

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

MICHAELA VČELÁKOVÁ

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vliv výchozích látek na kvalitu pigmentu
Michaela Včeláková

Bakalářská práce
2018

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michaela Včeláková**
Osobní číslo: **C15455**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Vliv výchozích surovin na kvalitu pigmentů**
Zadávací katedra: **Katedra anorganické technologie**

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

Ověřte možnost přípravy perovskitových pigmentů odvozených od BiFeO_3 , ve kterém bude část iontů Bi^{3+} nahrazena ionty Sr^{2+} . Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly:

1. Zhodnoťte vliv různých zdrojů výchozí sloučeniny železa na kvalitu pigmentů typu $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-\delta}$ připravených reakcí v pevné.
2. Navrhněte vhodné výchozí suroviny pro přípravu uvedeného typu pigmentů a ověřte vliv čistoty strontnaté suroviny na změnu barevných vlastností.
3. Objektivně zhodnoťte kvalitu pigmentů a ověřte jejich aplikační vlastnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.

Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **19. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 19. února 2018

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 11. 6. 2018

Michaela Včeláková

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych ráda poděkovala vedoucí mé práce paní Ing. Žanetě Dohnalové, Ph.D. za její odborné rady a doporučení.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá pigmenty odvozenými od BiFeO_3 , které vznikly částečným nahrazením iontů Bi^{3+} ionty Sr^{2+} za vzniku pigmentu obecného vzorce $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-\delta}$. Syntéza byla provedena reakcí v pevné fázi za vysokých teplot z různých výchozích surovin železa i stroncia. Byl sledován vliv výchozích surovin na fázové složení, velikost částic a barevnost pigmentů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Pigmenty, hnědé pigmenty, barevné vlastnosti

TITLE

Effect of initial reagents on pigment quality

ANNOTATION

This bachelor thesis deals with pigments derived from BiFeO_3 , which were formed by partial substitution of Bi^{3+} ions with Sr^{2+} ions to form the pigment $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-\delta}$. The synthesis was performed by solid phase reaction at high temperatures from various starting materials of iron and strontium. The effect of starting materials on the state composition, particle size and pigment colouring was monitored.

KEYWORDS

Pigments, brown pigments, colour properties

OBSAH

Seznam obrázků	9
Seznam tabulek	10
Seznam zkratk	11
Úvod	12
1 Teoretická Část	13
1.1 Anorganické pigmenty	13
1.1.1 Klasifikace pigmentů	13
1.2 Pigmenty BiFeO ₃	15
1.2.1 Perovskitová struktura	15
1.2.2 Vlastnosti BiFeO ₃	15
1.2.3 Využití	16
1.2 Hodnocení kvality pigmentu	17
1.2.1 Barevnost pigmentů	17
1.2.1.1 Hodnocení barevnosti	19
1.2.2 Měření velikosti částic	21
1.2.3 Rentgenová difrakční analýza	22
2 Experimentální část	24
2.1 Použité chemikálie a zařízení	24
2.1.1 Použité chemikálie	24
2.1.2 Použitá zařízení	24
2.2 Syntéza pigmentů	25
2.3 Měření velikosti částic	25
2.4 Měření barevnosti pigmentů	26
2.5 Rentgenová difrakční analýza	26
3 Výsledky	28
3.1 Fázové složení	28
3.1.1 Vliv výchozího zdroje iontů Fe ³⁺ na fázové složení pigmentů	28
3.1.2 Vliv výchozího zdroje iontů Sr ²⁺ na fázové složení pigmentů	30

3.2	Výsledky měření barevnosti pigmentů	31
3.2.1	Barevnost pigmentů $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-\delta}$ v plném tónu	31
3.2.2	Barevnost pigmentů v ředěném tónu	34
3.3	Hodnocení velikosti částic pigmentů $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-\delta}$	36
4	Závěr	38
5	Použitá literatura	39
6	Přílohy	42

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Perovskitová struktura [8]	15
Obrázek 2: Odraz paprsků na barevné vrstvě [4].....	18
Obrázek 3: Remisní křivka: 1-dokonale bílé vrstvy, 2-šedé vrstvy, 3-černé vrstvy, 4- skutečně bílé vrstvy, 5- červené vrstvy, 6- modré vrstvy [4]	18
Obrázek 4: Kolorimetrický trojúhelník [15]	20
Obrázek 5: Pravoúhlé a cylindrické souřadnice CIE L*a*b* v prostoru [4].....	21
Obrázek 6: Rozptyl a ohyb světla na kulové částici [4].....	22
Obrázek 7: Fázové složení pigmentu z různých výchozích zdrojů železa při 800 °C	29
Obrázek 8: Fázové složení pigmentu z různých výchozích zdrojů železa při 900 °C	29
Obrázek 9: Fázové složení pigmentu z různých výchozích zdrojů železa při 1000 °C	30
Obrázek 10: Fázové složení pigmentu z různých výchozích zdrojů stroncia při 900 °C	31
Obrázek 11: Barevné vlastnosti pigmentů v plném tónu při použití různých zdrojů železa	32
Obrázek 12: Barevné vlastnosti pigmentů v plném tónu při použití různých zdrojů stroncia	33
Obrázek 13: Barevné vlastnosti pigmentů v ředěném tónu při použití různých zdrojů Fe ³⁺	34
Obrázek 14: Barevné vlastnosti pigmentů v ředěném tónu při použití různých zdrojů železa	35
Obrázek 15: Pigmenty v plném tónu připravené z různých zdrojů Fe ³⁺	43
Obrázek 16: Pigmenty v ředěném tónu připravené z různých zdrojů Fe ³⁺	43
Obrázek 17 Pigmenty v plném tónu připravené z různých zdrojů Sr ²⁺ :	44
Obrázek 18: Pigmenty v ředěném tónu připravené z různých zdrojů Sr ²⁺ :	44

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Dělení barevného odstínu podle systému CPMA [6]	14
Tabulka 2: Rozdělení pigmentů podle tříd CPMA a jejich použití [6]	14
Tabulka 3: Barevné spektrum bílého denního světla [4]	18
Tabulka 4: Fázové složení připravených pigmentů	28
Tabulka 5: Fázové složení pigmentů při použití různých výchozích látek stroncia	30
Tabulka 6: Barevnost pigmentu při různých výchozích látkách železa v plném tónu.....	32
Tabulka 7: Barevnost pigmentu při různých výchozích látkách stroncia v plném tónu	33
Tabulka 8: Barevnost pigmentu při použití různých výchozích zdrojů Fe^{3+} v ředěném tónu	34
.....	34
Tabulka 9: Barevnost pigmentu při použití různých výchozích látkách stroncia v ředěném tónu	35
Tabulka 10: Hodnoty velikosti částic připravených vzorků	36
Tabulka 11: Hodnoty velikosti částic vzorků po 15-ti minutovém mletí	36
Tabulka 12: Měření velikosti částic při použití různých výchozích látkách stroncia po 15-ti minutovém mletí	37

SEZNAM ZKRATEK

CPMA	Colour pigment manufacturers association.
λ	vlnová délka [nm]
$\phi(\lambda)$	spektrální složení odraženého světla
$S(\lambda)$	spektrální složení dopadajícího světla
$R(\lambda)$	odrazivost zakalené a zbarvené vrstvy (remise)
$\beta(\lambda)$	spektrální součinitel odrazu
CIE	mezinárodní komise pro osvětlení
X, Y, Z	trichromatické složky
x, y, z	trichromatické souřadnice
a^*	barevná souřadnice (zelená – červená)
b^*	barevná souřadnice (žluto – modrá)
L^*	souřadnice jasu
C	sytost barvy
H°	míra barevného tónu v cylindrických souřadnicích [°]
d_ξ	průměr částic [μm]
ϑ	úhel dopadu svazku rentgenového záření [°]
n	řád difrakce
d_{hkl}	mezirovinná vzdálenost
D65	normalizované denní bílé světlo
PDF-2	databáze pro rentgenové analýzy
d_{10} ; d_{50} ; d_{90}	decily velikosti částic [μm]

ÚVOD

V dnešní době mají pigmenty důležitou úlohu. Svoji roli hrály už od pravěku, kdy se používaly k jeskyním malbám. K těmto účelům se používaly spíše pigmenty anorganického původu. Příkladem použitých pigmentů jsou především hlínky a okry, které sloužily zejména k malbám bizonů a koní. [1]

Velký rozvoj pigmentů nastal v období renesance, kdy došlo k rozvoji zájmu o umění a tím tedy k rozvoji barevných odstínů. Pigmenty se vyráběly z nejrůznějších materiálů. Například jeden z nejpozoruhodnějších modrých pigmentů Geniune Ultramarine se vyráběl z polodrahokamů Lapis lazuli. Díky tomuto pigmentu byly obrazy, které ho používaly, považovány za luxusní a dosahovaly vysokých kupních cen. Docházelo také k rozvoji červených nebo hnědých odstínů, a to pražením minerálů. [2]

V 18. století došlo k rozvoji pigmentů hlavně v Evropě. S tím souvisí rozvoj průmyslu pigmentů a výroba např. Berlínské nebo kobaltové modři nebo Scheeleovy zeleně. V 19. století byly vyvinuty např. Guignetovy zeleně, pigmenty obsahující kobalt a kadmium nebo oxid železitý. Od té doby jsou pigmenty předmětem vědeckého zkoumání ve snaze najít ekologicky nezávadné varianty. [3]

V současné době je jediný ekologicky použitelný červený pigment používaný Fe_2O_3 . Tento pigment není čistě červený, ale obsahuje spíše vínově červené až hnědé zbarvení. Díky svým vlastnostem se Fe_2O_3 používá jako výchozí látka určená k syntéze jiných, ekologicky nezávadných červeno-hnědých pigmentů. Substitucí železitých iontů může dojít ke vzniku jiných červených až hnědých pigmentů. Příkladem takového typu pigmentů jsou například pigmenty typu $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-6}$.

