení hodnot souřadnic  $a^*$  a  $b^*$ , nicméně parametr jasu  $L^*$  mletí v aplikacích do organického pojiva v ředěném tónu příliš neovlivnilo. Z výše uvedeného tedy logicky plyne skutečnost, že pomleté vzorky byly sytější. Při porovnání vzorků mezi sebou jsou patrné poměrně výrazné rozdíly mezi jednotlivými vzorky i v porovnání se standardem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ . Nejvyšší hodnoty všech barevných souřadnic, včetně

parametru sytosti, byly naměřeny u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , což je zajímavým zjištěním, zejména v kontrastu s nižšími hodnotami barevných souřadnic tohoto vzorku po aplikaci do organického pojiva v plném tónu. Vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  se opět vyznačoval vyššími hodnotami všech barevných souřadnic z plného tónu i v tónu ředěném.

Tabulka 19: Barevné souřadnice mletých vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  (1000 °C) aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 s  $\text{TiO}_2$

Vzorek	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{\text{CIE}}$	S
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$	65,24	16,52	23,21	—	28,49
Dy	64,96	17,16	22,67	0,88	28,43
Er	66,82	15,25	19,32	4,39	24,61
Ho	65,63	15,99	21,46	1,88	26,76
La	64,73	16,39	22,59	0,82	27,91
Eu	62,30	17,88	22,17	3,40	28,48
Nd	67,39	20,28	27,10	5,82	33,85
Gd	65,05	19,09	24,44	2,85	31,01

Závěrem lze shrnout, že u vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  byly zjištěny nejvyšší barevné změny v porovnání se standardem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , které se projevíly po aplikaci do organického pojiva v plném i v ředěném tónu při obou kalcinačních teplotách 900 °C i 1000 °C. Naměřené hodnoty byly podpořeny i subjektivním hodnocením, kdy u tohoto vzorku byl zejména v plných tónech vidět jasný oranžovohnědý odstín v porovnání se zbývajícími tmavšími červenohnědými odstíny ostatních vzorků.

#### 4.1.5 Tepelná stabilita pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$

Tepelná stabilita pigmentů  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  byla testována pro vzorky kalcinované při 1000 °C. Tato vlastnost byla měřena pomocí žárového mikroskopu, kdy jako výsledný výstup byla vyhodnocována křivka úbytku plochy vzorku v závislosti na teplotě. Tato křivka vykazovala několik zlomů, tedy skokových úbytků plochy, které byly metodou tečen vyhodnocovány. Jako nejdůležitější zlom je považován první skokový úbytek plochy, tedy nejnižší teploty, při které pigment mění svoji plochu. Dále byly vyhodnoceny zbytkové plochy vzorků při finální teplotě 1150 °C. U některých vzorků byly patrné i další zlomy, jež jsou v tabulce 20 označeny body B a C.

Z tabulky 20 je patrné, že v měřeném intervalu do teplot cca 1150 °C došlo ve všech vzorcích k určitému plošnému úbytku vzorku. Nejprve byl proměřen standard, tedy vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  u něhož byl změřen první skokový zlom na křivce při teplotách pod 700 °C a dále byly vyhodnoceny další dva skokové úbytky plochy při teplotách nad 1000 °C. Malý zlom byl v grafu patrný i kolem 900 °C, byl však pod hranicí vyhodnotitelnosti, tudíž nebyl dále uvažován. Záznam žárové mikroskopické křivky vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  je uveden v příloze na obrázku XI.

Následně byly proměřeny všechny ostatní vzorky s obsahem příslušných lanthanoidů. V porovnání se vzorkem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  je patrné, že první skokový úbytek plochy byl u těchto vzorků zaznamenán většinou při teplotách mírně nad 700 °C, tedy cca o 30 až 50 °C výše než u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Výjimku tvořily vzorky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  a  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ . U vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  byl první úbytek plochy zaznamenán při teplotě nižší než u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , naopak u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$  byl tento úbytek zaznamenán při teplotě výrazně vyšší, přesahujících 1000 °C. Tato skutečnost byla následně potvrzena opakovaným měřením tohoto vzorku. Lze tedy říci, že nejmenší tepelná stabilita byla zjištěna u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , naopak jednoznačně nejvíce tepelně stabilní pigment byl vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ . U některých vzorků bylo možné identifikovat i další skokové úbytky plochy, které probíhaly již vždy nad teplotou 1000 °C a jsou také uvedeny v tabulce 20. V neposlední řadě je vhodné zmínit horší reprodukovatelnost vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ho}_{0,1}\text{FeO}_3$ , kdy jednotlivé úbytky byly špatně vyhodnotitelné, a proto zde byl vyhodnocen jen první úbytek plochy, tedy bod A. Nakonec byly také určeny zbytkové velikosti plochy (%) při teplotě 1150 °C. Z níže uvedené tabulky je vyplývá, že nejvyšší naměřená hodnota téměř 90 % byla zjištěna u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , naopak nejnižší hodnota u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , která byla i výrazně nižší než u vzorků obsahující ostatní lanthanoidy. Tato informace opět potvrzuje, že přidavek lanthanoidu do hostitelské mřížky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  zvyšuje tepelnou stabilitu vzorků a v tomto směru je jednoznačně nejefektivnější přidavek iontů  $\text{Nd}^{3+}$ . Záznamy žárově mikroskopických křivek všech měřených vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$  jsou uvedeny v příloze na obrázcích XII-XVIII.

Tabulka 20: Tepelná stabilita vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$

Vzorek	A (°C)	B (°C)	C (°C)	zbytková % při T 1150 °C
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$	683	1004	1118	42,5
Dy	734	1127	1181	63,9
Er	720	1134		62,9
Ho	743			62,5
La	698	1132		52,4
Eu	703	1151		64,0
Nd	1027			88,3
Gd	675	1149		64,5

#### 4.1.6 Aplikace pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ do keramických glazur

Dle zadání diplomové práce byly pigmenty  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  kromě měření základních pigmentově-aplikačních vlastností v organickém pojivovém systému aplikovány i do keramických glazur. Byly vybrány dvě keramické glazury G 028 91 a G 070 91. Pigmenty byly do glazury aplikovány v hmotnostních koncentracích 1; 2; 3; 5; 7,5 a 10 %. Po vypálení byla sledována kvalita probarvených povrchů na keramických střepech, a také hodnoceny barevné vlastnosti těchto povrchů.

Keramické střepey s glazurou G 028 91 celé popraskaly, tato glazura byla tedy vyhodnocena jako zcela nevhodná pro tento typ pigmentu. Naopak glazuru G 070 91 bylo možné z tohoto pohledu hodnotit velmi pozitivně, ačkoliv ojedinělé prasklinky v keramických střepech se objevily i u tohoto typu glazury. Z estetického hlediska byla určena vhodná koncentrace 5 hm. % pigmentu v glazuře, jelikož nižší koncentrace vykazovaly velmi světlou žlutou barvu, při vyšších koncentracích se tato barva měnila postupně na žlutohnědou až hnědou, přičemž při nejvyšší koncentraci 10 hm.% pigmentu vykazoval střep nestejně zbarvení s výraznými tmavě hnědými fleky.

Nejprve byly měřeny barevné souřadnice různých koncentrací pigmentu  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  v glazuře G 070 91, jejichž hodnoty jsou uvedeny v tabulce 21. Z tabulky 21 je zřejmé, že se zvyšující se koncentrací  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  v glazuře klesala hodnota jasu  $L^*$ . Zmiňovaný pokles vykazoval téměř lineární charakter. Naopak souřadnice  $a^*$  nabývala s vyššími koncentracemi  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  vyšších hodnot, z čehož vyplývá, že se zvyšoval podíl červeného odstínu. Zajímavý charakter vykazovala souřadnice  $b^*$ , zde došlo nejprve ke zvýšení této souřadnice

následně se od koncentrací vyšších než 5 hm.%  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  v glazuře tato souřadnice velmi výrazně snižovala. Příslušná změna odpovídá skutečnosti, že nejprve došlo ke změně odstínu ze světle žluté na tmavě žlutou, ale při koncentracích vyšších než 5 hm.%  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  již převládal hnědý až tmavě hnědý odstín. Souřadnice  $a^*$  a  $b^*$  se samozřejmě projeví i na hodnotách sytosti, kdy nejvyšší hodnoty sytosti byly naměřeny pro aplikaci obsahující 5 hm.% pigmentu v glazuře. Naopak nejnižší hodnoty sytosti byly naměřeny pro nejnižší, a naopak nejvyšší zvolenou koncentraci pigmentu  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  v glazuře, tedy 1 a 10 hmotnostních procent.

Tabulka 21: Barevné souřadnice vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  po aplikaci do keramické glazury G 070 91

hm. % pigmentu	$L^*$	$a^*$	$b^*$	S
1 %	83,19	0,32	32,18	32,18
2 %	78,79	3,00	42,41	42,52
3 %	73,80	7,40	48,23	48,79
5 %	68,80	12,98	48,73	50,43
7,50 %	60,96	17,77	39,47	43,29
10 %	51,04	17,27	26,18	31,36

Jako nejvhodnější koncentrace z hlediska barevných vlastností keramického střeptu tedy byla zvolena koncentrace 5 hm.% pigmentu v glazuře. S uvedenou koncentrací, tzn. 5 hm.% pigmentu v glazuře G 070 91 byly připraveny také aplikace všech vzorků s obsahem lanthanoidů  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$  a byly změřeny jejich barevné souřadnice  $L^*a^*b^*$ . Vzorky byly porovnány se standardem a změřena celková barevná diference  $\Delta E^*_{\text{CIE}}$  a nakonec vypočteny také hodnoty sytosti S. Příslušné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 22.

Z tabulky 22 je patrné, že nejsvětlejším vzorkem byl vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Eu}_{0,1}\text{FeO}_3$ , nicméně rozdíl v porovnání se standardem  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  nebyl nijak výrazný. Naopak nejnižší hodnoty souřadnice  $L^*$  vykazoval vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ho}_{0,1}\text{FeO}_3$ , jednalo se tudíž o nejtmaší ze vzorků a v tomto případě již s poměrně výrazným rozdílem ve srovnání se vzorky ostatních lanthanoidů. Z hlediska barevné souřadnice  $a^*$  opět z průměru vybočoval vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ho}_{0,1}\text{FeO}_3$  s nejnižší hodnotou této souřadnice, tudíž s nejnižším podílem červeného odstínu. Podobně tomu bylo i u souřadnice  $b^*$ , kdy byla u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ho}_{0,1}\text{FeO}_3$  opět naměřena nejnižší hodnota. Z výše uvedených skutečností jasně vyplývá, že nejvyšší hodnoty  $\Delta E^*_{\text{CIE}}$  byly naměřeny u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ho}_{0,1}\text{FeO}_3$ , výraznější celková barevná diference byla



změřena i pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Eu}_{0,1}\text{FeO}_3$ , což bylo způsobeno zejména vyšší hodnotou  $L^*$ . Při porovnání vypočtených hodnot sytostí jednotlivých vzorků nelze vyzorovat výraznější rozdíly. Obrázky všech vzorků pigmentů aplikovaných do obou keramických glazur jsou uvedeny v příloze ve vzorníku.

Tabulka 22: Barevné souřadnice vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$  po aplikaci do keramické glazury G 070 91

Vzorek	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*_{\text{CIE}}$	S
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$	69,57	11,88	48,61	—	50,04
Dy	70,33	11,84	48,76	0,77	50,18
Er	70,53	12,22	48,84	1,04	50,35
Ho	66,23	13,89	46,49	4,44	48,52
La	68,77	12,98	47,22	1,95	48,97
Eu	71,61	10,76	47,92	2,42	49,11
Gd	68,44	13,2	47,74	1,94	49,53
Nd	70,31	11,87	48,89	0,76	50,31

## 4.2 Pigmentově-aplikační vlastnosti pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$

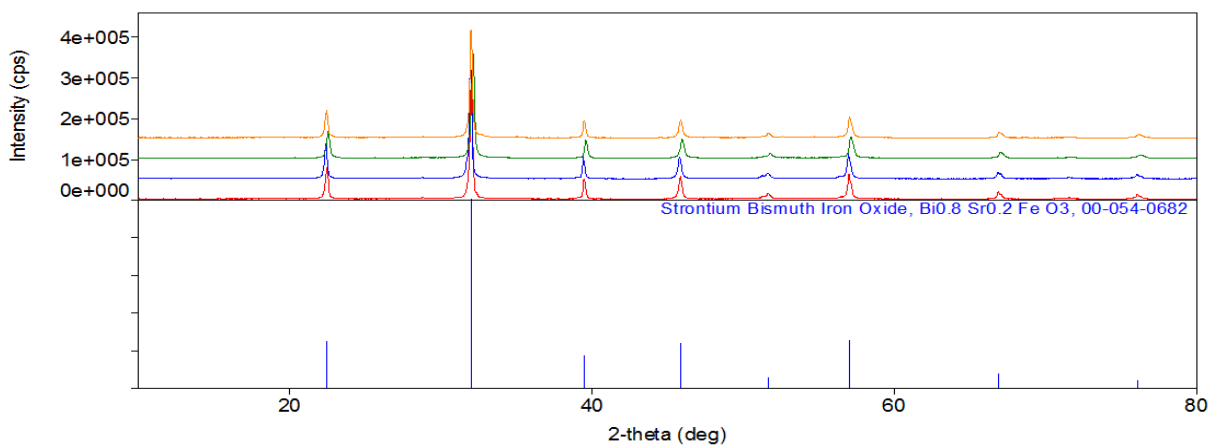
Na základě esteticky zajímavých oranžovohnědých odstínů, a také díky nízkým hodnotám velikosti částic byl vybrán jako potenciálně zajímavý pigment vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Tato část práce blíže popisuje, jak jsou ovlivněny pigmentově-aplikační vlastnosti syntetizovaného pigmentu  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  v závislosti na přidavku různého množství iontů  $\text{Gd}^{3+}$  do systému. Z pigmentově-aplikačních vlastností byly pro tyto vzorky změřeny velikost a barevnost částic, fázové složení bylo ověřeno pomocí rentgenové difrakční analýzy, termická stálost ověřena žárovým mikroskopem a rovněž byly tyto pigmenty aplikovány do keramických glazur. Kalcinační teplota byla pro všechny vzorky 1000 °C.

### 4.2.1 Vliv obsahu iontů $\text{Gd}^{3+}$ na fázové složení pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$

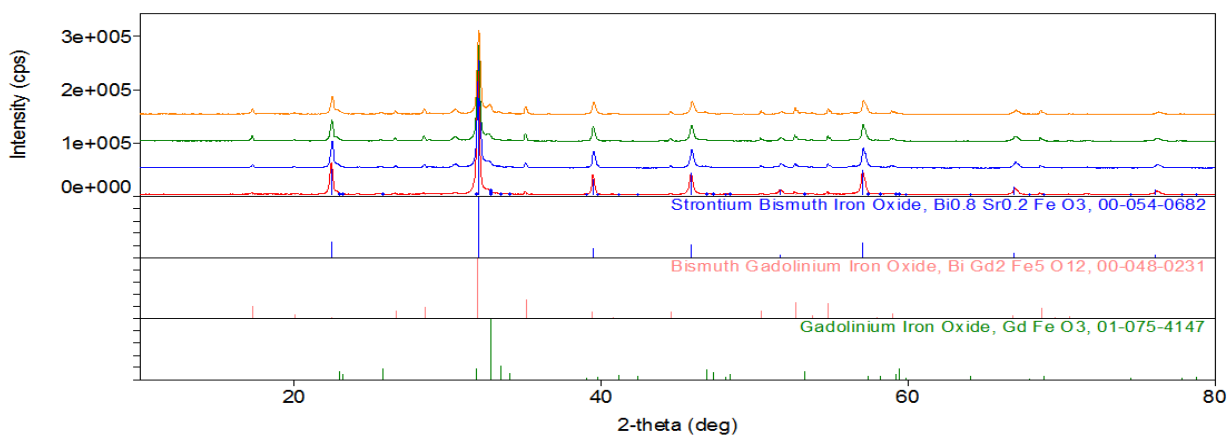
Fázové složení vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  je uvedeno v tabulce 23. Pro vzorky s obsahem gadolinia do hodnoty  $x = 0,1$  byl detekován dvoufázový systém, tedy základní majoritní fáze  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  a druhá fáze  $\text{GdFeO}_3$ . Množství fáze  $\text{GdFeO}_3$  s přibývajícím množstvím  $\text{Gd}^{3+}$  iontů v systému postupně mírně rostlo, což se projevilo na hodnotách RIR faktoru. Rovněž se tento fakt projevil zvyšováním intenzity píků, které byly dle databáze PDF-2 přiřazeny k fázi  $\text{GdFeO}_3$ , což představovalo zejména píky  $28,8^\circ 2\theta$  a  $71,6^\circ 2\theta$ . Jak už bylo zmíněno v kapitole 4.1.1., tak RIR faktor a intenzita jednotlivých píků slouží pouze

k přibližnému odhadu procentuálního zastoupení jednotlivých fází. Z tohoto pohledu lze říci, že se v těchto vzorcích nacházelo několik procent fáze  $\text{GdFeO}_3$ , pochopitelně s výjimkou vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , který byl detekován jako jednofázový. Majoritní fáze  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  vykryštovala v soustavě trigonální, fáze  $\text{GdFeO}_3$  v soustavě orthorombické. Z intenzity jednotlivých píků lze také částečně odhadnout míru krystalinity jednotlivých vzorků. V tomto případě nelze jednoznačně určit, zda se krystalinita vzorků s přidavkem vzorků zvyšuje či snižuje, jelikož byly rozdíly v jednotlivých difraktogramech velmi malé. Difraktogramy vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ , kde  $x = 0; 0,025; 0,05; 0,1$ , jsou uvedeny na obr. 1 a jsou seřazeny vzestupně dle rostoucího množství iontů  $\text{Gd}^{3+}$ .

Pro vzorky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ , kde  $x = 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$  byla kromě výše zmiňovaných dvou fází  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  a  $\text{GdFeO}_3$  detekována i třetí fáze  $\text{BiGd}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Tuto fázi představovaly zejména píky nacházející se na obr. 2 mezi úhly  $50-56^\circ 2\theta$ , ale i některé ostatní píky s nižší intenzitou. Fáze  $\text{BiGd}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  se v systému vyskytovala v přibližném množství 3 až 7 %, přičemž s rostoucím množstvím  $\text{Gd}^{3+}$  iontů v systému se množství této fáze zvyšovalo. Z těchto skutečností tedy lze říci, že větší množství gadolinia než  $x = 0,1$  se do perovskitového systému není schopno zcela zabudovat, což právě souvisí se vznikem této fáze. Fáze  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  vykryštovala v soustavě trigonální, fáze  $\text{GdFeO}_3$  v soustavě orthorombické a fáze  $\text{BiGd}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  v soustavě kubické. Z pohledu míry krystalinity lze říci, že se zvyšujícím množstvím  $\text{Gd}^{3+}$  se krystalinita mírně snižovala. Difraktogramy vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ , kde  $x = 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ , jsou uvedeny na obr. 2 a seřazeny vzestupně dle rostoucího množství iontů  $\text{Gd}^{3+}$ .



Obr. 1: Difraktogram vzorků  $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Gd_xFeO_3$  (1000 °C);  $x = 0$ (—);  $0,025$ (—);  $0,05$ (—);  $0,1$ (—)



Obr. 2: Difraktogram vzorků  $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Gd_xFeO_3$  (1000 °C);  $x = 0,15$ (—);  $0,2$ (—);  $0,25$ (—);  $0,3$ (—)

Tabulka 23: Fázové složení vzorků  $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Gd_xFeO_3$  (1000 °C)

Vzorek	Fáze
$x = 0$	$Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ ,
$x = 0,025$	$Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ , $GdFeO_3$
$x = 0,05$	$Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ , $GdFeO_3$
$x = 0,1$	$Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ , $GdFeO_3$
$x = 0,15$	$Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ , $GdFeO_3$ , $BiGd_2Fe_5O_{12}$
$x = 0,2$	$Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ , $GdFeO_3$ , $BiGd_2Fe_5O_{12}$
$x = 0,25$	$Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ , $GdFeO_3$ , $BiGd_2Fe_5O_{12}$
$x = 0,3$	$Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ , $GdFeO_3$ , $BiGd_2Fe_5O_{12}$

#### 4.2.2 Vliv obsahu iontů $Gd^{3+}$ na velikost pigmentových částic $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Gd_xFeO_3$

Distribuce velikosti částic byla proměřena přístrojem Mastersizer 2000/MU. Byl zjišťován vliv rostoucí koncentrace gadolinia v pigmentech  $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Gd_xFeO_3$  z hlediska střední velikosti částic ( $d_{50}$ ), a také z pohledu šířky distribuční křivky. Teplota výpalu byla pro všechny vzorky  $1000\text{ }^{\circ}C$ , doba výpalu činila 120 min. Vzorky byly již podrobeny dodatečnému mletí po dobu 10 minut v planetárním mlýnu za účelem úpravy granulometrického složení obdobným způsobem, jak je uveden v kapitole 4.1.2.. Hodnoty velikosti částic mletých vzorků  $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Gd_xFeO_3$  jsou uvedeny v tabulce 24.

Nejprve byl proměřen vzorek  $Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ , tedy vzorek bez přítomnosti iontů  $Gd^{3+}$ . Z tabulky 24 je zřejmé, že střední velikost částic ( $d_{50}$ ) se pohybovala na hodnotách cca  $1,4\text{ }\mu m$  a hodnota  $d_{90}$  nepřevyšovala  $8\text{ }\mu m$ . Z tohoto pohledu lze říci, že tyto hodnoty lze považovat za přijatelné ať už z hlediska aplikace do organických pojivových systémů, tak i pro aplikace do keramických glazur.

Následně byly proměřeny jednotlivé vzorky s obsahem gadolinia a jejich hodnoty porovnány se vzorkem  $Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ . V případě vzorků s malým přídatkem iontů  $Gd^{3+}$ , tedy vzorků  $Sr_{0,2}Bi_{0,775}Gd_{0,025}FeO_3$  a  $Sr_{0,2}Bi_{0,75}Gd_{0,05}FeO_3$ , bylo docíleno snížení hodnoty velikosti částic a s tímto spjaté zúžení distribuční křivky. Při zvýšení koncentrace  $Gd^{3+}$  se nicméně tento trend zastavil, a naopak došlo k výraznému zvýšení střední velikosti částic ( $d_{50}$ ) a zejména hodnot  $d_{90}$ , z čehož vyplývá, že u těchto vzorků došlo k výraznému rozšíření distribuční křivky. Tato skutečnost může být způsobena jednak vznikem aglomerátů částic, ale také rostoucím obsahem fází  $GdFeO_3$  a  $BiGd_2Fe_5O_{12}$ . Pokud by bylo nutné aplikovat pigmenty s obsahem Gd větším než  $x = 0,1$  v organických pojivových systémech, případně v keramických glazurách, bylo by vhodné upravit distribuční křivku těchto pigmentů intenzivnějším mletím.

Tabulka 24: Hodnoty velikosti částic vzorků  $Sr_{0,2}Bi_xGd_{0,8-x}FeO_3$  ( $1000\text{ }^{\circ}C$ )

Vzorek	$d_{10}$ ( $\mu m$ )	$d_{50}$ ( $\mu m$ )	$d_{90}$ ( $\mu m$ )
$x = 0$	0,58	1,42	7,85
$x = 0,025$	0,41	0,98	2,61
$x = 0,05$	0,40	1,00	3,59
$x = 0,1$	0,49	1,78	21,46
$x = 0,15$	0,44	2,02	19,74
$x = 0,2$	0,44	2,47	21,91
$x = 0,25$	0,42	3,18	22,39
$x = 0,3$	0,39	2,79	21,57

Z výše uvedených skutečností tedy plyne, že vhodná koncentrace iontů  $Gd^{3+}$  se z hlediska velikosti částic pohybuje do  $x = 0,05$ . S vyšším přídatkem iontů gadolinia se skokově zvyšuje hodnota  $d_{90}$  a s tímto velmi úzce souvisí také rozšiřování distribuční křivky. V neposlední řadě je také vhodné si všimnout, že po skokovém zvýšení velikosti částic mezi koncentracemi  $x = 0,05$  a  $x = 0,1$  se již s rostoucím přídatkem gadolinia zvyšovala velikost částic relativně mírně a poněkud nepravidelně.

#### 4.2.3 Vliv obsahu iontů $Gd^{3+}$ na barevnost pigmentů $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Gd_xFeO_3$

V této kapitole je popsáno, jak stoupající množství iontů  $Gd^{3+}$  ovlivňuje barevné vlastnosti výsledných pigmentů. Barevné vlastnosti byly proměřeny přístrojem Colour Quest XE, měření bylo provedeno po aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu, a také v tónu ředěném 1:1 s  $TiO_2$ . Výsledné hodnoty barevných souřadnic byly rovněž porovnány se vzorkem  $Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ , tedy vzorkem bez přítomnosti gadolinia.

Hodnoty barevných souřadnic po aplikaci do organického pojiva v plném tónu jsou uvedeny v tabulce 25. Z tabulky 25 je zřejmé, že s přídatkem  $Gd^{3+}$  iontů dochází zpočátku ke zvyšování jasové složky  $L^*$ . Tato souřadnice ovšem dosahuje maxima u vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,75}Gd_{0,05}FeO_3$  a při dalším přídatku  $Gd^{3+}$  iontů dochází k jejímu postupnému, relativně významnému, poklesu až na hodnoty nižší, než byly naměřeny u vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ . Obdobný trend je možné vyzorovat i v případě souřadnic  $a^*$  a  $b^*$ . Tyto souřadnice nejprve s přibývajícím množstvím  $Gd^{3+}$  iontů zvyšují svoji hodnotu, obě jsou nejvyšší opět pro vzorek  $Sr_{0,2}Bi_{0,75}Gd_{0,05}FeO_3$ , a poté dochází k poklesu obou souřadnic, tedy ke snižování podílu červeného a žlutého odstínu. Z pohledu celkové barevné diference je jasně vidět, že hodnota  $\Delta E^*_{CIE}$  nabývá již pro vzorek  $Sr_{0,2}Bi_{0,75}Gd_{0,05}FeO_3$  poměrně vysoké hodnoty více než 5, poté ovšem dochází k jejímu poklesu až do hodnoty  $x = 0,15$  a následně se hodnoty celkové barevné diference opět zvyšují. Nejvyšších barevných diferencí je dosaženo až pro vzorek  $Sr_{0,2}Bi_{0,5}Gd_{0,3}FeO_3$ , což je způsobeno jednak nižší jasovou složkou  $L^*$ , ale také nižšími podíly červených a žlutých odstínů, tedy souřadnic  $a^*$  a  $b^*$ , v porovnání se vzorkem  $Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ . Z hodnot sytosti je jednoznačné, že s přibývajícím množstvím  $Gd^{3+}$  iontů až do hodnoty  $x = 0,05$  dochází nejprve k mírnému zvyšování sytosti vzorků, ale při vyšším množství přidaného gadolinia již k výraznému poklesu této souřadnice. Nejvyšší hodnota sytosti byla naměřena opět pro vzorek  $Sr_{0,2}Bi_{0,75}Gd_{0,05}FeO_3$ , což souvisí s nejvyššími hodnotami  $a^*$  a  $b^*$  u tohoto vzorku.

Rozdíly v barevných vlastnostech vzorků byly patrné i subjektivním zkoumáním barevných odstínů. Z původně červenohnědého standardu  $Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$  se barevný odstín při

$x = 0,05$  měnil na světlejší oranžovohnědý a s vyšším přídatkem gadolinia se tento odstín měnil zpět na červenohnědý. Při vyšší koncentraci gadolinia než  $x = 0,2$  postupně převládal tmavší hnědý odstín.

Tabulka 25: Hodnoty barevných souřadnic vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  (1000 °C) aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

Vzorek	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{\text{CIE}}$	S
$x = 0$	41,63	15,83	20,95	—	26,26
$x = 0,025$	43,33	17,39	23,44	3,39	29,19
$x = 0,05$	44,41	18,41	25,04	5,58	31,08
$x = 0,1$	43,05	18,15	23,55	3,76	29,73
$x = 0,15$	40,92	15,11	21,01	1,01	25,88
$x = 0,2$	40,04	13,38	19,17	3,42	23,38
$x = 0,25$	39,16	11,76	17,80	5,71	21,33
$x = 0,3$	38,17	9,60	16,86	8,21	19,40

Hodnoty barevných souřadnic po aplikaci do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 s  $\text{TiO}_2$  jsou uvedeny v tabulce 26. Z hodnot jasu není možné jednoznačně určit nějaký trend. Hodnoty této složky  $L^*$  se mění nepravidelně, nejvyšší hodnota byla naměřena pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,55}\text{Gd}_{0,25}\text{FeO}_3$ . Lze ovšem říci, že přídatek gadolinia zvýšil jasovou složku, i když ne nijak výrazně. Z hodnot barevných souřadnic  $a^*$  a  $b^*$  lze již vypočítat trend obdobný, jako tomu bylo po aplikaci stejných vzorků do organického pojiva v plném tónu. Dochází tedy nejprve ke zvyšování hodnot  $a^*$  a  $b^*$  souřadnic, přičemž nejvyšší hodnoty jsou opět naměřeny pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,75}\text{Gd}_{0,05}\text{FeO}_3$ . V porovnání s plným tónem ovšem lze říci, že tento trend již není tak výrazný. Tato skutečnost se projevila i v hodnotách celkové barevné diference, které jsou v porovnání s plným tónem nepatrně nižší. Již pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,75}\text{Gd}_{0,05}\text{FeO}_3$  byla nicméně naměřena poměrně vysoká hodnota téměř srovnatelná s hodnotami pro plný tón. Při porovnání hodnot sytosti  $S$ , je zřejmé, že nejvyšších hodnot bylo dosaženo u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,75}\text{Gd}_{0,05}\text{FeO}_3$ , naopak nejnižší hodnoty byly naměřeny pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,5}\text{Gd}_{0,3}\text{FeO}_3$ .