Cílem této bakalářské práce proto bylo připravit a otestovat pigmenty připravené z různých výchozích zdrojů železitých a strontnatých iontů a vliv teploty kalcinace na vlastnosti připravených pigmentů. Byl zkoumán především vliv těchto faktorů na barevnost připravených pigmentů.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Anorganické pigmenty

Pigmenty jsou práškové látky, které rozptýlením ve vhodném prostředí mají své specifické vlastnosti, jako jsou: krycí, vybarvovací, antikoroční, termická nebo chemická odolnost. Pro prostředí pro rozptýlení těchto pigmentů se nazývá pojivo. Pojivem může být například: plast, pryž, sklovina, smalty, stavební a keramické hmoty a další. Pigmenty se v pojivu nerozpouštějí, ale dochází pouze k rozptylu a tím dochází ke vzniku heterogenní hmoty. Nanesením homogenní hmoty na vhodný povrch materiálu vznikají ochranné vrstvy, které prodlužují životnost materiálu, zlepšují použití a působí také esteticky na pracovní i životní prostředí. Pro kvalitu pigmentu jsou důležité jejich fyzikálně-chemické vlastnosti - například barevnost nebo krycí schopnost, fyzikální - krystalová struktura, chemické - obsah nečistot a technologické vlastnosti- velikost a tvar částic. [4]

1.1.1 Klasifikace pigmentů

V dnešní době jsou nejpoužívanějšími pigmenty látky připravované synteticky. Tyto pigmenty vytlačily přírodní pigmenty. Dnes tudíž rozdělení na pigmenty přírodní a připravované uměle už není aktuální. Nejpříjemnějším rozdělením je rozdělení odpovídající funkci pigmentů. Dělí se tedy na bílé, které mají pouze krycí vlastnosti, barevné, které mají kromě krycích vlastností také vybarvovací vlastnosti a na speciální pigmenty, které mají speciální vlastnosti jako: antikoroční, keramické, smaltařské, lesklé, perleťové či luminiscenční a v posledních letech se silně uplatňuje také tzv. NIR odrazivé pigmenty. [5]

Keramické pigmenty jsou pigmenty, jejichž teplotní i chemická stabilita, barevnost a další vlastnosti závisí na vlastnostech krystalické struktury minerálu, ze kterého vycházejí. Tyto minerály jsou v čisté podobě bílé. Změnou barvy se dosáhne tím, že do krystalické struktury se zabudují příměsi. Tyto příměsi vystupují jako poruchy krystalické mřížky nebo dochází k nahrazení některé složky jinou. Podle výchozího typu krystalu lze keramické pigmenty rozdělit například:

- a) Spinelové- tyto pigmenty jsou odvozeny od výchozí struktury spinelu ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).
- b) Zirkonové- základem těchto pigmentů je uměle připravený křemičitan zirkoničitý (ZrSiO_4).
- c) Rutilové- u těchto pigmentů je základem rutil-oxid titaničitý (TiO_2)

- d) Granátové- výchozím krystalem pro tyto pigmenty jsou přírodní křemičitany ($3MO.M_2O_3.3SiO_2$).
- e) Další typy-mezi tyto pigmenty patří: např. willemitové, které jsou odvozeny od krystalické struktury willemitu ($2ZnO.SnO_2$), mullitové odvozené od mullitu ($3Al_2O_3.2SiO_2$) nebo perovskitové, které jsou odvozené od perovkitu ($CaO.TiO_2$). [5]

Keramické pigmenty lze rozdělit podle různých systémů pro klasifikaci anorganických pigmentů. Jedním z nejpoužívanějších systémů je systém organizace CPMA (Colour Pigments Manufactures Association). Tento systém označuje pigmenty kombinací tří čísel. První číslo označuje třídu podle struktury, tj. kterému krystalu struktura odpovídá, do čtrnácti tříd (Tab. 1). Druhé dvojčíslí označuje pořadové číslo pigmentu a třetí odstín pigmentu (Tab. 2). Současně jsou pigmenty děleny do tří skupin, které se označují A, B, C podle jejich použití. Ve skupině A jsou pigmenty nejvíce chemicky a termicky odolné. Slouží tedy k vybarvování keramických hmot, glazur. Do skupiny B patří pigmenty se střední chemickou a termickou odolností a jsou používány pro termoplasty. V kategorii C jsou pigmenty, které nejsou chemicky odolné. Jsou používány v organických povlacích a inkoustech. [6,7]

Tabulka 1: Dělení barevného odstínu podle systému CPMA [6]

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

Tabulka 2: Rozdělení pigmentů podle tříd CPMA a jejich použití [6]

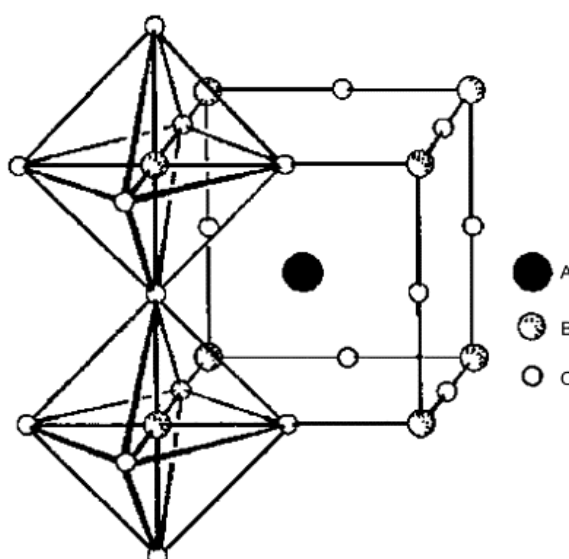
Číslo	Barva	Číslo	Barva	Číslo	Barva
1	Fialová	4	Žlutá	7	Hnědá
2	Modrá až modrozelená	5	Růžová, korálová	8	Šedá
3	Zelená	6	Žlutohnědá	9	Černá

Při výrobě pigmentu je nutno plnit jejich vysoké nároky na kvalitu (čistotu, velikost částic, barevnost, optické nebo mechanické vlastnosti). Výroba pigmentů se tedy řadí mezi náročnější. [4]

1.2 Pigmenty BiFeO_3

1.2.1 Perovskitová struktura

Perovskitová struktura je jedna z nejčastěji se vyskytujících struktur v anorganických strukturách pevných látek. Její struktura je kubická (Obrázek 1) a lze ji popsat obecným vzorcem ABX_3 .



Obrázek 1: Perovskitová struktura [8]

Písmeno A představuje kationt většího poloměru, například Na^{1+} , K^{1+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} . Písmeno B je menší kationt, jako Ti^{4+} , Nb^{5+} , Mn^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} . Písmeno X je anion $-\text{O}^{2-}$, F^{-} , Cl^{-} . Do kubické mřížky lze zabudovat většinu kovových prvků periodické tabulky. [8]

1.2.2 Vlastnosti BiFeO_3

BiFeO_3 krystalizuje v perovskitové struktuře, která je obecně značena ABO_3 . [9]

BiFeO_3 je sloučenina železa a bismutu, která zaujímá kosočtverné uspořádání perovskitových struktur typu $R3c$. [10]

Ferit bismutu, jak se také těmto sloučeninám říká, je keramický materiál, který má multiferitické vlastnosti při pokojové teplotě. [11] Multiferitické sloučeniny mají více feritických vlastností: feroelektricitu, ferromagnetismus nebo feroelasticitu. BiFeO_3 je

multiferitický, ale nevykazuje ferromagnetismus. BiFeO_3 vykazuje současně feroelektrické a antimagnetické vlastnosti. Feroelektrické vlastnosti jsou způsobeny volným elektronovým párem v sp hybridizaci orbitalů bismutu. Bismut zaujímá ve struktuře perovskitu písmeno A. Elektromagnetické vlastnosti sloučeniny pocházejí od železa, které je umístěno ve struktuře na pozicích, které jsou obecně označeny písmenem B. Nahrazením železa nebo bismutu ve struktuře dochází ke změně antiferomagnetického jevu. Díky substituci dochází také ke změně v krystalické struktuře. Změny závisejí na druhu použitého kationtu, na koncentraci a na metodě, kterou bude náhrada provedena. [9] Dopováním jinými prvky, hlavně kovy alkalických zemin, dochází k zvýšení dielektrických a magnetických vlastností. [10]

BiFeO_3 se jako materiál pro elektronické zařízení nepoužívá kvůli tvorbě sekundárních fází. Sekundární fáze jsou sillenit ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) a mullit ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$). Dopíngem iontů jiných prvků dochází k zabránění vzniku sekundárních struktur a stabilizaci BiFeO_3 . Vnesením jiného iontu do sloučeniny dochází ke snížení elektrické polarizace materiálu. Je tedy nutné použít jako dopující prvky, ty které nesnižují dielektrické vlastnosti. Jako takový dopující prvek je možné použít stroncium, resp. ionty Sr^{2+} . Sr^{2+} díky svému velkému iontovému poloměru způsobí deformaci krystalové struktury a zvýší magnetické a dielektrické vlastnosti BiFeO_3 . [11]

Experimentálním zkoumáním vyšlo najevo, že bismut se během tavení odpařuje a uvolňuje tak volná místa pro jiné prvky. Odpařením bismutu způsobuje nestechiometrii a vady krystalové mřížky, jako jsou volná místa kationtů, kyslíku nebo úbytek iontů železa. Tyto vady mohou být odstraněny částečnou náhradou bismutu kovy alkalických zemin nebo ionty vzácných zemin. Při použití netoxických prvků se zvýší možnost uplatnění těchto materiálů jako organické pigmenty. [12]

1.2.3 Využití

BiFeO_3 je materiál s dobrými fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Má potenciální využití v oblasti elektroniky, převodníků, vícenásobných paměťových zařízení nebo mikroelektromechanických systémech. Hlavním problémem při výrobě BiFeO_3 je čistota připraveného materiálu, která ovlivňuje jeho substituci. Při výrobě dochází ke vzniku nečistot a slabému spontánnímu ferromagnetismu. Tyto vady jsou možné odstranit dopíngem jiných látek v místě A a B. [13]