Tabulka 26: Hodnoty barevných souřadnic vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  (1000 °C) aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 s  $\text{TiO}_2$

Vzorek	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{\text{CIE}}$	S
x = 0	60,30	12,08	12,65	—	17,49
x = 0,025	59,25	13,61	14,96	2,96	20,22
x = 0,05	61,83	13,60	16,20	4,15	21,15
x = 0,1	60,67	11,82	13,33	0,81	17,82
x = 0,15	62,25	10,86	13,62	2,50	17,42
x = 0,2	60,79	9,45	12,66	2,68	15,80
x = 0,25	63,88	7,56	12,07	5,80	14,24
x = 0,3	62,32	6,68	12,16	5,79	13,87

#### 4.2.4 Vliv obsahu iontů $\text{Gd}^{3+}$ na termickou stabilitu pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$

Termická stabilita vzorků s různými koncentracemi  $\text{Gd}^{3+}$  iontů byla ověřena pomocí žárového mikroskopu. V tabulce 27 jsou uvedeny hodnoty skokových úbytků plochy vzorku, které byly vyhodnoceny metodou tečen, a také zbytková % plochy při finální teplotě 1150 °C. Vzorek bez obsahu gadolinia, tedy  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  byl již proměřen a komentován v kapitole 4.1.5. a jeho žárová mikroskopická křivka je uvedena v příloze na obr. XI.

Z tabulky 27 je zřejmé, že se zvyšujícím se obsahem  $\text{Gd}^{3+}$  iontů se zvyšuje hodnota bodu A, tedy prvního skokového úbytku plochy. Tato hodnota se z původních cca 650 °C pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,775}\text{Gd}_{0,025}\text{FeO}_3$  zvýšila až k teplotě téměř 800 °C pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,5}\text{Gd}_{0,3}\text{FeO}_3$ , což lze považovat za poměrně výrazné zvýšení. U vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,775}\text{Gd}_{0,025}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,75}\text{Gd}_{0,05}\text{FeO}_3$  a  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  bylo možné vyhodnotit i další skokové úbytky plochy, jež jsou v tabulce označeny body B a C. Tyto úbytky se projeví až při teplotách nad 900 °C a s vyššími koncentracemi  $\text{Gd}^{3+}$  iontů již nebyly zaznamenány. Také byly vyhodnocovány % zbytkové plochy při teplotě 1150 °C. Zde je viditelné zvyšování této hodnoty s přibývajícím množstvím gadolinia ve vzorcích  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ . Z výše uvedených skutečností lze říci, že přidavek iontů  $\text{Gd}^{3+}$  zvyšuje termickou stabilitu vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  a pigmenty tohoto typu jsou termicky stabilní většinou minimálně do teplot 700 °C v závislosti na přidaném množství gadolinia. Žárové mikroskopické křivky všech měřených vzorků jsou uvedeny v příloze na obrázcích XIX-XXV.

Tabulka 27: Tepelná stabilita vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  (1000 °C)

Vzorek	A (°C)	B (°C)	C (°C)	zbytková % plochy při T 1150 °C
x = 0,025	646	990	1123	59,9
x = 0,05	692	939	1135	63,6
x = 0,1	748	1134		66,3
x = 0,15	716			67,5
x = 0,2	717			64,8
x = 0,25	754			67,2
x = 0,3	799			67,2

#### 4.2.5 Aplikace pigmentů $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ do keramických glazur

Pigmenty obecného vzorce  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  byly také aplikovány do keramických glazur. Obdobně jako v kapitole 4.1.6. byly vybrány keramické glazury G 028 91 a G 070 91. Nejprve byly aplikovány do glazury vzorky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  s různou koncentrací pigmentu v glazuře, tedy 1; 2; 3; 5; 7,5; a 10 hm.%. Následně byla vybrána vhodná koncentrace pigmentu, která činila 5 hm.% a pro tuto koncentraci byly proměřeny vzorky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ , kde  $x = 0; 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ .

Jelikož v případě aplikace pigmentů  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  do glazury G 028 91 došlo k popraskání keramického střepu, nebyly pro tuto glazuru již měřeny barevné souřadnice a tato glazura byla z hlediska možných aplikací vyhodnocena jako nevhodná. U glazury G 028 91 již byl keramický střep z estetického hlediska v mnohem lepším stavu, a tudíž byly pro tuto glazuru změřeny barevné souřadnice a vypočtena hodnota sytosti. Hodnoty barevných souřadnic vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  s různými koncentracemi pigmentů v glazuře jsou uvedeny v tabulce 28.

Z tabulky 28 je zřejmé, že s narůstajícím množstvím pigmentů aplikovaných do keramické glazury se snižovala hodnota jasů  $L^*$ . Souřadnice  $a^*$ , tedy podíl červeného odstínu se naopak s rostoucím množstvím pigmentu zvyšoval, a to poměrně výrazným způsobem. Zajímavý vykazovala souřadnice  $b^*$ , jež představuje množství žlutého odstínu. Nejprve došlo k jejímu zvyšování a od 5 hm% pigmentu v glazuře začala tato souřadnice velmi strmě klesat. Toto se projevilo i na hodnotách sytosti, které nejprve rostly, svého maxima dosáhly při 5 hm.% pigmentu a následně poměrně jednoznačně klesaly. Naměřené hodnoty jsou v souladu se subjektivním hodnocením vzorků, kdy pro 5 hm% byl patrný sytější žlutý odstín s homogenním vybarvením a z tohoto důvodu byla tato koncentrace vybrána jako nejvhodnější z hlediska dalších možných aplikací. Pro nižší koncentrace než 5 hm.% vykazoval keramický střep velmi



světlý žlutý odstín, a naopak pro vyšší koncentrace se odstín měnil na hnědý až tmavě hnědý a keramický střep přestával být homogenně zbarvený.

Tabulka 28: Barevné souřadnice vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  po aplikaci do keramické glazury G 070 91; různé koncentrace pigmentů v glazuře

hm.% pigmentu	L*	a*	b*	S
1 %	82,24	-0,04	35,81	35,81
2 %	81,18	2,10	37,73	37,79
3 %	75,88	6,11	47,32	47,71
5 %	66,81	14,24	47,57	49,66
7,50 %	60,08	18,60	40,82	44,86
10 %	51,35	17,00	26,73	31,68

V tabulce 29 jsou uvedeny hodnoty barevných souřadnic vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ , kde  $x = 0; 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$  aplikovaných do keramické glazury G 070 91 v množství 5 hm.%. Z tabulky je zřejmé, že v jasové složce není patrný výraznější trend. Nejvyšší hodnota souřadnice L\* byla naměřena pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , naopak nejnižší pro vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,65}\text{Gd}_{0,15}\text{FeO}_3$ . Obdobně tomu bylo u souřadnice a\*, kdy mezi výše uvedenými dvěma vzorky byl naměřen poměrně výrazný rozdíl v této souřadnici. Tato skutečnost je velmi zajímavá zejména z hlediska toho, že se jedná o vzorky s relativně malými rozdíly v koncentraci  $\text{Gd}^{3+}$  iontů. V souřadnici b\* nebyly naměřeny výraznější rozdíly, stejně tak byly u všech vzorků vypočteny podobné hodnoty sytosti. Významnější celková barevná diference byla změřena u vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Z výše uvedených skutečností vyplývá, že barevný odstín nebyl nijak výrazně ovlivněn množstvím přidaného gadolinia do systému  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ . U všech probarvených střepů převládal sytě žlutý odstín, což bylo sledováno a potvrzeno i subjektivním vizuálním hodnocením všech vzorků. Všechny keramické střepy byly zdokumentovány a jsou uvedeny v příloze.

Tabulka 29: Hodnoty barevných souřadnic vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  aplikovaného do keramické glazury G 070 91; 5 hm.% pigmentu v glazuře

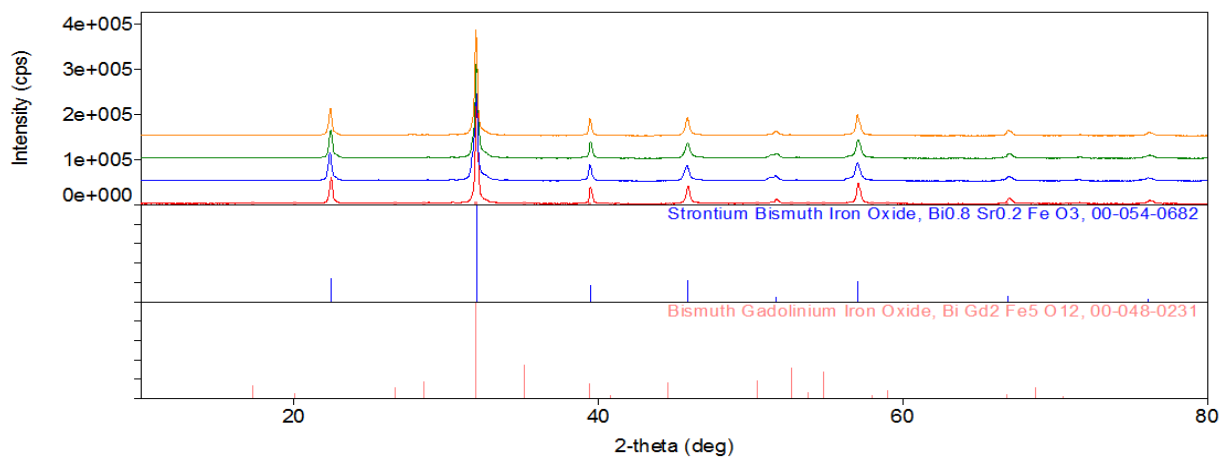
Vzorek	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{\text{CIE}}$	S
x = 0	69,08	12,68	49,00	—	50,61
x = 0,025	70,33	12,01	48,22	1,61	49,69
x = 0,05	70,50	12,24	48,83	1,49	50,34
x = 0,1	72,59	9,84	48,21	4,58	49,20
x = 0,15	67,12	14,03	47,75	2,69	49,77
x = 0,2	70,34	12,47	49,38	1,33	50,93
x = 0,25	71,99	11,25	49,05	3,24	50,32
x = 0,3	69,91	12,49	49,39	0,94	50,94

### 4.3 Optimalizace podmínek syntézy pigmentu složení $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$

V poslední části práce byla sledována možnost ovlivnění kalcinačního procesu, a tedy vliv podmínek syntézy na fázové složení pigmentu  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ . Kalcinační teplota byla pro všechny kalcinační režimy 1000 °C, jelikož byla během práce tato teplota vyhodnocena jako vhodnější. Byly syntetizovány 4 vzorky  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , které se lišily složením reakční směsi a dobou výpalu. Pro dva vzorky byla doba výpalu stanovena na 60 minut, přičemž v jednom z nich byl přidán  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  v nadbytku 10 % nad stechiometrickou navázkou, vzhledem k možnému odpařování iontů  $\text{Bi}^{3+}$  během kalcinace. U třetího vzorku byla doba kalcinace 5 minut, a u posledního byl vzorek vytažen z kalcinační pece hned za horka. Pro tyto 4 různé kalcinační režimy bylo sledováno fázové složení.

Difraktogramy jednotlivých kalcinačních režimů jsou uvedeny na obr. 3. Červená křivka představuje vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  vypálený na 1000 °C po dobu 60 min., modrá křivka vzorek vytažený z pece za horka, zelená křivka představovala dobu výpalu 5 min. a oranžová křivka představuje vzorek s 10 % nadbytkem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Z hlediska fázového složení byly ve všech vzorcích detekovány dvě základní fáze. Majoritní fázi představovala sloučenina  $\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ , druhou detekovanou fází byla  $\text{BiGd}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Na základě RIR faktoru bylo porovnáno množství jednotlivých fází v systému. Při tomto srovnání se nejvíce majoritní fáze, a to přibližně 95 % vyskytovalo u vzorku vypáleného na 60 min. se stechiometrickým množstvím  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Rozdíly mezi jednotlivými vzorky nicméně nebyly příliš výrazné, což dokumentují intenzity jednotlivých píků, které jsou u všech čtyř vzorků velmi podobné. Majoritní fáze  $\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$  vykristalizovala v soustavě trigonální, fáze  $\text{BiGd}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  v soustavě kubické. Vzhledem k tomu, že píky měly u všech vzorků podobnou intenzitu, není

možné přesně určit míru krystalinity jednotlivých vzorků. Nebyl tedy shledán žádný pozitivní vliv změny reakčních podmínek na fázové složení vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ .



Obr. 3: Difraktogramy vzorků  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) pro různé kalcinační režimy, 60 min. (—); 0 min. (—); 5 min. (—); 10 % nadbytek  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (—)

## 5 ZÁVĚR

Hlavním cílem této práce bylo navrhnout, ověřit a rozpracovat podmínky syntézy sloučenin obecného vzorce  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ , kde  $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}$ . Dalším cílem bylo ověřit vliv přítomnosti lanthanoidů a jejich množství na pigmentově-aplikační vlastnosti připravených perovskitových sloučenin. Tyto pigmenty byly připraveny reakcemi v pevné fázi a byl ověřován vliv teploty výpalu na jejich fázové složení. U všech pigmentů byla dále změřena distribuce velikosti částic a pigmenty byly též aplikovány do organického pojivového systému v plném a ředěném tónu. Barevné vlastnosti připravených pigmentových aplikací byly měřeny spektrofotometricky. Barva pigmentů byla též hodnocena subjektivním pozorováním. Další ze sledovaných vlastností byla tepelná stabilita pigmentů a pigmenty byly rovněž aplikovány do keramické glazury.