Ferit bismutu je využitelný nejenom díky svým feritickým vlastnostem, ale také optickým vlastnostem. Při dobré chemické stabilitě jej lze použít jako účinný fotokatalyzátor pod UV

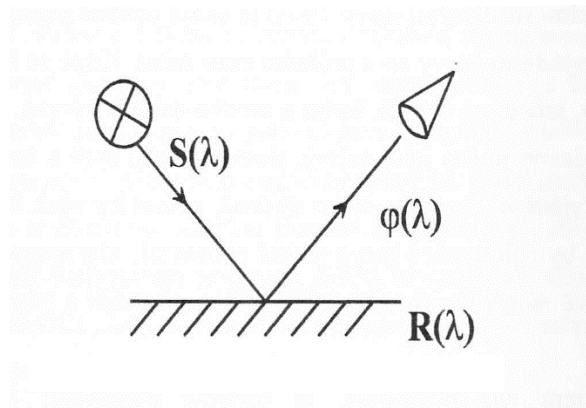
světlem a ve viditelném světle pro vodu a některé organické látky. Jako katalyzátor má ale omezené použití, a to hlavně díky rychlé rekombinaci elektronových děr. Pro zlepšení těchto vlastností se do molekuly zavádějí příměsi, provádějí se strukturální úpravy či úpravy velikosti zrna. [10, 14]

1.2 Hodnocení kvality pigmentu

1.2.1 Barevnost pigmentů

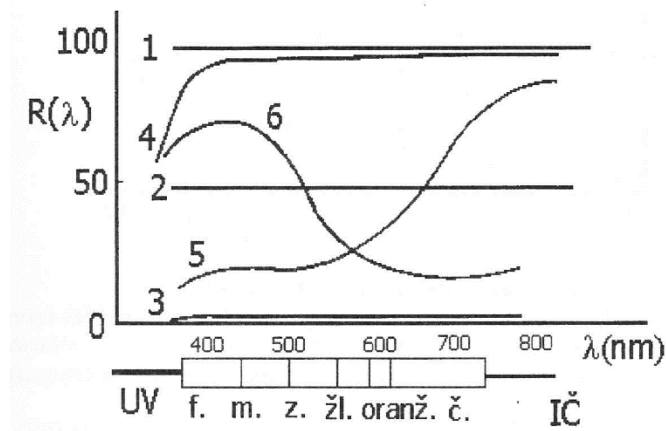
Barva je brána jako samozřejmost, přesto hraje důležitou roli v běžném životě. Má vliv na výběr potravin, ale i dalších výrobků a doplňků běžného života. Význam barev stále roste, ale vnímání barev je velice subjektivní. Neexistuje fyzikální měřítko pro hodnocení barvy a každý člověk má jinou vnímavost pro barevné odstíny, proto každá osoba odstín pojmenuje jinak, přestože se jedná o stejnou barvu. Prostředí, které nás obklopuje, je barevné hlavně díky pigmentům. Anorganické pigmenty jsou velice aktuální téma, kdy díky životnímu stylu a stále širšímu spektru využití dochází k velké spotřebě pigmentů. Pigmenty se dají využít například pro: nátěrové hmoty, plasty, stavebnictví (betony, fasádní hmoty, dlažby, střechy) nebo keramice. Barevnost je nutné kontrolovat jak při výrobě pigmentu, tak i při jeho zpracování do konečného výrobku. Některé způsoby měření barevnosti jsou popsány níže.

Nanášením heterogenní hmoty na vhodný povrch materiálu vznikají ochranné vrstvy, které zlepšují vlastnosti materiálu, nebo působí esteticky. Tyto vrstvy jsou zabarveny pigmentem a projeví se jako odražené světlo. Barva odraženého světla je určena spektrálním složením $\varphi(\lambda)$, závislejícím na spektrálním složení dopadajícího světla $S(\lambda)$, na odrazivosti zakalené a zbarvené vrstvy $R(\lambda)$ (Obrázek 2). Předpokladem je, že vrstva je natolik silná, aby nedocházelo k odrazu světla od materiálu pod krycí vrstvou. Měřítkem remise (odrazu) je tzv. spektrální součinitel odrazu $\beta(\lambda)$, který je definován jako podíl odraženého světla předmětem při určité vlnové délce ke světlu odraženému od ideálně bílé plochy reprezentované vrstvou BaSO_4 nebo MgO , pak platí vztah $\beta(\lambda) = R(\lambda) / 100$. Vynesením hodnot $\beta(\lambda)$ či $R(\lambda)$ v závislosti na vlnové délce jsou získány remisní křivky (Obrázek 3). [4]



Obrázek 2: Odraz paprsků na barevné vrstvě [4]

Dojem dokonalého bílého pigmentu by vznikl při úplném odrazu všech vlnových délek dopadajícího viditelného světla. Absolutně černý pigment by všechny vlnové délky plně absorboval. Bílé a černé pigmenty se tedy dokonale bílému i dokonale černému pigmentu jen přibližují. Barevné pigmenty odrážejí jen určitou část spektra světla, která odpovídá barevnému odstínu, a zbylou část světelného spektra absorbují. Protože nedochází k odrazu jen jedné vlnové délky, není barevný odstín absolutně čistý. Sytější odstín pigmentu má užší rozsah odražených vlnových délek viditelného světla.



Obrázek 3: Remisní křivka: 1-dokonalé bílé vrstvy, 2-šedé vrstvy, 3-černé vrstvy, 4- skutečně bílé vrstvy, 5- červené vrstvy, 6- modré vrstvy [4]

Tabulka 3: Barevné spektrum bílého denního světla [4]

Λ (nm)	Barevný odstín
380 - 440	Fialový
440 - 500	Modrý
500 - 560	Zelený
560 - 590	Žlutý
590 - 620	Oranžový
620 - 770	Červený

1.2.1.1 Hodnocení barevnosti

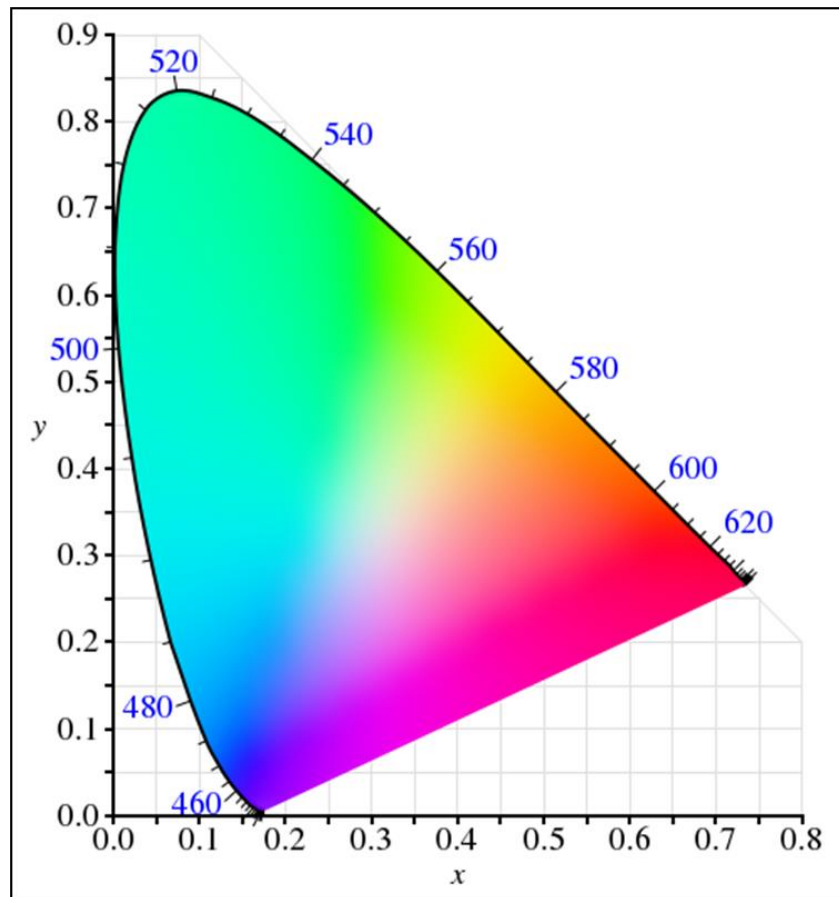
Na hodnocení barevnosti má vliv mnoho faktorů. Kromě samotného předmětu ovlivňuje barevnost dopadající světlo, jinak bude tentýž předmět vypadat ve slunečním nebo žárovkovém světle. Dalším faktorem je citlivost člověka nebo pozadí, na kterém je předmět pozorován. Barva předmětu před jasným pozadím se bude zdát tlumenější. K hodnocení barevnosti může být použito mnoho způsobů.

Jednou z možností je hodnocení vizuálně, tedy porovnáním vzorku se standardy. Tato metoda je ale ovlivněna subjektivitou pozorovatele. Pro toto hodnocení je nutno vytvořit soubory, tzv. atlasy barev, které obsahují standardy pro porovnání.

Protože vizuální metoda je individuální, je nutné barevnost zaznamenat způsobem, který by byl použitelný a reprodukovatelný v různých laboratořích. Nejpoužívanější metodou k hodnocení barevnosti je trichromatický systém CIE, který popisuje barvy třemi hodnotami, tzv. trichromatickými složkami X, Y, Z. Tyto složky se získávají fyzikálním měření. Metoda je založena na vhodném zvolení měrných světél a jejich aditivním mísením dochází ke vzniku barvy. Zjednodušeně lze složku X brát jako míru červeného světla, složku Y jako míru zelené barvy a složku Z jako míru modré barvy. Barevnost je znázorněna ve třísořadnicovém zobrazení, ale toto zobrazení je nepraktické. Proto jsou vynášeny tzv. trichromatické souřadnice x , y , z , které vyplývají z následujících vztahů:

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

Z důvodu nepraktického prostorového zobrazení se využívá rovinného zobrazení v kolorimetrickém trojúhelníku CIE.