V prvním kroku byl sledován vliv teploty výpalu na fázové složení  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ . Pigment byl kalcinován při teplotách 900 °C a 1000 °C s obsahem lanthanoidů  $x = 0,1$ . Z hlediska fázového složení byla vyhodnocena jako vhodnější teplota 1000 °C, vzhledem k vyššímu podílu majoritní fáze  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , a také vzhledem k nižšímu počtu fází. Z pigmentově-aplikačních vlastností byla nejprve změřena distribuce velikosti částic. Jelikož byla pro obě kalcinační teploty naměřena příliš vysoká hodnota střední velikosti částic ( $d_{50}$ ) a také široká distribuční křivka, byly pigmenty  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$  podrobeny dodatečné granulometrické úpravě v planetárním mlýnu. Po této úpravě již byly získány mnohem užší distribuční křivky, díky čemuž by mohly být tyto pigmenty využity pro aplikace do organických pojivových systému či do keramických glazur. Další z měřených vlastností byla barevnost pigmentových částic. Pigmenty byly aplikovány do organického pojiva v plném i v ředěném tónu 1:1 s  $\text{TiO}_2$ . Barevnost byla měřena pro kalcinační teploty 900 °C a 1000 °C, a to před i po granulometrické úpravě. Po granulometrické úpravě se výrazně zvýšila hodnota barevných souřadnic  $a^*$  a  $b^*$ , tedy podílů červeného a žlutého odstínu, s čímž také velmi úzce souvisí výrazné zvýšení sytosti vzorků v porovnání se vzorky před mletím. Barevnost byla též posuzována subjektivně, kdy pigmenty vykazovaly zpravidla červenohnědé odstíny s výjimkou vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , u kterého se výrazněji projevil oranžovohnědý odstín. Toto se projevilo u obou kalcinačních teplot, tedy 900 °C i 1000 °C a současně byla tato skutečnost potvrzena vyššími hodnotami souřadnic  $a^*$  a  $b^*$  než u ostatních vzorků. Vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  vykazoval také relativně nízké hodnoty střední velikosti částic a zejména z těchto důvodů byl vzorek s obsahem  $\text{Gd}^{3+}$  vybrán jako potenciálně nejzajímavější pigment a

bylo u něj dále sledováno fázové složení a měřeny pigmentově-aplikační vlastnosti v závislosti na množství vnesených iontů  $Gd^{3+}$  do základní struktury  $Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$ .

Pigmenty obecného vzorce  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Ln_{0,1}FeO_3$  byly též posuzovány z hlediska termické stability. Pigmenty se všemi přidanými lanthanoidy lze považovat za tepelně stabilní minimálně do teplot 700 °C. Vzorek  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Nd_{0,1}FeO_3$  je pigmentem teplotně výrazně stabilnějším, a to až do teplot 1000 °C. Pigmenty  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Ln_{0,1}FeO_3$  byly rovněž aplikovány do keramických glazur G 028 91 a G 070 91. Pigmenty  $Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$  byly do glazur přidávány v množství 1; 2; 3; 5; 7,5 a 10 hm.%, přičemž jako nejvhodnější koncentrace z estetického hlediska, a také z hlediska homogenity vybarvení keramického střepu byla určena koncentrace 5 hm.% pigmentu v příslušné glazuře. U keramické glazury G 028 91 došlo k popraskání keramického střepu, proto nebyly pro tuto glazuru měřeny barevné souřadnice. Pro koncentrace 5 hm.% nebyl pozorován výraznější rozdíl v barevném odstínu mezi keramickými střepy probarvenými pigmenty s obsahem různých lanthanoidů.

Dále byl sledován vliv přídavku  $Gd^{3+}$  iontů na kvalitu pigmentů  $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Gd_xFeO_3$ , kde  $x = 0; 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ . Pigmenty byly kalcinovány při teplotě 1000 °C. V pigmentech s obsahem gadolinia do  $x = 0,1$  byl detekován dvoufázový systém, základní majoritní fázi  $Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$  doplňovala fáze  $GdFeO_3$ , při vyšších koncentracích  $Gd^{3+}$  se v systému začala objevovat i třetí fáze  $BiGd_2Fe_5O_{12}$ . Z hlediska měření velikosti částic byly nejnižší hodnoty naměřeny pro vzorky  $Sr_{0,2}Bi_{0,775}Gd_{0,025}FeO_3$  a  $Sr_{0,2}Bi_{0,75}Gd_{0,05}FeO_3$ , při vyšších koncentracích došlo k výraznému rozšíření distribuční křivky. Pigmenty  $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Gd_xFeO_3$  byly též aplikovány do organického pojiva v plném i ředěném tónu. Z měření barevných souřadnic byla patrná výrazná celková barevná diference již mezi základním standardem  $Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$  a vzorkem  $Sr_{0,2}Bi_{0,75}Gd_{0,05}FeO_3$ . Při vyšších koncentracích gadolinia se již patrně  $Gd^{3+}$  ionty nezabudovávaly do perovskitového systému, proto hodnoty celkové barevné diference nenarůstaly s přibývajícím množstvím gadolinia lineárně. Z hlediska tepelné stability lze říci, že s vyšším přídavkem  $Gd^{3+}$  se postupně zvyšovala termická stabilita, a to až k hodnotám kolem 800 °C pro vzorek  $Sr_{0,2}Bi_{0,5}Gd_{0,3}FeO_3$ . Pigmenty  $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Gd_xFeO_3$  byly také aplikovány do keramických glazur, zde se nicméně neprojevil žádným výraznějším způsobem vliv koncentrace  $Gd^{3+}$  iontů na kvalitu a barevnost probarvených střepů.

V poslední části práce byly pigmenty  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Gd_{0,1}FeO_3$  připraveny znovu v jiném kalcinačním režimu. Reakční směsi byly podrobeny čtyřem různým kalcinačním režimům, přičemž byl sledován vliv doby výpalu, způsobu chladnutí a složení reakční směsi na fázové

složení výsledného pigmentu. Z výsledků bylo patrné, že změna kalcinačního procesu neměla na počet detekovaných fází žádný vliv.

Závěrem lze shrnout, že z jednotlivých lanthanoidů poskytuje nejzajímavější vlastnosti z hlediska možných aplikací vzorek  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , a to zejména kvůli barevnému odstínu a velikosti pigmentových částic. Barevně zajímavější hnědooranžový odstín byl připraven syntézou pigmentu, v němž koncentrace iontů  $\text{Gd}^{3+}$  byla zvolena  $x = 0,05$ . Tento pigment je zajímavý také z důvodu lepšího zabudování iontů gadolinia do perovskitové mřížky. Optimální kalcinační teplota pro přípravu daného typu pigmentů je  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  a doba výpalu 120 minut.

## 6 POUŽITÁ LITERATURA

- 1) Trojan M., Kalenda P., Šolc Z., Technologie anorganických pigmentů, VŠCHT Pardubice, 1991.
- 2) CPMA – Clasification and chemical description of the complex inorganic color pigments, Colour pigment manufactures association CPMA, 2013.
- 3) Chvátal M. a kol., Úvod do systematické mineralogie, 2005.
- 4) Frumar M., Chemie pevných látek I, VŠCHT Pardubice, 1992.
- 5) Zhou H.Y., Liu X.Q., Zhu X.L., Chen X.M.; *CaTiO<sub>3</sub> linear dielectric ceramics with greatly enhanced dielectric strength and energy storage density*; Journal of the American ceramic society 2018; **101**(5), 1999-2008.
- 6) Lim E.L.; Yap C.C., Jumali M.H.H. et al.; *A Mini Review: Can graphene be a novel material for perovskite solar cell applications?*; Nano-micro letters, 2018; **10**(2), 27.
- 7) Neukom M., Zufle S., Jenatsch S., Ruhstaller B.; *Opto-electronic characterization of the third generation of solar cells*, Science and technology of advanced materials, 2018,**19**(1), 291-316.
- 8) Hailili L., Wang C., Lichtfouse E.; *Perovskite nanostructure assembled in molten solted based on halogen anions KX (X = F, Cl and Br): Regulated morphology and defect-mediated photocatalytic activity*, Applied catalysis B: Enviromental, 2018, **232**, 531-543.
- 9) Kavashima K., Hojamberdiev M., Wagata H. et al., *NH<sub>3</sub> assisted flux-mediated direct growth of LaTiO<sub>2</sub>N cristallites for visible light induced water splitting*, Journal of physical chemistry C, 2015, **119**(28), 15896-15904.
- 10) Zhang L., Song Y., Feng J et al., *Photoelectrochemical water oxidation of LaTaO<sub>2</sub>N under visible light irradiation*, International journal of hydrogen energy, 2014, **39**(15), 7697-7704.
- 11) Bouri M., Aschauer U., *Bulk and surface properties of the Ruddlesden-Popper oxynitride Sr<sub>2</sub>TaO<sub>3</sub>N*, Physical chemistry chemical physics, 2018, **20**(4), 2771-2776.
- 12) Dama S., Ghodke S.R., Bobade R. et al.; *Active and durable alkaline earth metal substituted perovskite catalysts for dry reforming of methane*; Applied catalysis B: Enviromental 2018, **224**, 146-158.
- 13) Wang M., Zhao T.T. et al.; *Effects of Ce substitution at the A-site of LaNi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> perovskite on the enhanced catalytic activity for dry reforming of methane*; Applied catalysis B: Environmental 2018, **224**, 214-221.

- 14) Li X., Shi W., Zhu W. et al.; *Nanocomposite LaFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>/Palogorysktite catalysis for photo-assisted reduction of No<sub>x</sub>:Effect of Ni doping*, Applied catalysis B: Environmental, 2018, **231**, 92-100.
- 15) Kaspar T.C., Hong S., Bowden M.E. et al.; *Tuning piezelectric properties through epitaxy of La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and related thin films*; Scientific reports, 2018, **8**, 3037.
- 16) Yan H., Ning H., Kan Y., Wang P., Reece M.J.; *Piezoelectric ceramics with super-high curie points*, Journal of the American ceramic society, 2009, **92**(10), 2270-2275.
- 17) Yao J.S., Ge J., Han, B.J. et al.; *Ce<sup>3+</sup>-doping to modulate photoluminescence kinetics for efficient CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals based light-emitting diodes*, Journal of the American ceramic society, 2018, **140**(10), 3626-3634.
- 18) Yang X., Zhang X., Deng J. et al.; *Efficient green-light emitting diodes based on quasi.two dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation*, Nature comunications; 2018, **9**(1), 570.
- 19) Kim N., Kim R., Yu J.; *Half-metallic ferromagentism and metal-insulator transition on Sn doped SnRuO<sub>3</sub> perovskite oxides*, Journal of magnetism and magnetic materials; 2018, **460**(15), 54-60.
- 20) Pickett W.E., Moodera J.S.; *Half metallic magnet*, Physics today; 2001, **54**(5), 39-44.
- 21) Park J.H., Vescovo E., Kim J.H et al.; *Direct evidence for a half-mettalic ferromagnet*, Nature, 1998, **392**(6678), 794-796.
- 22) Kobayashi K.I., Kimura T., Sawada H. et al.; *Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double perovskite structure*, Nature, 1998, **395**(6703), 677-680.
- 23) Kobayashi K.I., Kimura T., Tomioka I. et al.; *Intergrain tunnelling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite*, Physical rewiew B, 1999, **59**(17), 11159-111622.
- 24) Yeng H.T., Guo G.Y.; *First-principles investigations of orbital magnetic moments and electronic structures of the double perovskites Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, Sr<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>, and Sr<sub>2</sub>CrWO<sub>6</sub>*, Physical review B, 2003, **67**, 094438.
- 25) Lee K.W., Anh K.H.; *Evaluation of half-metallic antiferromagnetism in A<sub>2</sub>CrFeO<sub>6</sub> (A = La, Sr)*, Physical review B, 2012, **85**, 224404.
- 26) Pickett W.E.; *Spin-density-functional-based search for half-metallic antiferromagnets*, Physical review B, 1998, **57**(17), 10613-10619.
- 27) Meng C., Tian B., Wang H. et al.; *Structural, electrical and magnetic properties of (110)-oriented BF-BZT-ST films*; Ceramics international, 2018, **44**(8), 9053-9057.

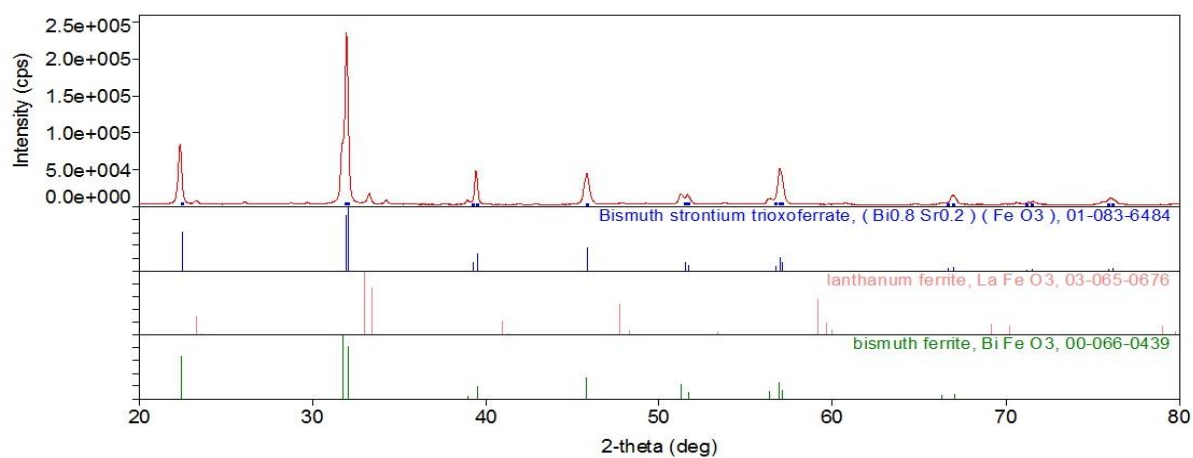


- 28) Cataln G., Scot J.F.; *Physics and application of bismuth ferrite*, Advanced materials, 2009, **21**(24), 2463-2485.
- 29) Ratkovski D.R., Ribeiro P.R.T., Machado F.L.A. et al.; *On the magnetic properties of the multiferroic ceramics  $Bi_{0,99}Y_{0,01}Fe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0,01-0,05$ )*, Journal of magnetism and magnetic materials, 2018, **451**, 620-624.
- 30) Zhang L., Chen J., Fan L. et al.; *Enhanced switchable photovoltaic response and ferromagnetic of Co-doped  $BiFeO_3$  based ferroelectric thin films*, Journal of alloys and compounds, 2018, **742**, 351-355.
- 31) Naganuma H., Miura J., Okamura S.; *Ferroelectric electrical and magnetic properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu added polycrystalline  $BiFeO_3$  films*, Applied physics letters, 2008, **93**, 052901.
- 32) Lu Z., Yang X., Jin C. et al.; *Nonvolatile electric-optical memory controlled by conductive filaments in Ti-doped  $BiFeO_3$* , Advanced electronic materials, 2018, **4**(2), 1700551.
- 33) Khomcenko V.A., Paixao J.A.; *Ti-doping induced magnetic and morphological transformations in Sr - and Ca - substituted  $BiFeO_3$* , Journal of physics condensed matter, 2016, **28**(16), 166004.
- 34) Dohnalová Ž., Bělina P., Šulcová P. et al.; *Brown pigment based on perovskite structure of  $BiFeO_{3-\delta}$* , Journal of thermal analysis and calorimetry, 2017, 1-8.
- 35) Scrimshire A., Lobera A., Bell A.M.T. et al.; *Determination of Debye temperatures and Lamb-Mossbauer for  $LnFeO_3$  orthoferrite perovskites ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ )*, Journal of physics condensed matter, 2018, **30**(10), 105704.
- 36) Bai S., Shi B., Ma L. et al.; *Synthesis of  $LaFeO_3$  catalytic material and their sensing properties*, Science in China, Series B: Chemistry; 2009, **52**(12), 2106-2113.
- 37) Wang B.Q., Yu Q., Zhang S.F. et al.; *Gas sensing with yolk-shell  $LaFeO_3$  microspheres prepared by facile hydrothermal synthesis*, Sensors and actuators, B: chemical, 2018, **258**, 1215-1222.
- 38) Pisello A.L., Cotana F.; *The thermal effect of an innovated cool roof on residential buildings in Italy: Result on two years continuous monitoring*, Energy and buildings, 2014, **69**, 154-164.
- 39) Yuan L., Han A., Ye M. et al.; *Synthesis and characterization on environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance: Lanthanum doped  $BiFeO_3$* , Dyes and pigments, 2018, **148**, 137-146.