Obrázek 4: Kolorimetrický trojúhelník [15]

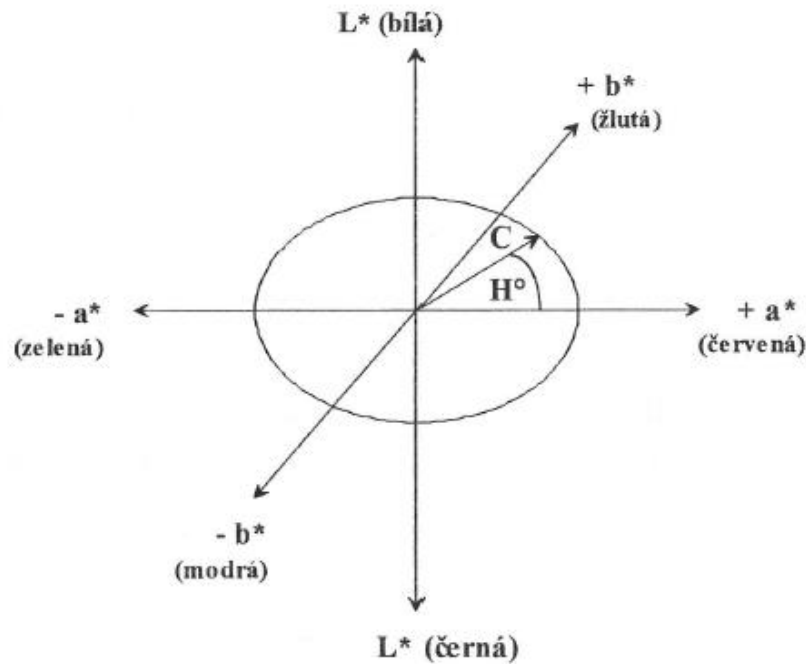
Nevýhodou těchto zobrazení je vizuální nerovnoměrnost- stejné nerovnoměrnosti nejsou popsány stejnou délkou úseček. Dnes je nejpoužívanější prostor stejných barevných diferenciací CIE $L^*a^*b^*$, kde dochází k převodu souřadnic X, Y, Z do pravoúhlých souřadnic a ty lze dále převést do cylindrických (L, C, H°) podle vztahů:

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

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

$$H^\circ = \text{arc tg } b^*/a^* \quad (4)$$

kde L^* je souřadnice jasu, S je složkou jasu a H° je úhel, který svírá přímka procházející vzorkem v místě a^* , b^* diagramu a bodem $a=b=0$ s kladnou osou a^* . Červený, žlutý, zelený a modrý odstín jsou rozloženy přibližně pod úhly 0° , 90° , 180° , 270° . [4]



Obrázek 5: Pravoúhlé a cylindrické souřadnice CIE $L^*a^*b^*$ v prostoru [4]

1.2.2 Měření velikosti částic

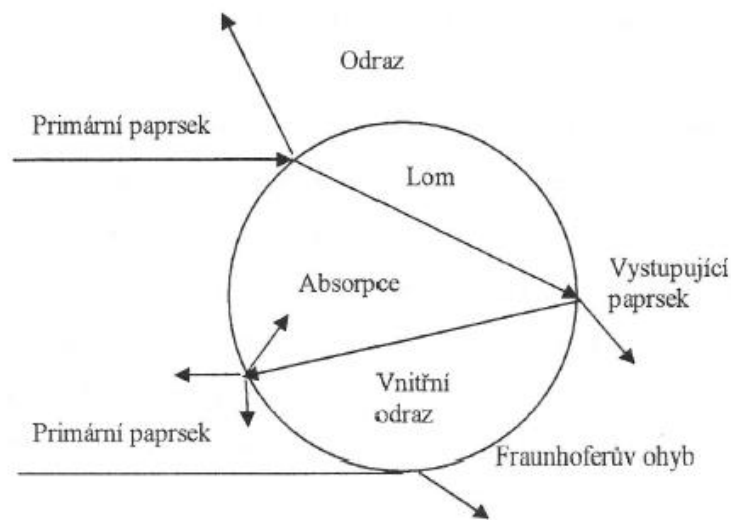
Velikost částic je vlastnost částice, která je charakterizována jednotkou délky. Ideální práškový materiál obsahuje pouze částice stejné velikosti. Na rozdíl od ideálního materiálu reálný materiál obsahuje částice různých velikostí. Velikosti částic u reálného materiálu odpovídají velikostnímu intervalu. Pro popis velikosti se používá pojem distribuce velikosti částic, který vyjadřuje procentuální rozložení částic vzhledem k velikosti. Dalším parametrem částic je tvar. Velikost a tvar částic jsou neoddělitelné parametry, které ovlivňují chování pevných látek, jejich zpracování i vlastnosti. [16]

Velikost částic je jednou z nejdůležitějších vlastností, protože ovlivňují technologické vlastnosti a souvisí s optickými vlastnostmi pigmentů, hlavně s mechanismem rozptylu světla v pigmentové aplikaci (nátěru, hmotě, glazuře) a jeho kryvostí a barevností. Optimální velikost částic pro většinu aplikací se pohybuje v intervalu 0,1 – 10 μm .

Pro zjišťování velikosti částic existuje mnoho metod. Mezi tradiční metody patří například síťová analýza, sedimentační metody, propustnostní metody nebo mikroskopické metody. Mezi moderní a dnes nejpoužívanější metody patří sedimentační metody s využitím fotodetektorů a metody založené na odrazu a rozptylu světla.

Princip metody založené na ohybu a rozptylu světla spočívá v kontinuálním průtoku částic měřící celou. Na částice následně dopadá laserový paprsek. Velikost částic je vyhodnocována pomocí Fraunhoferovy aproximace (pro $d_c > \lambda$, pro velikost částic větší než $1 \mu\text{m}$), podle Mieho teorie (pro $d_c \sim \lambda$, pro velikost částic $0,1 - 1 \mu\text{m}$) nebo podle teorie dynamického rozptylu světla (pro $d_c < \lambda$, pro velikost částic $5 \text{ nm} - 5 \mu\text{m}$). [4,16]

Dopadá-li světlo na kulovou částici, dochází k částečné absorpci a částečnému rozptylu světla do prostoru kolem částice. [4] Toto je znázorněno na obrázku:



Obrázek 6: Rozptyl a ohyb světla na kulové částici [4]

Intenzita světla, které je rozptýleno do prostoru, je závislá na vlnové délce světla a průměru částice. Dochází k rozdělení na základě toho, zda je průměr v porovnání s vlnovou délkou menší nebo větší. [4]

1.2.3 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza slouží k popisu struktury a fázové složení krystalických látek. Dochází k interakci rentgenového záření s krystalickou látkou. Dopadem záření na krystalickou látku dochází díky pravidelnosti krystalické struktury k rozptylu a následně k interferenci neboli difrakci toho záření.

Dopadá-li svazek rovnoběžných paprsků rentgenového záření na soustavu rovin (hkl) pod úhlem ϑ , musí platit, že dráhový rozdíl paprsků 1 a 2 je roven celistvému násobku vlnové délky záření λ . Není-li tato podmínka splněna, nemůže dojít k difrakci. V případě splnění podmínky pak platí Braggova rovnice:

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

kde n je celé číslo, které vyjadřuje řád difrakce. Je-li použito konkrétní mezirovinné vzdálenosti d_{hkl} , pak lze Braggovu rovnici napsat ve tvaru:

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

Další podmínkou je, že hodnota $\sin \vartheta$ je menší nebo rovna jedné. Z této podmínky vyplývá, že lze pozorovat pouze spektrální čáry, pro které je mezirovinná vzdálenost $d_{hkl} \geq \lambda/2$. Také platí, že čím větší je vlnové délka použitého záření, tím méně difrakcí je získáno.

[17]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a zařízení

2.1.1 Použité chemikálie

Uhličitan strontnatý (96%)	SrCO_3	ML Chemica
Uhličitan strontnatý (99,9%)	SrCO_3	Aldrich Chemistry
Uhličitan strontnatý (98,5%)	SrCO_3	Donauchem-Urseta s.r.o
Šťavelan strontnatý (95%)	SrC_2O_3	Alfa Aesar
Oxid železitý	Fe_2O_3	Precheza a.s., Přerov
Oxid bismutitý (99,9%)	Bi_2O_3	Acros Organics
Hydroxid-oxid železitý (Bayferox 1420)	FeOOH	Heubach GmbH
Dekahydrát difosforečnanu tetrasodného	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Lachema Pliva, a.s.
Oxid titaničitý	TiO_2	Precheza a.s., Přerov
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Univerzita Pardubice
Destilovaná voda	H_2O	Univerzita Pardubice
Luxol	akrylový lak	Balakom, a.s.

2.1.2 Použitá zařízení

Analytické váhy Ohaus	Labicom s.r.o.
Laboratorní váhy Kern EG 420	Kern & Sohn, GmbH
Vibrační mlýn	
Planetový mlýn Pulverisette 5	Fritsch, GmbH
Laboratorní sušárna	Memmert
Laboratorní vypalovací pec	Clasic CZ spol. s.r.o.
Spektrofotometr ColorQuest XE	HunterLab

Analyzátor částic Mastersizer 2000/MU	Malvern Instruments Ltd.
Ultrazvuková lázeň	Bandelin
Rentgenový difraktometr MiniFlex 600	Rigaku
Běžné laboratorní vybavení	

2.2 Syntéza pigmentů

Výchozí látky pro přípravu pigmentu (Fe_2O_3 , FeOOH , Bi_2O_3 , SrCO_3 , SrC_2O_3) byly naváženy na analytických vahách s přesností na 3 desetinná čísla. Následně byly suroviny rozetřeny a homogenizovány tloučkem v třecí misce. Po homogenizaci byla sypká směs převedena do korundových kelímků, které byly vloženy do elektrické pece s náběhem $10\text{ }^\circ\text{C}$ za minutu, kde byly vypáleny při různých teplotách a různých časech. Pigmenty kalcinované na teplotu $800\text{ }^\circ\text{C}$ byly při dané teplotě zadrženy po dobu 3 hodin, pigmenty kalcinované na teplotu $900\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ byly zadrženy na dané teplotě 2 hodiny.

Po vyjmutí kelímků s pigmenty z pece a vychladnutí byla pigmentová tableta, která vznikla spečením vznikajícího pigmentu vysokou teplotou, vyjmuta a vložena do mlecí misky a následně rozemlety ve vibračním mlýně. U takto připraveného pigmentu byla změřena velikost částic. Následně byly pigmenty ještě rozemlety v planetovém mlýně. Vzorky pigmentů byly nasypány do achátových misek, bylo přidáno asi 50 gramů mlecích kuliček SiLibeads typ ZY 1,0-1,2 mm a podrobeny mletí na 200 otáček po dobu 15 minut. Takto upravené pigmenty byly následně podrobeny vybraným analýzám.

2.3 Měření velikosti částic

Pro stanovení velikosti částic byl použit analyzátor částic Mastersizer 2000, který pracuje na principu laserové difrakce. Velikost je vyhodnocena na základě červeného a modrého světla. Systém před měřením nejprve odečte pozadí a nastavuje optiku.

Vzorek pigmentu byl rozetřen v achátové třecí misce. Následně bylo naváženo přibližně 0,1 gramu vzorku a převedeno do 150 ml kádinky. Do této kádinky bylo následně pomocí automatického dávkovače přidáno 40 ml dispergačního činidla $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o koncentraci $0,15\text{ g.l}^{-1}$. Takto připravená kádinka byla umístěna do ultrazvukové lázně na 2 minuty. Mezitím

do 1000 ml kádinky bylo automatickým dávkovačem odměřeno 4,8 ml $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o koncentraci 3 g.l^{-1} a kádinka byla doplněna do přibližně 800 ml destilovanou vodou. Takto připravená kádinka s roztokem byla vložena k měření do přístroje. Po spuštění pumpy a míchadla byly zvoleny parametry měření. Následně bylo spuštěno měření. Po změření pozadí, tedy destilované vody a dispergačního činidla, byl do kádinky přiléván vzorek, aby hodnota „laser obsuration“ dosáhla přibližně 12%. Následně bylo provedeno vlastní měření velikosti částic. Po končení měření byl přístroj důkladně promýván.

2.4 Měření barevnosti pigmentů

Ke změření barevnosti práškových pigmentů byl použit spektrofotometr ColorQuest XE, který poskytuje hodnoty spektrálních dat i trichromatické hodnoty. Měřicí otvor u spektrometru je 8 mm a geometrie měření je $d/8^\circ$, tj. vzorek je difuzně osvětlován a odražené světlo je pozorováno pod úhlem nepřesahující 8° od kolmice. Pro měření bylo využito bílé světlo, které je mezinárodně označované jako D65. Pro měření byl vybrán prostor CIE L^*a^*b . [4]

Pro tyto vzorky pigmentů byla použita metoda měření barevnosti pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému. Barevnost byla měřena pro plný odstín (pigment a pojivo) a také pro zředěný odstín s TiO_2 v hmotnostním poměru 1:1.

Příprava pigmentových aplikací byla provedena tak, že sypký vzorek pigmentu byl nasypán do achátové třecí misky a rozetřen tloučkem. Následně byl k rozetřenému pigmentu přidán akrylátový lak a znovu rozetřen. Konzistence takto připravené pasty musí být taková, aby byla směs na připravený bílý neabsorbující papír nakapána, ale nebyla moc tekutá. Následně byla směs rozetřena po papíře pomocí Birdova aplikátoru do souvislé vrstvy tloušťky $100 \mu\text{m}$.

Stejný postup byl použit pro měření zředěného odstínu. Na vahách bylo naváženo 0,2 gramu pigmentu. K pigmentu bylo následně přidáno 0,2 gramu TiO_2 . Tato směs byla řádně rozetřena v achátové třecí misce. K důkladně homogenizované směsi byl následně přidán akrylový lak a smícháno do pasty. Ta byla následně rozetřena aplikátorem o šířce $100 \mu\text{m}$.

2.5 Rentgenová difrakční analýza

Fázové složení sypkých pigmentů bylo změřeno na rentgenovém difraktometru MiniFlex 600, s vertikálním goniometrem θ - 2θ . K měření byla využita měděná rentgenka s 1D

detektorem D/teX Ultra. Měření bylo provedeno v rozsahu úhlů od 10 do 80° s krokem 0,02°/min. Získaná data byla následně vyhodnocena v databázi PDF-2.

Sypké pigmenty byly rozetřeny v achátové třecí misce tloučkem. Následně byl prášek přenesen na sklíčko s hlubším výřezem, rozetřen po celé ploše tak, aby pigment pokrýval celý výřez, který byl následně vyhlazen pomocí jiného sklíčka. Takto připravené pigmenty byly změřeny na přístroji.

3 VÝSLEDKY

V následující kapitole jsou zhodnoceny pigmenty typu $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-6}$ z hlediska fázového složení a jejich pigmentově aplikačních vlastností. Pigmenty $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-6}$ byly připraveny z různých surovinových zdrojů železitých iontů. Jako první zdroj byl použit oxid železitý, jako druhý oxid-hydroxid železitý. Ve druhé části práce byly použity i různé surovinové zdroje iontů strontnatých. Byly použity uhličitany strontnaté o různé čistotě a šťavelan strontnatý.

3.1 Fázové složení

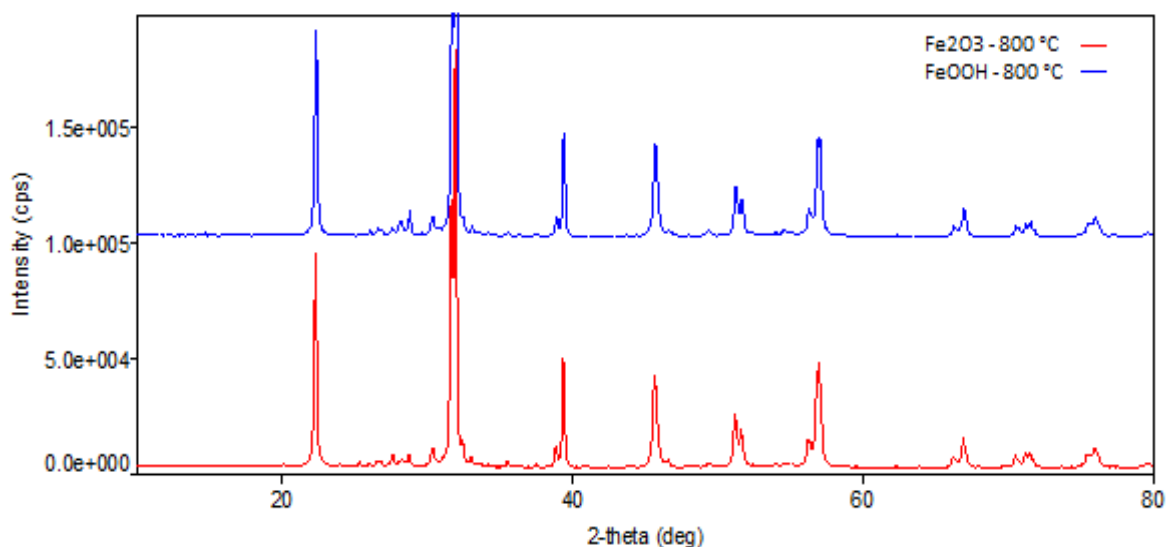
Fázové složení připravených pigmentů bylo zkoumáno rentgenovou difrakční analýzou. Cílem bylo zjistit, zda při dané teplotě kalcinace došlo k připravení jednofázového pigmentu požadovaného složení. Dále bylo podstatné zjistit, zda různé zdroje výchozích surovin ovlivňují fázové složení připravených vzorků.

3.1.1 Vliv výchozího zdroje iontů Fe^{3+} na fázové složení pigmentů

V následující tabulce jsou uvedeny jednotlivé fáze, které vznikly při přípravě pigmentu $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-6}$ při jednotlivých teplotách výpalu a za použití dvou zdrojů iontů Fe^{3+} a SrCO_3 (96%).

Tabulka 4: Fázové složení připravených pigmentů

Výchozí látka	800 °C	900 °C	1000 °C
	Detekované fáze		
Fe_2O_3	BiFeO_3 Fe_2O_3 Bi_4O_7	$\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$	$\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$
FeOOH	BiFeO_3 $\text{Bi}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{O}_{1,4}$ Fe_2O_3	$\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$	$\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$