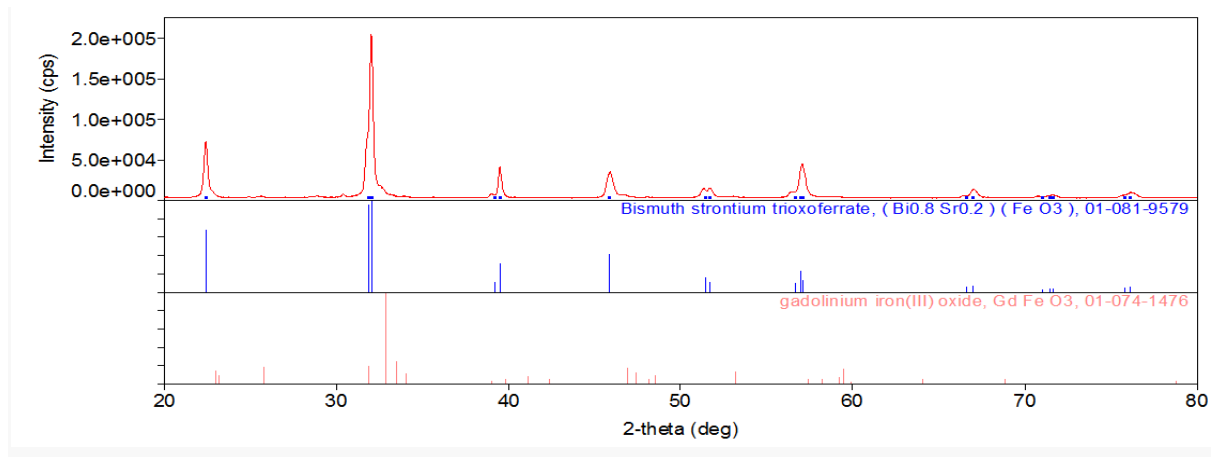
- 40) Fki H., Koubaa M., Sicard L. et al.; *Influence of Y doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics prepared by Mechanical Activation*, *Ceramics international*; 2017, **43**(5), 4139-4150.
- 41) Šulcová P., Beneš L.; *Experimentální metody v anorganické technologii*, Univerzita Pardubice, 2008.

## 7 PŘÍLOHA

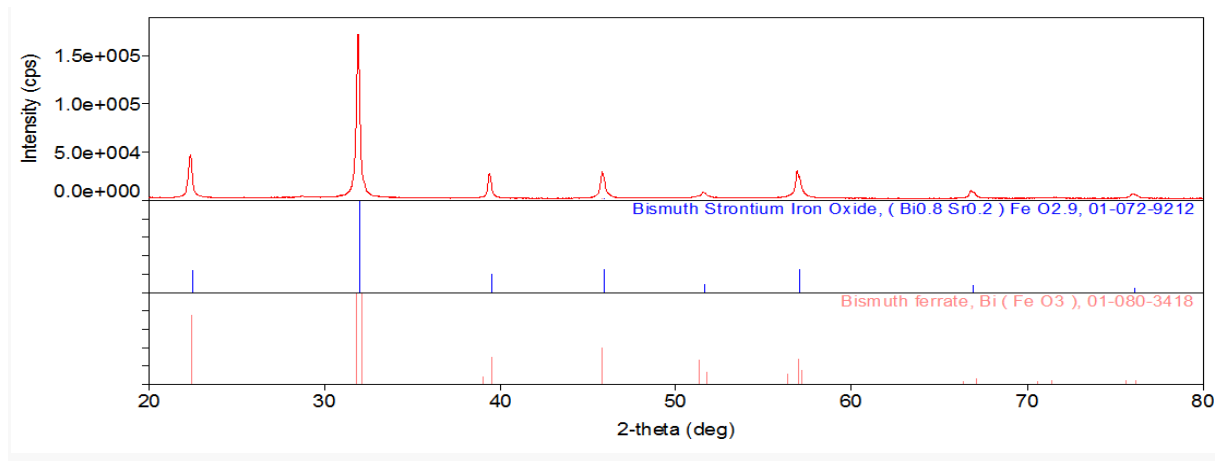
### 7.1 Difraktogramy vzorků $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$



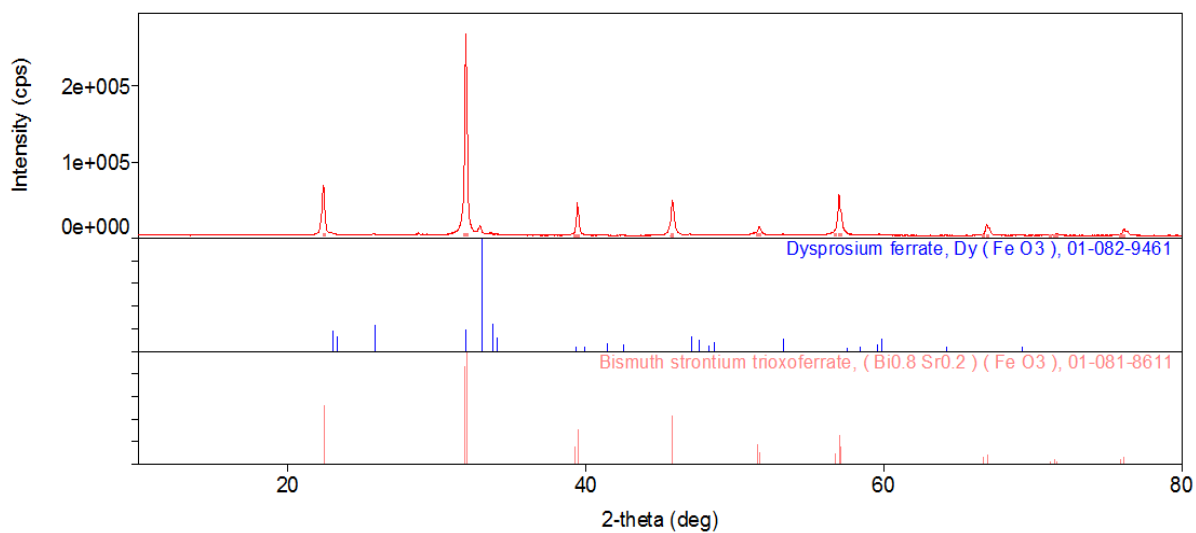
Obr. I: Difraktogram vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  (900 °C)



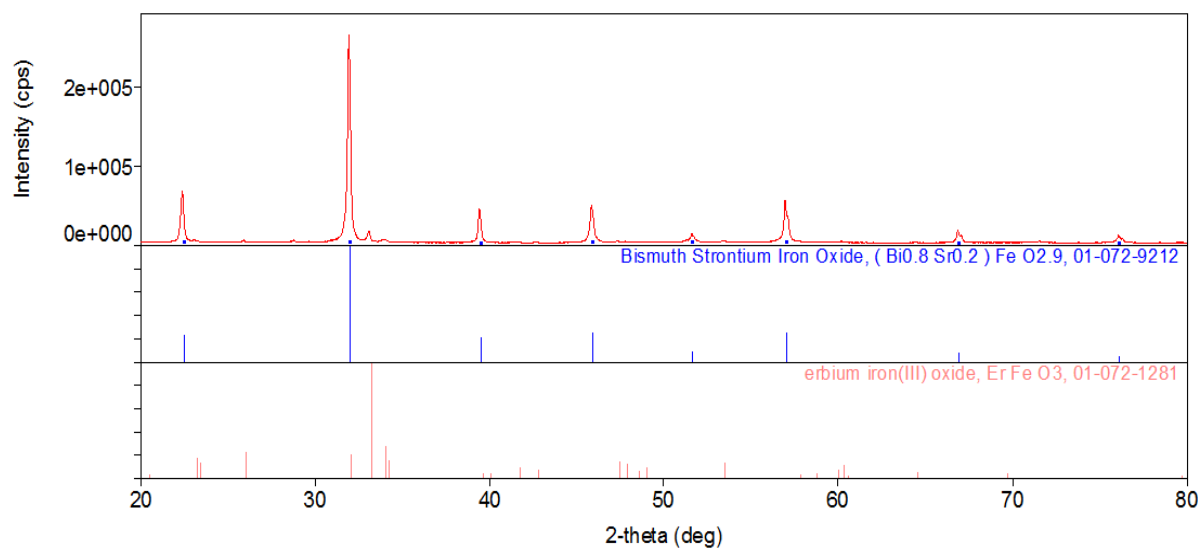
Obr. II: Difraktogram vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$  (900 °C)



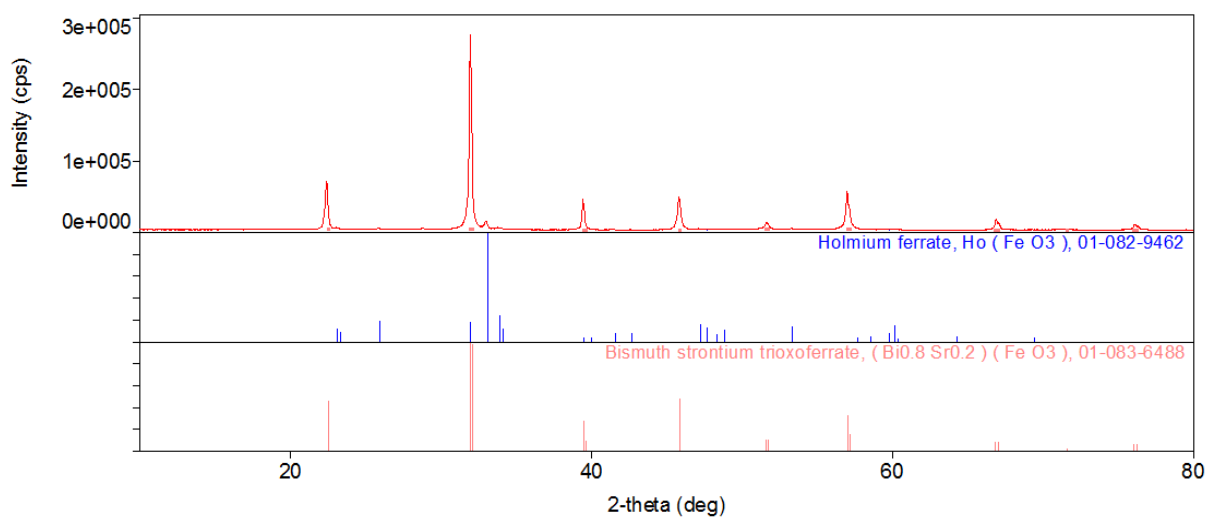
Obr. III: Difraktogram vzorku  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$  (1000 °C)



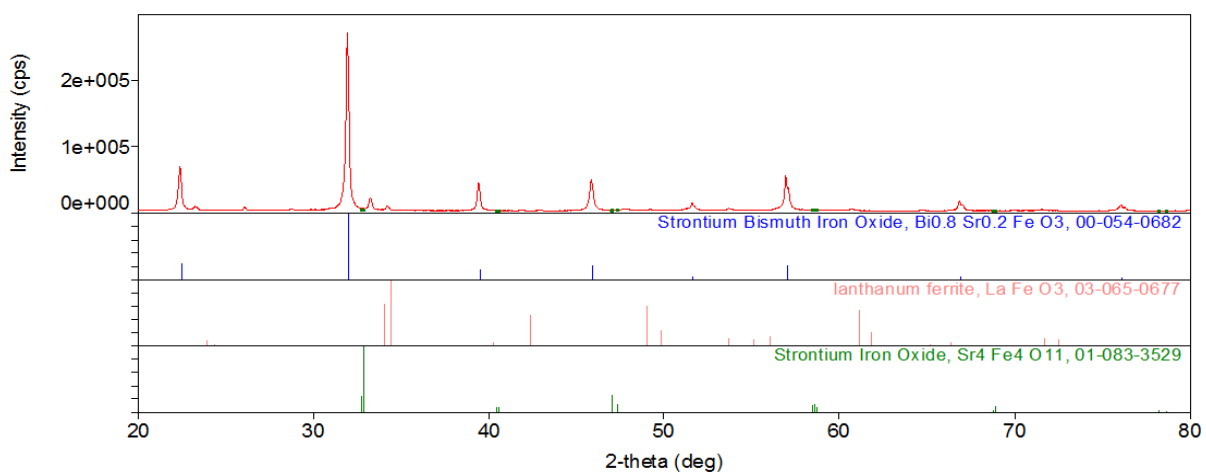
Obr IV: Difraktogram vzorku  $Sr_{0.2}Bi_{0.7}Dy_{0.1}FeO_3$  (1000 °C)



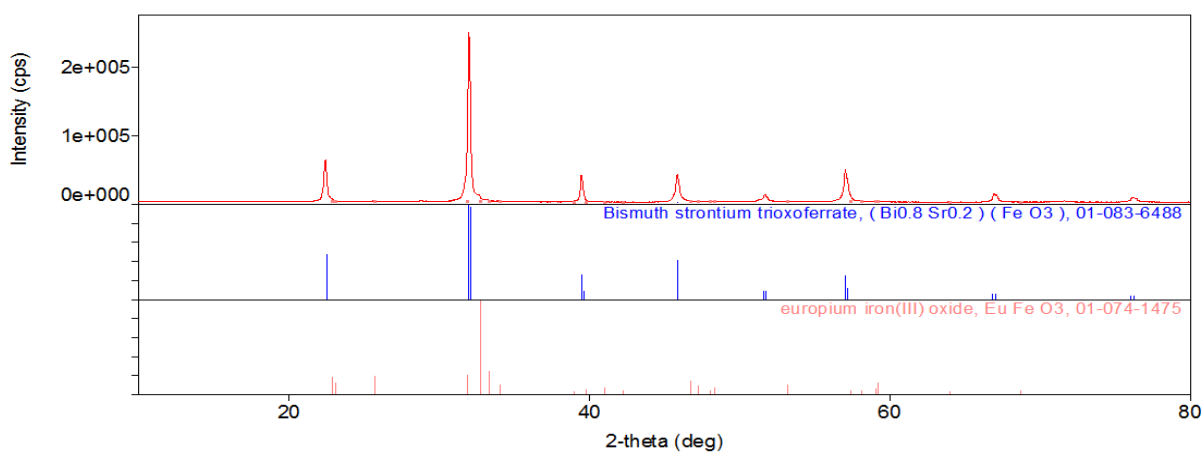
Obr V: Difraktogram vzorku  $Sr_{0.2}Bi_{0.7}Er_{0.1}FeO_3$  (1000 °C)