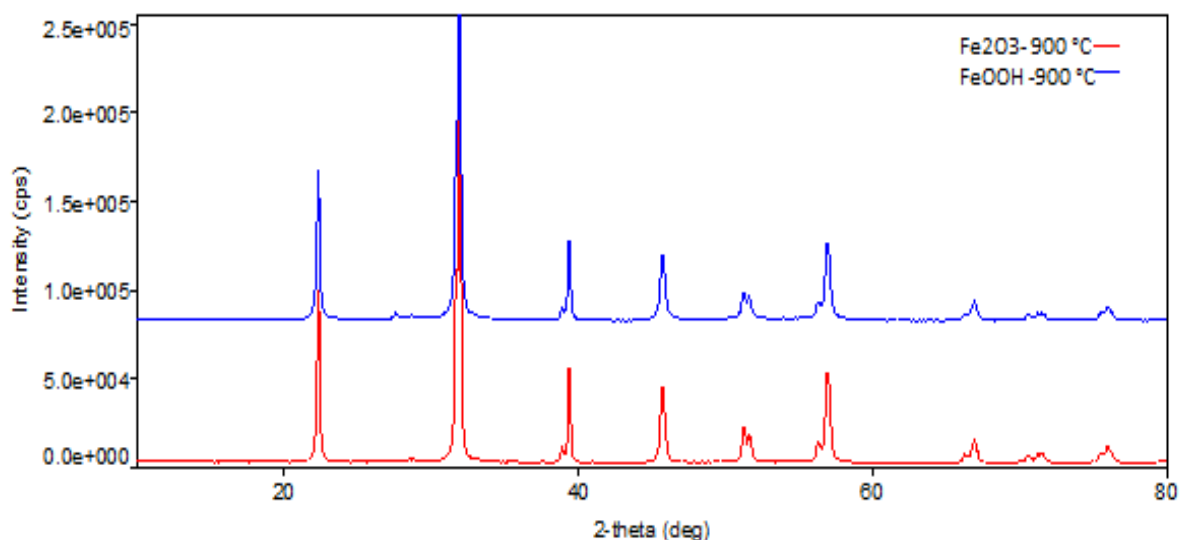


Obrázek 7: Fázové složení pigmentu z různých výchozích zdrojů železa při 800 °C

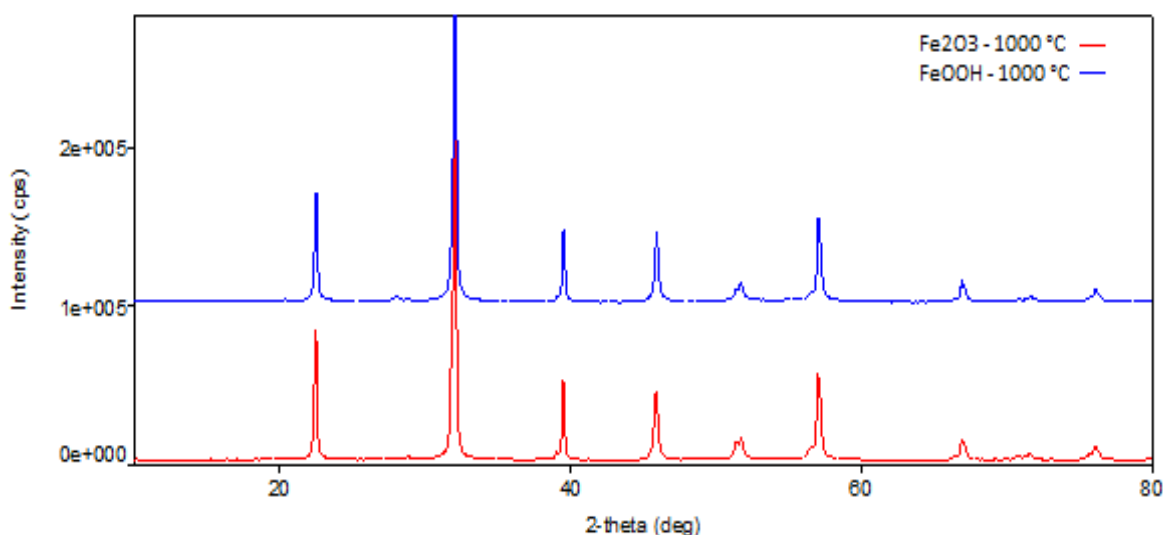
Jednou z výchozích surovin železitých iontů byl použit oxid železitý. Při teplotě 800 °C a době výpalu 3 hodiny nedošlo ke vzniku pouze jedné fáze, vznikl třífázový systém. Výchozí látky zcela nezreagovaly a podle polohy čar na difraktogramu byly nalezeny linie odpovídající BiFeO_3 , Fe_2O_3 a Bi_4O_7 ve vzorku. Při použití druhé výchozí suroviny železa (oxid-hydroxid železitý), a při stejné teplotě a době výpalu, vznikl opět třífázový systém. Na difraktogramu byly nalezeny linie odpovídající fázím BiFeO_3 , Fe_2O_3 , $\text{Bi}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{O}_{1,4}$. Tento difraktogram je znázorněn na obrázku 7.

Při teplotě 900 °C a době výpalu 2 hodiny zreagovaly všechny výchozí látky a vznikl tak jednofázový pigment při použití obou výchozích látek železa. V těchto pigmentech byly nalezeny linie odpovídající $\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$. Grafický záznam je zobrazen na obrázku 8.

Obrázek 8: Fázové složení pigmentu z různých výchozích zdrojů železa při 900 °C



V případě teploty 1000 °C po dobu 2 hodin vznikl opět jednofázový produkt při použití obou výchozích surovin železa. Na XRD záznamech byly nalezeny pouze linie odpovídající $\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$. Tyto záznamy jsou zobrazeny na obrázku 9. Výsledky fázového složení pigmentů kalcinovaných při teplotách 900 °C a 1000 °C jsou srovnatelné. Pro použití je teplota kalcinace 900 °C dostačující z hlediska fázové čistoty. Nezávisí tedy na druhu výchozího zdroje železitých iontů.



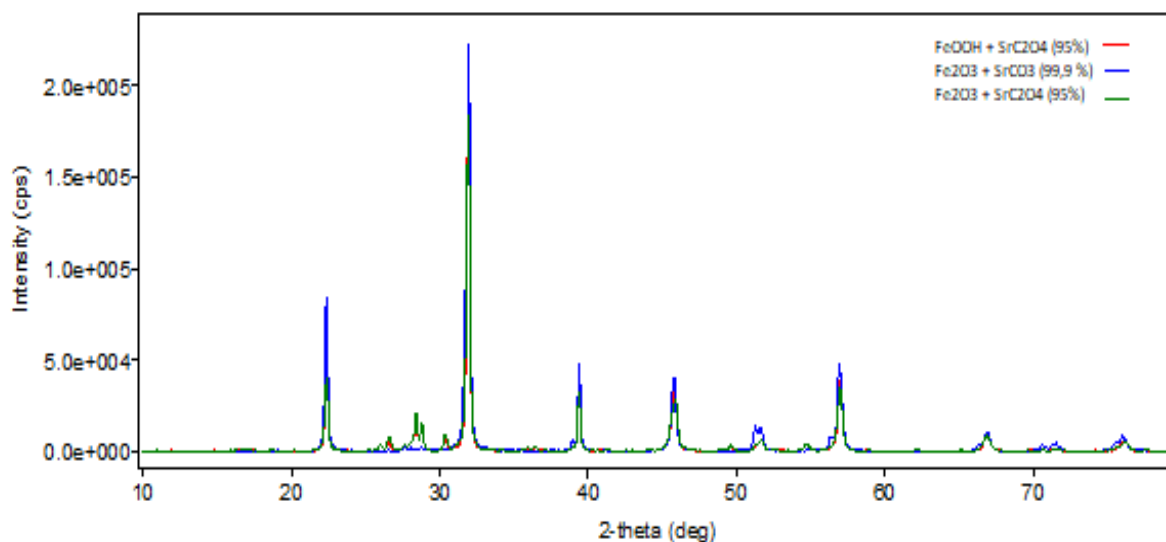
Obrázek 9: Fázové složení pigmentu z různých výchozích zdrojů železa při 1000 °C

3.1.2 Vliv výchozího zdroje iontů Sr^{2+} na fázové složení pigmentů

Při zjišťování vlivu různých výchozích látek iontů strontnatých na fázové složení byly změřeny pigmenty, jejichž výchozí látkou byl šřavelan strontnatý a uhličitán strontnatý o vyšší čistotě 99,9% při 900 °C. Při použití šřavelanu strontnatého nevznikl jednofázový produkt. U obou měřených vzorků vznikly stejné dvě fáze, ale nedošlo k úplnému zreagování výchozích látek. Byly nalezeny linie odpovídající $\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{2,9}$ a $\text{Bi}_{0,76}\text{Sr}_{0,23}\text{O}_{1,11}$ (Tabulka 5). Při použití SrCO_3 o čistotě 99,9% nedošlo k zabudování Sr^{2+} do struktury pigmentu. Pro použití se tedy nehodí a je vhodnější použít SrCO_3 o čistotě 96%.

Tabulka 5: Fázové složení pigmentů při použití různých výchozích látek stroncia

Výchozí látka	SrCO_3 (96%)	SrCO_3 (99,9%)	SrC_2O_4 (95%)
	Detekované fáze		
Fe_2O_3	$\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$	BiFeO_3	$\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{2,9}$ $\text{Bi}_{0,76}\text{Sr}_{0,23}\text{O}_{1,11}$
FeOOH	$\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$	Neměřeno	$\text{Bi}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{2,9}$ $\text{Bi}_{0,76}\text{Sr}_{0,23}\text{O}_{1,11}$



Obrázek 10: Fázové složení pigmentu z různých výchozích zdrojů stroncia při 900 °C

3.2 Výsledky měření barevnosti pigmentů

Pigmenty $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-\delta}$ připravené z různých surovinových zdrojů při teplotách výpalu 800-1000 °C jsou z vizuálního hlediska všechny velmi podobné a nabývají hnědé odstíny. V následujících kapitolách byla barevnost pigmentů objektivně hodnocena po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném i ředěném tónu.