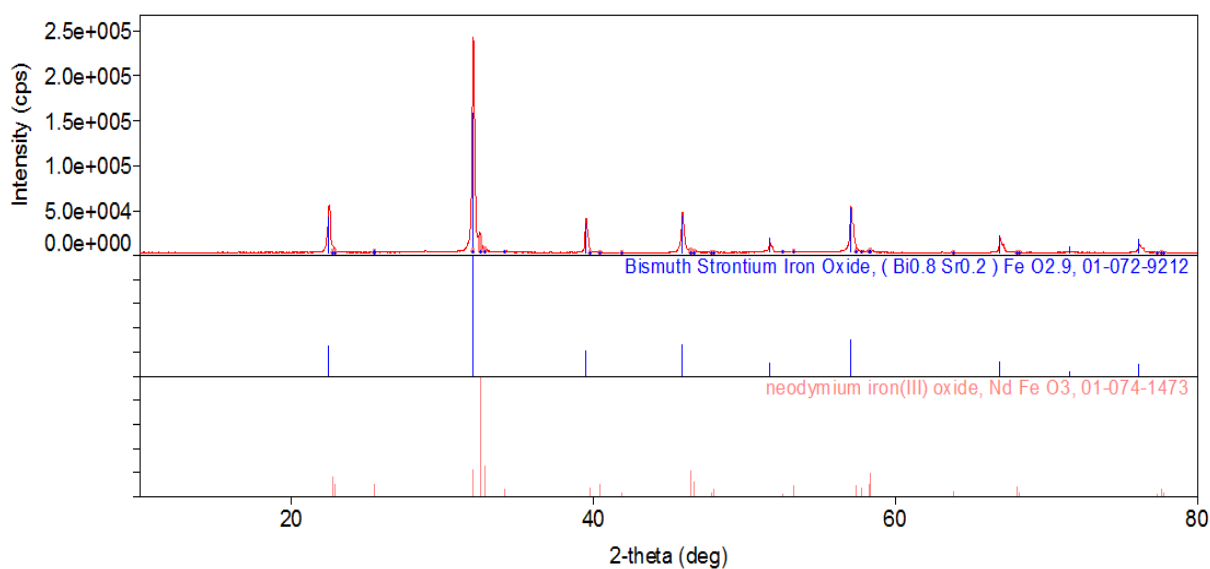
Obr VI: Difraktogram vzorku  $Sr_{0.2}Bi_{0.7}Ho_{0.1}FeO_3$  (1000 °C)



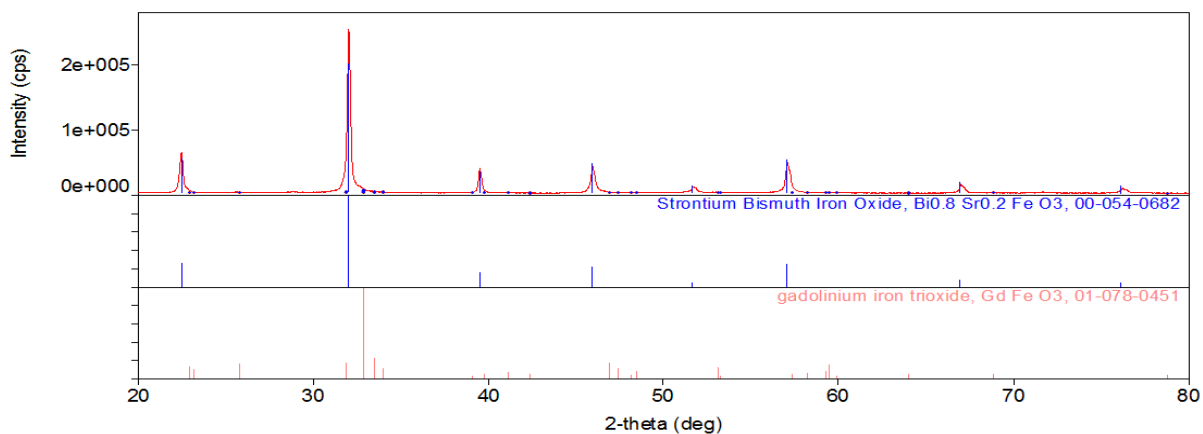
Obr. VII: Difraktogram vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}La_{0,1}FeO_3$  (1000 °C)



Obr. VIII: Difraktogram vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Eu_{0,1}FeO_3$  (1000 °C)

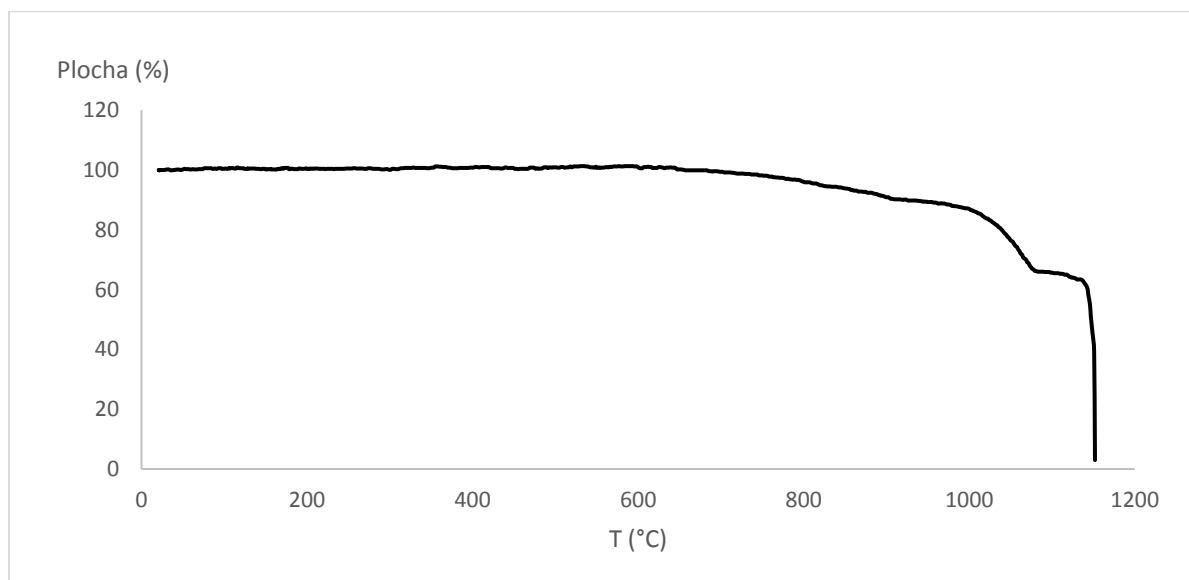


Obr. IX: Difraktogram vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Nd_{0,1}FeO_3$  (1000 °C)

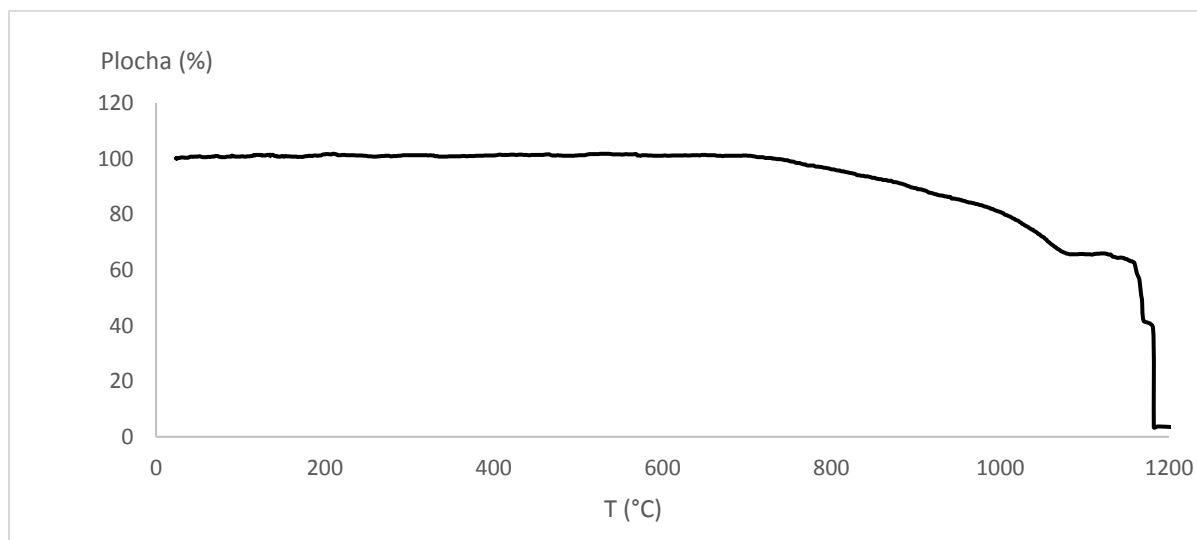


Obr. X: Difraktogram vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Nd_{0,1}FeO_3$  (1000 °C)

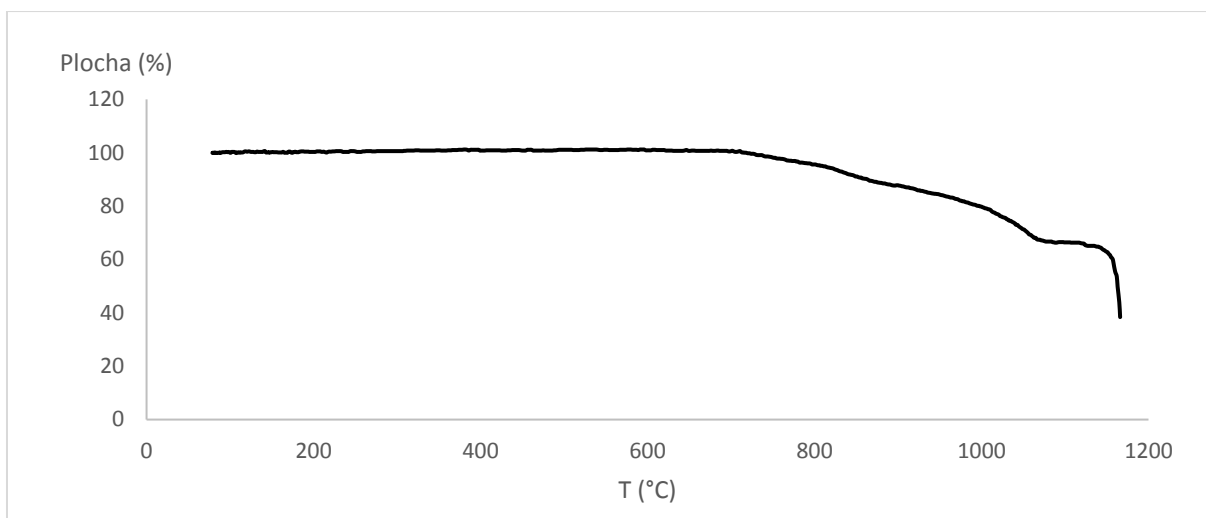
## 7.2 Žárově mikroskopické křivky vzorků $Sr_{0,2}Bi_{0,8-x}Ln_xFeO_3$



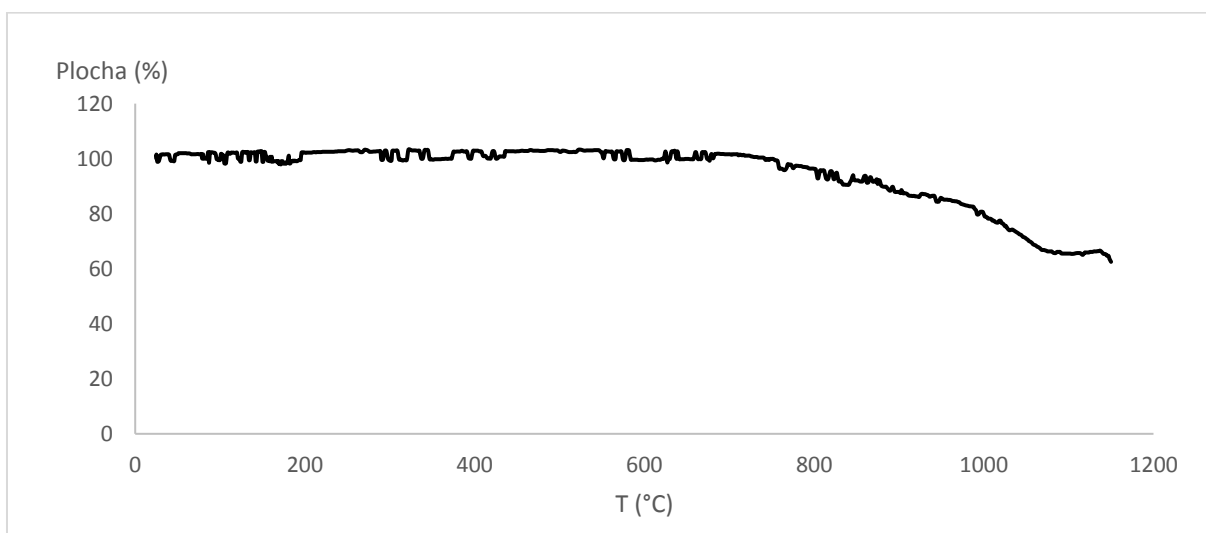
Obr. XI: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,8}FeO_3$  (1000 °C)



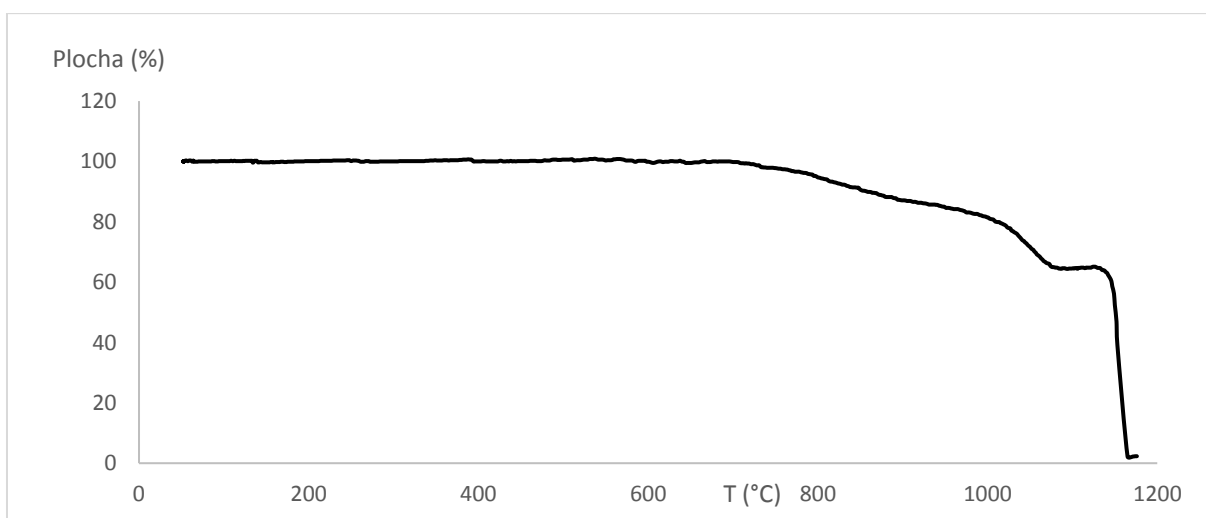
Obr. XII: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Dy_{0,1}FeO_3$  (1000 °C)



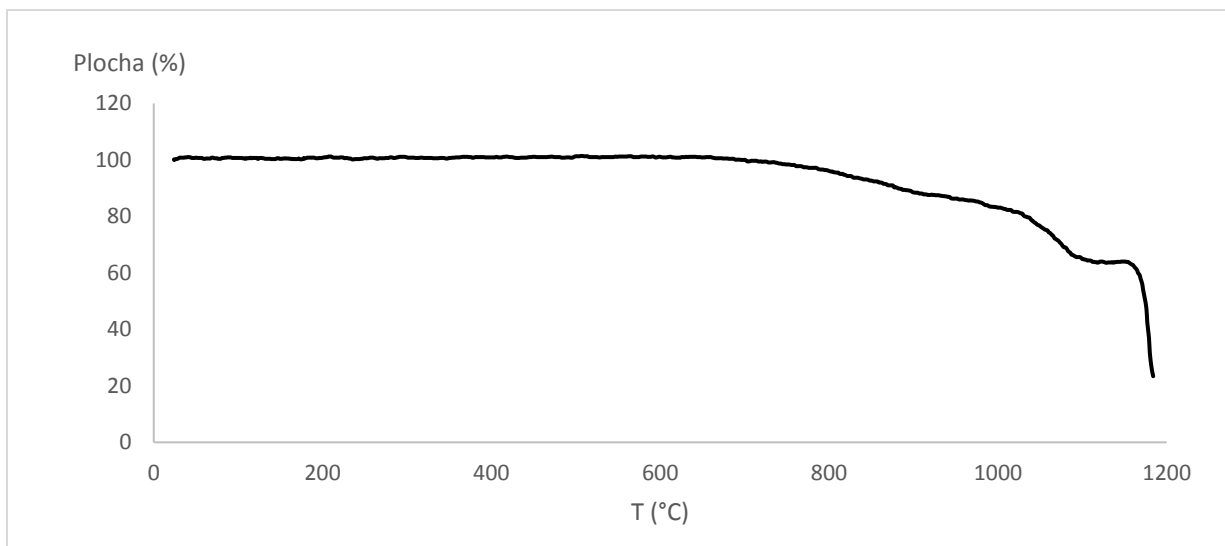
*Obr. XIII: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Er_{0,1}FeO_3$  (1000 °C)*



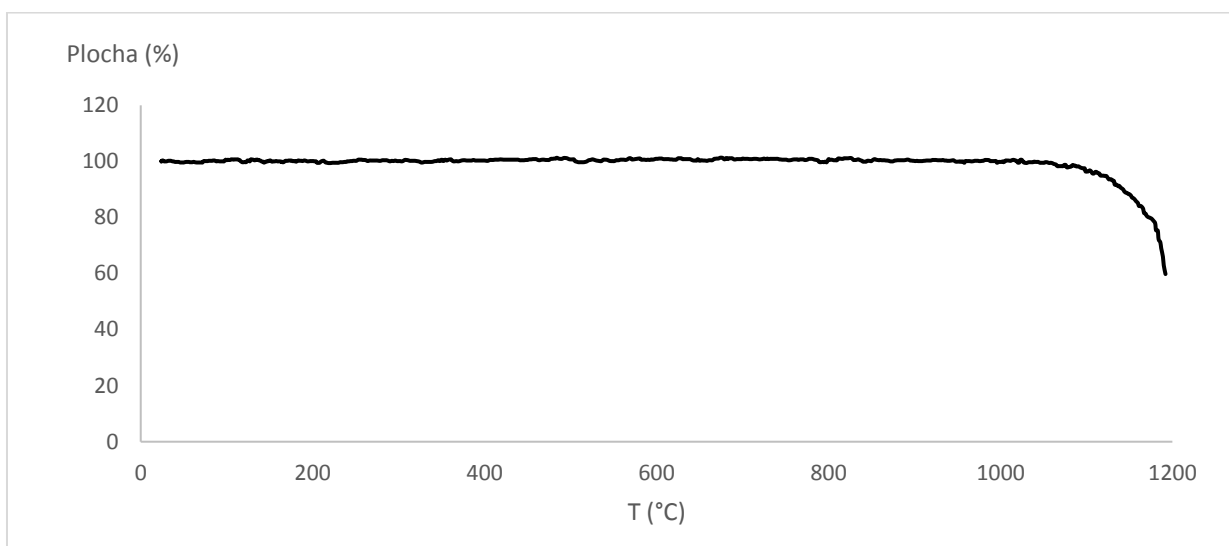
*Obr. XIV: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Ho_{0,1}FeO_3$  (1000 °C)*



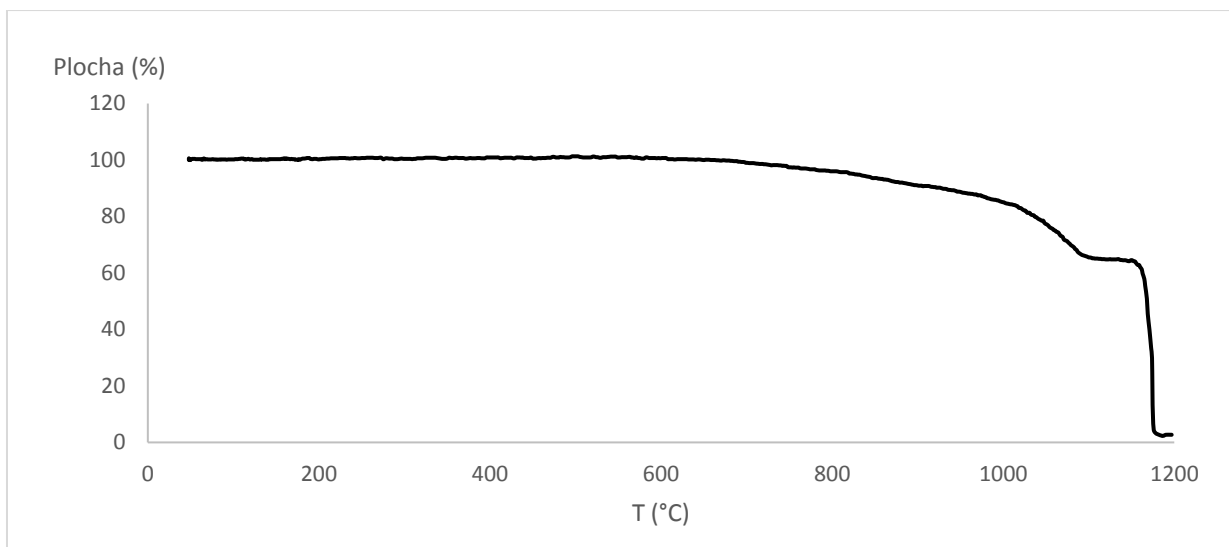
*Obr. XV: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}La_{0,1}FeO_3$  (1000 °C)*



Obr. XVI: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Eu_{0,1}FeO_3$  (1000 °C)

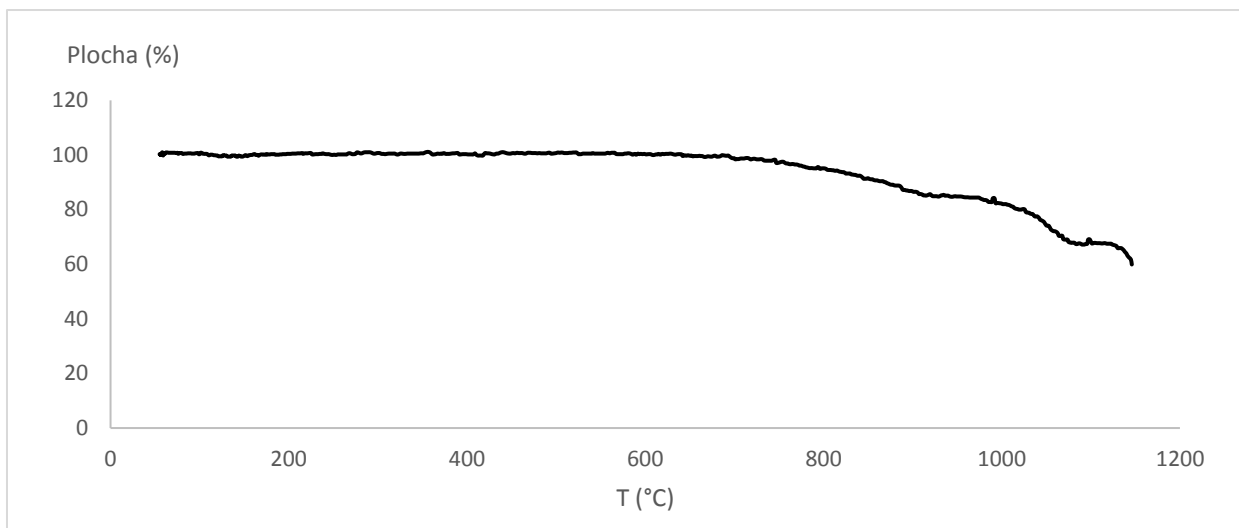


Obr. XVII: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Nd_{0,1}FeO_3$  (1000 °C)

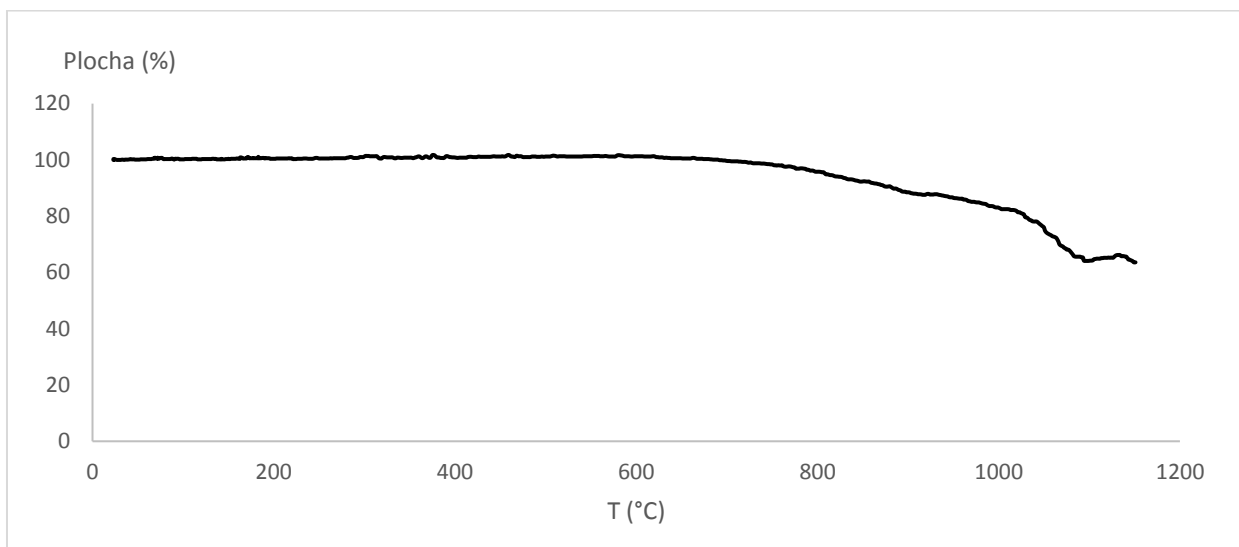


Obr. XVIII: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Gd_{0,1}FeO_3$  (1000 °C)

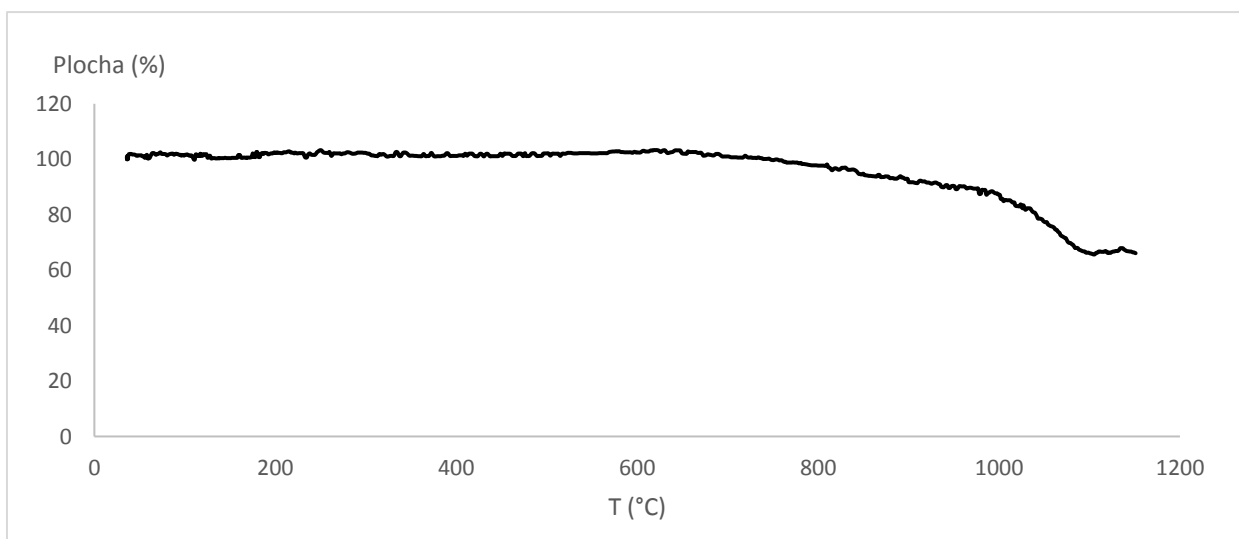




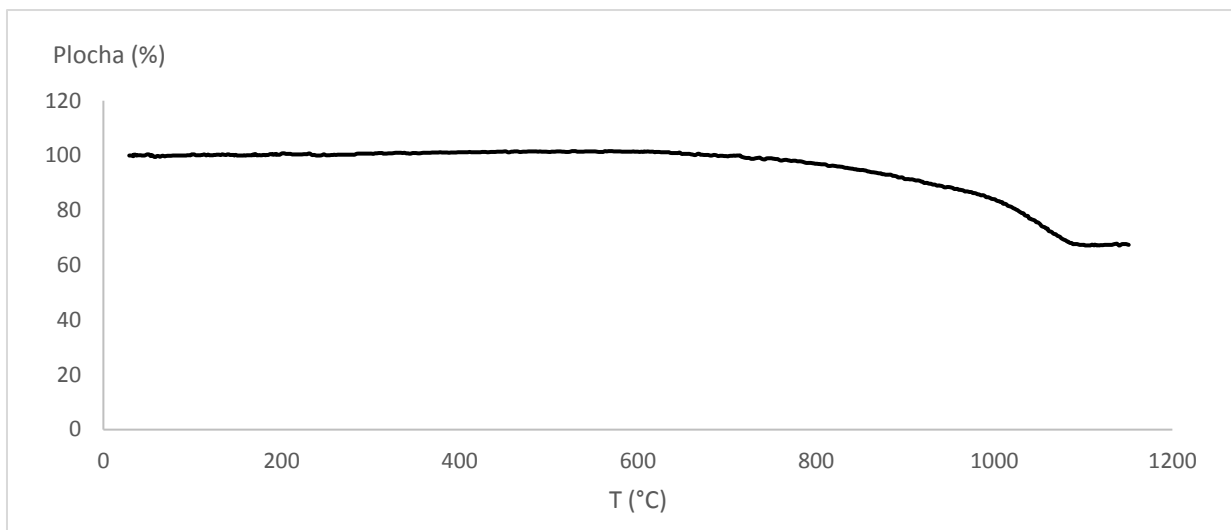
Obr. XIX: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,775}Gd_{0,025}FeO_3$  (1000 °C)