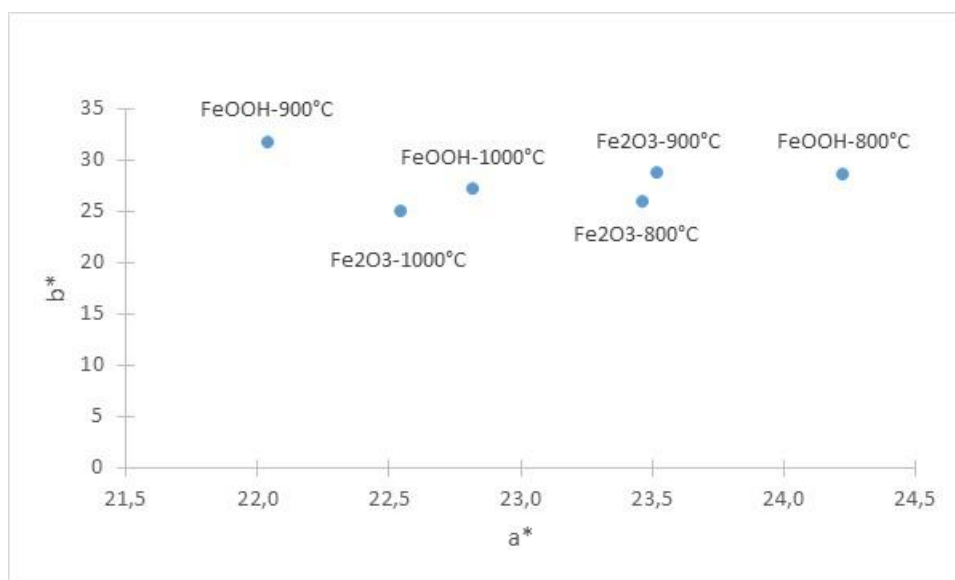
3.2.1 Barevnost pigmentů $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-\delta}$ v plném tónu

Z a^*b^* diagramu uvedeném na obrázku 11 vyplývá, že v pigmentu není přítomnost zeleného odstínu ($-a^*$). Naopak je přítomen červený odstín ($+a^*$). Největší množství červeného odstínu je přítomno v pigmentu připraveného z FeOOH kalcinací při teplotě 800 °C, což je způsobeno zejména přítomností nezreagovaného FeOOH. Naopak nejmenší množství červeného odstínu obsahuje pigment, který byl připravený z FeOOH při 900 °C. Nelze však nalézt žádnou souvislost mezi změnou množství červeného odstínu, tzn. změnou hodnoty souřadnice a^* , a typem použité výchozí suroviny Fe^{3+} . Hodnoty souřadnice a^* mají kolísavý charakter. Souřadnice b^* nabývají kladných hodnot a vylučují tedy přítomnost modrého odstínu. Přítomen je pouze žlutý odstín. Nejvyšších hodnot b^* souřadnic dosahují pigmenty pálené při teplotě 900 °C. Nejvyšší hodnoty jasu (L^*) a tedy světlejší odstín mají pigmenty připravené výpalem při 900 °C. Také použitím suroviny FeOOH při přípravě prášků byly vytvořeny pigmenty s vyššími hodnotami jasu a tedy světlejší pigmenty. Nejméně jasný, tzn. nejtmavší, je pak pigment připravený z Fe_2O_3 při teplotě výpalu 1000 °C. Sytost barvy

připravených prášků je také ovlivněna použitím zdrojem iontů Fe^{3+} . Sytější barvu pigmentů mají ty připravené z FeOOH a z pohledu teploty kalcinace přináší vyšší sytost barvy teplota $900\text{ }^\circ\text{C}$. Interval cylindrických souřadnic H° se pohybuje $47\text{-}56^\circ$.

Tabulka 6: Barevnost pigmentu při různých výchozích látkách železa v plném tónu

	L*	a*	b*	S	H°
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 800\text{ }^\circ\text{C}$	46,34	23,47	25,86	34,92	47,79
$\text{FeOOH} - 800\text{ }^\circ\text{C}$	47,84	24,23	28,58	37,46	49,71
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 900\text{ }^\circ\text{C}$	47,57	23,52	28,65	37,07	50,63
$\text{FeOOH} - 900\text{ }^\circ\text{C}$	49,32	22,04	31,71	38,61	55,20
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$	45,63	22,55	24,96	33,63	47,91
$\text{FeOOH} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$	46,94	22,82	27,15	35,46	49,96



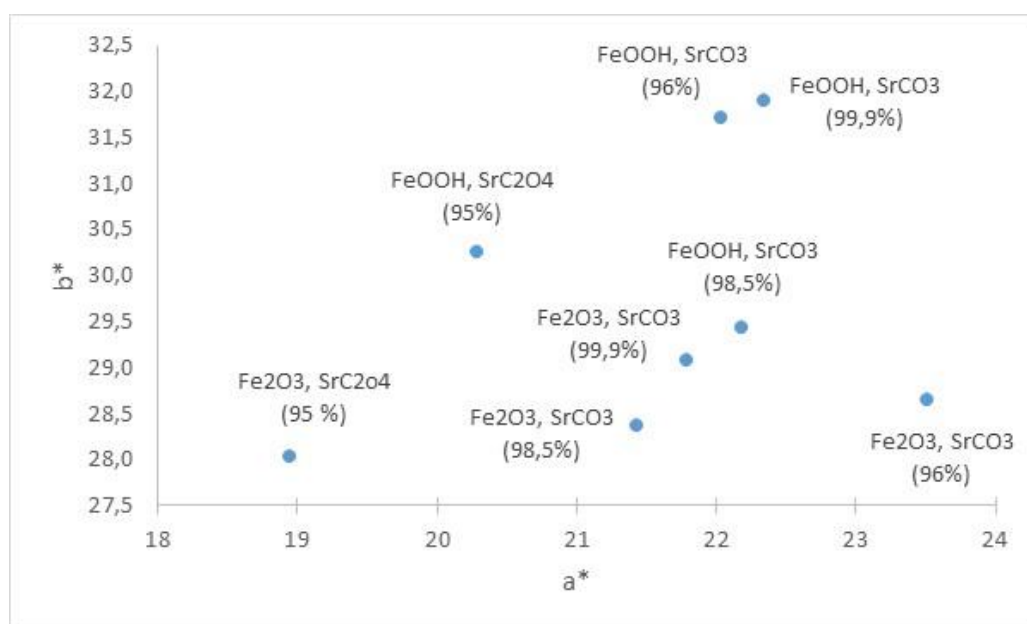
Obrázek 11: Barevné vlastnosti pigmentů v plném tónu při použití různých zdrojů železa

V tabulce 7 jsou zpracovány hodnoty barevných parametrů odpovídající naměřeným hodnotám při použití různých zdrojů strontnatých iontů kalcinovaných při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$. Z a^*b^* diagramu uvedeném na obrázku 12 vyplývá, že souřadnice a^* odpovídají červenému odstínu. Hodnoty kolísají kolem 22. Vyšší hodnoty a^* dosahuje pigment, kde jako zdroj železitých iontů byl použit FeOOH a jako zdroj strontnatých iontů byl použit uhličitan strontnatý v nejvyšší čistotě (99,9%). Nejvyšší hodnotu červeného odstínu ($a^*=23,5$) pak nabývá pigment připravený z Fe_2O_3 a SrCO_3 (96%). Naopak nejmenších množství příspěvku červeného odstínu dosahují pigmenty připravené ze šřavelanu strontnatého. Souřadnice b^* nabývají také kladných hodnot a vylučují tedy přítomnost modrého odstínu. Přítomen je pouze

žlutý odstín. Vyšší hodnoty parametru b^* dosahují všechny pigmenty, jejichž výchozím zdrojem Fe^{3+} je FeOOH a zejména pak v kombinaci s výchozí surovinou $SrCO_3$ (99,9%). Nejvyšší hodnoty jasu (L^*) a tedy světlejší odstíny, mají pigmenty při použití FeOOH jako zdroji železitých iontů při všech zdrojích Sr^{2+} . Nejméně jasný, nejtmavší, je pak pigment připravený z Fe_2O_3 a SrC_2O_4 . Sytost barvy připravených pigmentů je ovlivněna použitým zdrojem Fe^{3+} iontů. Sytější odstín mají pigmenty připravené z FeOOH. Vyšších hodnot nabývají pigmenty při použití $SrCO_3$ o čistotě (96% a 99,9%). Interval souřadnic H° se pohybuje v intervalu 50-57°.

Tabulka 7: Barevnost pigmentu při různých výchozích látkách stroncia v plném tónu

Výchozí zdroj Fe^{3+}	Výchozí zdroj Sr^{2+}	L^*	a^*	b^*	S	H°
Fe_2O_3	$SrCO_3$ (96%)	47,57	23,52	28,65	37,07	50,63
	$SrCO_3$ (99,9%)	46,59	21,78	29,08	36,33	53,16
	$SrCO_3$ (98,5%)	46,60	21,43	28,36	35,54	52,93
	SrC_2O_4 (95 %)	45,62	18,95	28,04	33,84	55,95
FeOOH	$SrCO_3$ (96%)	49,32	22,04	31,71	38,61	55,20
	$SrCO_3$ (99,9%)	48,40	22,35	31,90	38,95	54,99
	$SrCO_3$ (98,5%)	46,79	22,19	29,43	36,86	52,99
	SrC_2O_4 (95 %)	48,05	20,29	30,25	36,42	56,14



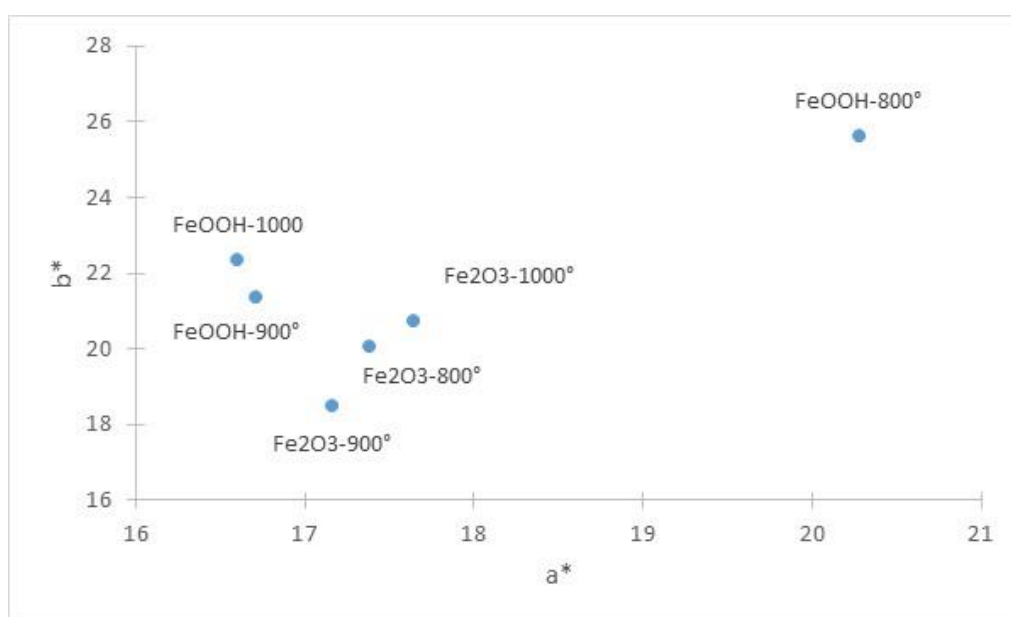
Obrázek 12: Barevné vlastnosti pigmentů v plném tónu při použití různých zdrojů stroncia