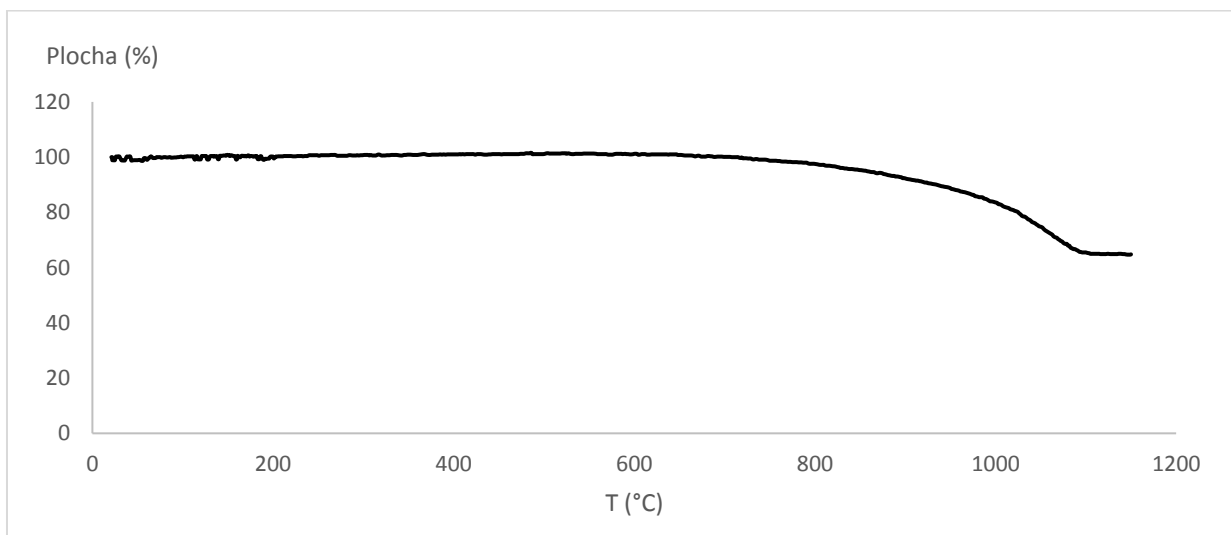
Obr. XX: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,75}Gd_{0,05}FeO_3$  (1000 °C)



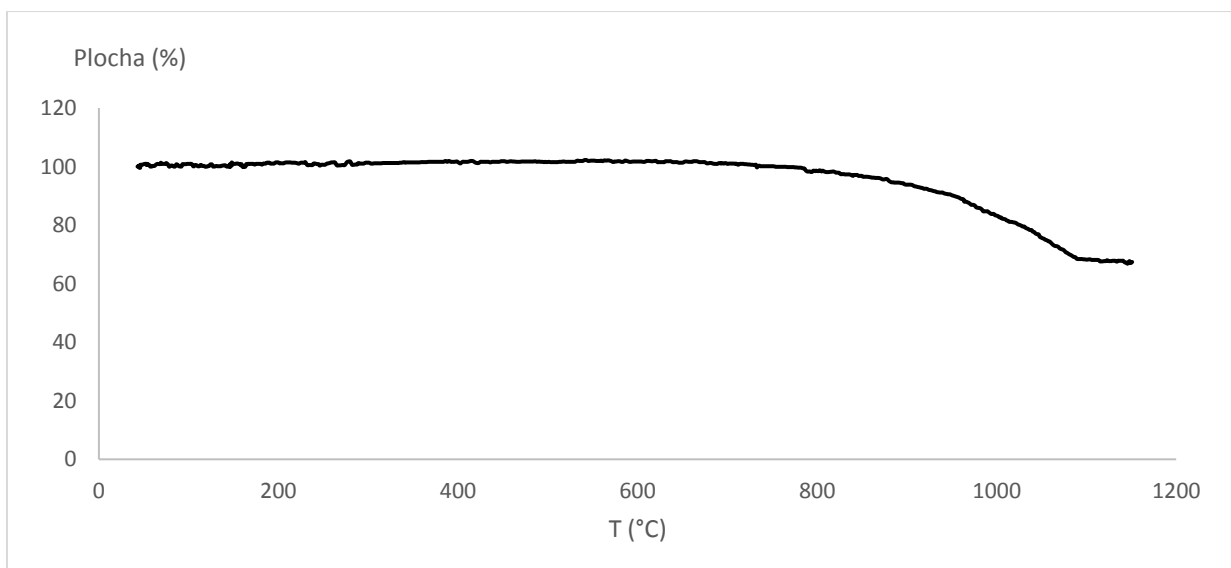
Obr. XXI: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,7}Gd_{0,1}FeO_3$  (1000 °C)



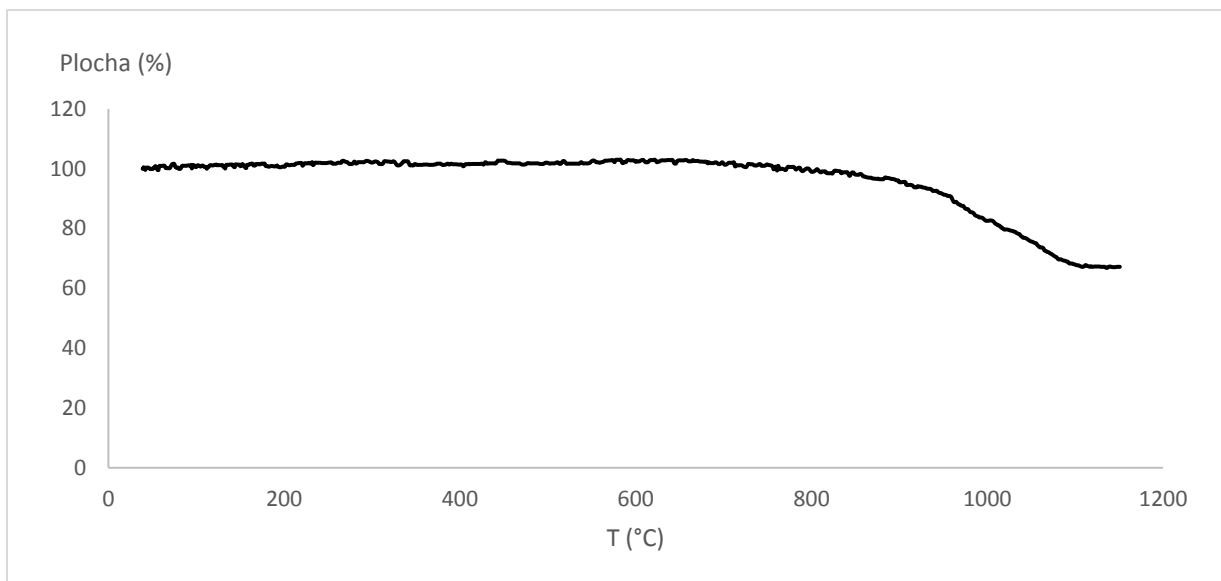
Obr. XXII: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0.2}Bi_{0.65}Gd_{0.15}FeO_3$  (1000 °C)



Obr. XXIII: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0.2}Bi_{0.6}Gd_{0.2}FeO_3$  (1000 °C)



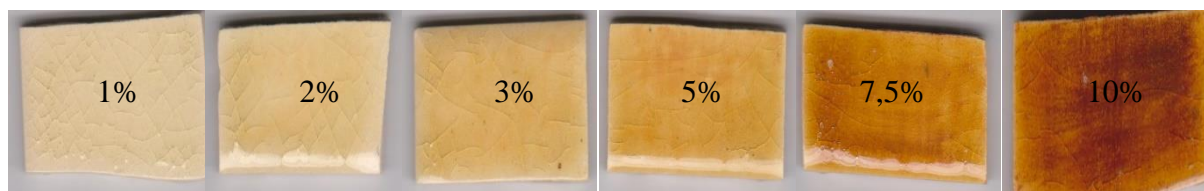
Obr. XXIV: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0.2}Bi_{0.55}Gd_{0.25}FeO_3$  (1000 °C)



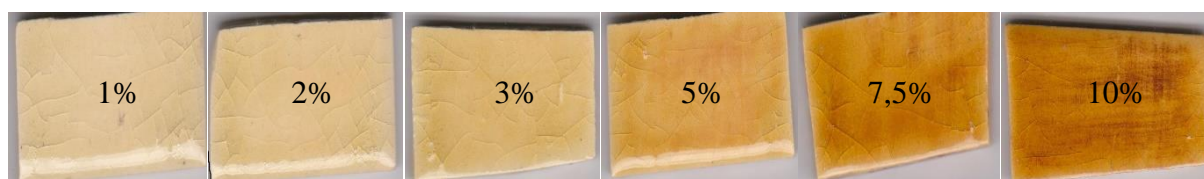
Obr. XXV: Žárově mikroskopická křivka vzorku  $Sr_{0,2}Bi_{0,5}Gd_{0,3}FeO_3$  (1000 °C)

### 7.3 Vzorník

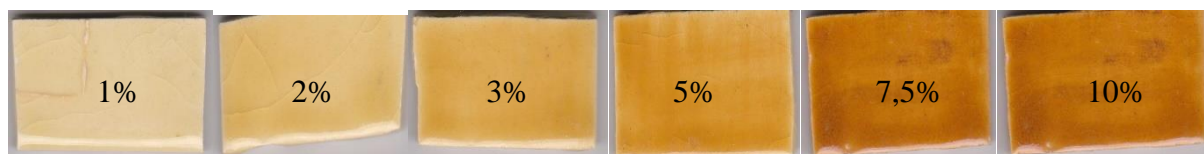
Glazura G 028 91,  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , konc. pigmentu v glazuře 1; 2; 3; 5; 7,5; 10 hm. %



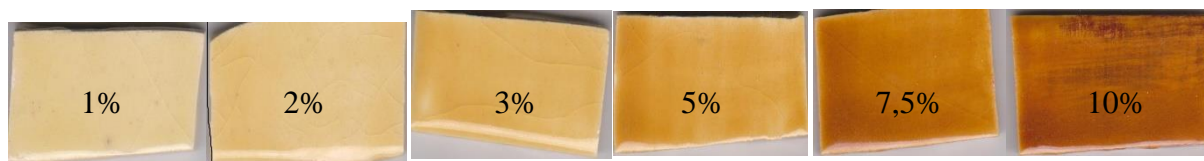
Glazura G 028 91,  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , konc. pigmentu v glazuře 1; 2; 3; 5; 7,5; 10 hm. %



Glazura G 070 91,  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$ , konc. pigmentu v glazuře 1; 2; 3; 5; 7,5; 10 hm. %



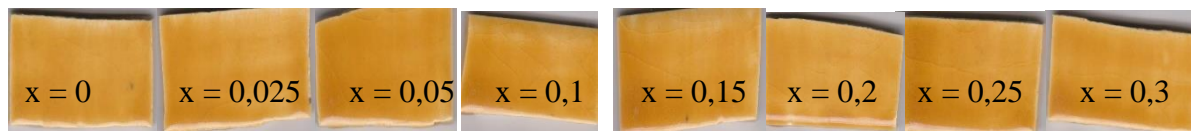
Glazura G 070 91,  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , konc. pigmentu v glazuře 1; 2; 3; 5; 7,5; 10 hm. %



Glazura G 070 91,  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ;  $x = 0,1$ ; konc. pigmentu v glazuře 5 hm. %



Glazura G 070 91,  $\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ; konc. pigmentu v glazuře 5 hm. %



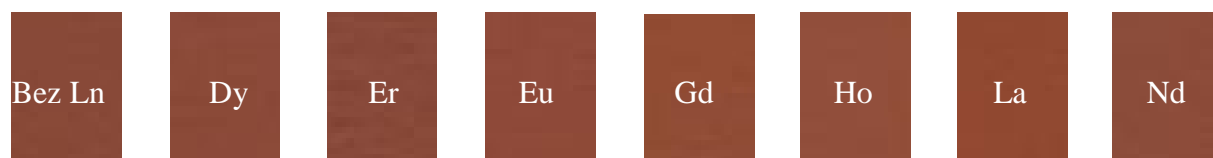
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$  (900 °C), aplikace do organického pojiva, plný tón



$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$  (900 °C), aplikace do organického pojiva, ředěný tón



$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$  (1000 °C), aplikace do organického pojiva, plný tón



$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$  (1000 °C), aplikace do organického pojiva, ředěný tón



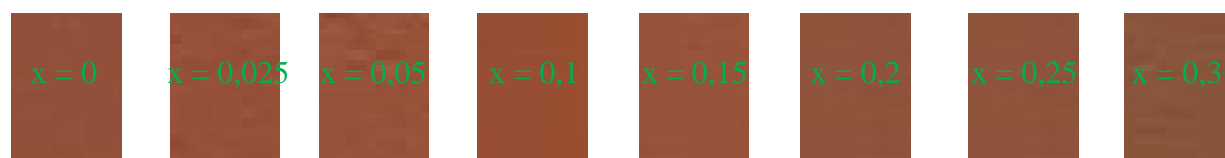
$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$  (1000 °C), aplikace do organického pojiva, plný tón, po mletí



$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,7}\text{Ln}_{0,1}\text{FeO}_3$  (1000 °C), aplikace do organického pojiva, ředěný tón, po mletí



$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  (1000 °C), aplikace do organického pohiva, plný tón, po mletí



$\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  (1000 °C), aplikace do organického pojiva, plný tón, po mletí