3.2.2 Barevnost pigmentů v ředěném tónu

Byly spektrofotometricky změřeny pigmenty v ředěném tónu po 15-ti minutovém mletí v planetovém mlýně a zpracovány do tabulek. Z tabulky 8 vyplývá, že po zředění hodnoty a^* klesly na hodnoty 16,604 – 20,281. Jsou stále kladné a odpovídají přítomnosti červeného odstínu. Největší množství červeného odstínu obsahuje pigment připravený z FeOOH při 800 °C, naopak nejmenší obsah má pigment připravený z FeOOH kalcinovaný při teplotě 900 °C. Souřadnice b^* , odpovídající žlutému odstínu, také klesly a jsou mezi nimi vidět rozdíly. Největší obsah žlutého odstínu obsahuje pigment připravený z FeOOH kalcinovaný při teplotě 800 °C. Nejméně poté pigment připravený z Fe₂O₃ při 900 °C. Hodnoty jasu (L^*) souřadnic vzrostly a pohybují se v intervalu 61-64. Hodnoty sytosti naopak klesly a pigmenty mají barvy méně syté než v plném tónu. Hodnoty H° nabývají intervalu 47-52°.

Tabulka 8: Barevnost pigmentu při použití různých výchozích zdrojů Fe³⁺ v ředěném tónu

	L^*	a^*	b^*	S	H°
Fe ₂ O ₃ – 800 °C	62,34	17,39	20,04	26,53	49,05
FeOOH – 800 °C	62,39	20,28	25,62	32,68	51,64
Fe ₂ O ₃ – 900 °C	63,40	17,16	18,48	25,22	47,12
FeOOH – 900 °C	61,45	16,71	21,36	27,12	51,95
Fe ₂ O ₃ – 1000 °C	62,13	17,65	20,72	27,22	49,60

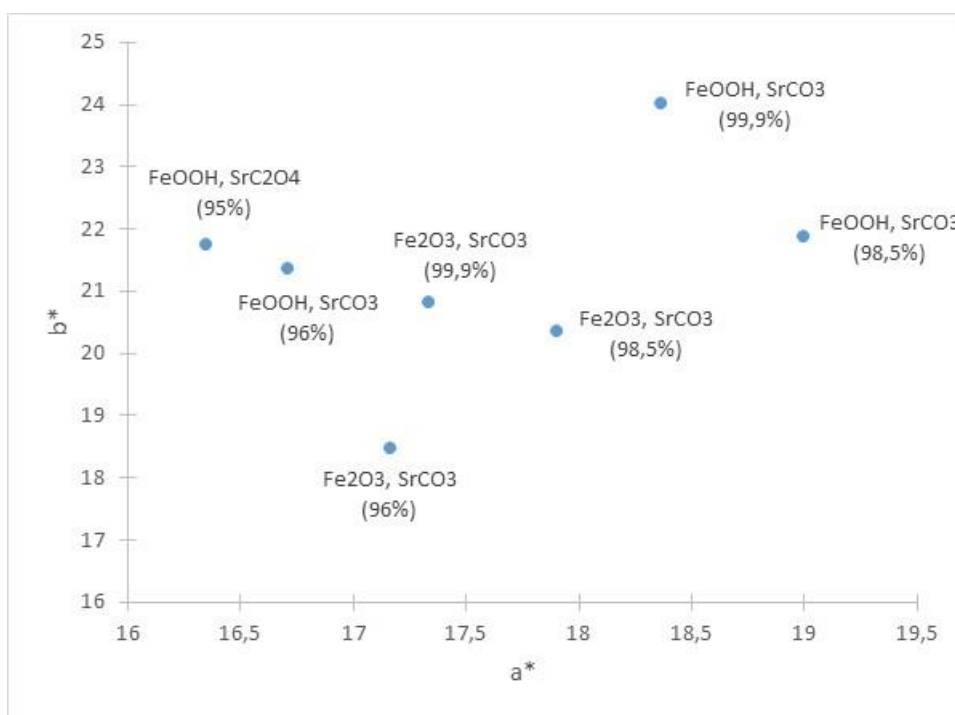


Obrázek 13: Barevné vlastnosti pigmentů v ředěném tónu při použití různých zdrojů Fe³⁺

V tabulce 9 jsou zpracovány hodnoty spektrofotometrického měření pigmentů připravených z různých výchozích zdrojů Sr^{2+} kalcinovaných při 900 °C. Hodnoty souřadnic jsou opět nižší než u koncentrovaného tónu. Pigment připravený z Fe_2O_3 a SrC_2O_4 má nejmenší množství červeného odstínu, naopak největší množství červeného odstínu mají pigmenty z FeOOH a SrCO_3 o čistotě 99,9% a 98,5%. Hodnoty souřadnic b^* kolísají. Vyšší obsah žlutého odstínu obsahují pigmenty připravené z FeOOH . Hodnoty jasu (L^*) vzrostly a nabývají hodnot 61-65. Jsou tedy jasnější než v plném tónu. Interval hodnot sytosti naopak klesl a hodnoty nabývají interval 25-31. Podle souřadnic H° nabývají intervalu 47-54°.

Tabulka 9: Barevnost pigmentu při použití různých výchozích látkách stroncia v ředěném tónu

Výchozí zdroj Fe	Výchozí zdroj Sr	L^*	a^*	b^*	S	H°
Fe_2O_3	SrCO_3 (96%)	63,40	17,16	18,48	25,22	47,12
	SrCO_3 (99,9%)	62,79	17,33	20,82	27,10	50,23
	SrCO_3 (98,5%)	61,39	17,90	20,35	27,10	48,62
	SrC_2O_4 (95 %)	63,61	14,61	19,97	24,74	53,82
FeOOH	SrCO_3 (96%)	61,45	16,71	21,36	27,12	51,95
	SrCO_3 (99,9%)	62,95	18,36	24,01	30,23	52,60
	SrCO_3 (98,5%)	64,50	18,99	21,89	28,98	49,06
	SrC_2O_4 (95 %)	64,54	16,35	21,75	27,21	53,08



Obrázek 14: Barevné vlastnosti pigmentů v ředěném tónu při použití různých zdrojů železa

3.3 Hodnocení velikosti částic pigmentů $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-\delta}$

V tabulce 10 je znázorněna závislost vlivu výchozí suroviny železitých iontů na velikost částic vzniklých pigmentů. Z tabulky vyplývá, že nejmenší velikost částic mají pigmenty připravené kalcinací při 900 °C. Z tabulky se dá také usoudit, že FeOOH jako výchozí látka železa tvoří menší částice než Fe_2O_3 . Interval hodnot d_{10} je od 0,345 μm do 1,092 μm , d_{50} je od 0,993 μm do 4,523 μm , d_{90} je od 11,612 μm do 31,833 μm . Tyto hodnoty odpovídají velikosti částic po hrubém mletí pouze ve vibračním mlýně.

Tabulka 10: Hodnoty velikosti částic připravených vzorků

	Fe_2O_3			FeOOH		
	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
d_{10} [μm]	0,53	0,49	1,09	0,46	0,35	0,85
d_{50} [μm]	2,06	1,53	4,52	1,51	0,99	3,97
d_{90} [μm]	14,50	11,61	31,83	13,49	13,15	23,52

Vzhledem k velikosti částic větších než 10 μm byly pigmenty podrobeny dalšímu mletí. Po 15-ti minutovém mletí v planetovém mlýně byly změřeny hodnoty velikosti částic a zpracovány do tabulky 11. Interval hodnot d_{10} byl mokrým mletím snížen na hodnoty od 0,3331 μm do 0,394 μm , d_{50} byl v intervalu od 0,845 μm do 1,169 μm a hodnoty d_{90} byly sníženy na 3,208 μm až 4,604 μm . Z tabulky nevyplývá žádný trend závislosti velikosti na teplotě. Lze ale z tabulky vyvodit, že velikost částic z FeOOH mají menší velikost než z Fe_2O_3 .

Tabulka 11: Hodnoty velikosti částic vzorků po 15-ti minutovém mletí

	Fe_2O_3			FeOOH		
	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
d_{10} [μm]	0,36	0,39	0,38	0,34	0,33	0,37
d_{50} [μm]	0,96	1,12	1,17	0,85	0,86	0,99
d_{90} [μm]	3,09	3,80	4,60	3,21	3,08	3,27

Vliv výchozích surovin strontnaté suroviny na velikost pigmentových částic je shrnut v tabulce 12. Po hrubém mletí ve vibračním mlýně velikost částic d_{90} přesáhla 10 μm , a proto musely být pigmenty podrobeny dalšímu mletí. V tabulce 12 jsou uvedeny velikosti částic

pigmentů připravených z různých výchozích látek iontů strontnatých po 15-ti minutovém mletí.

Tabulka 12: Měření velikosti částic při použití různých výchozích látkách stroncia po 15-ti minutovém mletí

	Fe₂O₃			FeOOH		
	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
d₁₀ [μm]	0,37	0,37	0,37	0,35	0,39	0,39
d₅₀ [μm]	1,07	1,06	1,06	0,95	1,12	1,15
d₉₀ [μm]	3,32	3,06	4,30	3,17	3,32	4,90

Z tabulky je zřejmé, že hodnoty d₁₀ nabývají hodnot 0,354 - 0,393 μm, d₅₀ se pohybuje v intervalu 1,059 – 1,145 μm a d₉₀ se po mokřém mletí pohybuje v intervalu od 3,059 do 4,898 μm. Z tabulky vyplývá, že největší částice mají pigmenty při použití FeOOH jako výchozí látky železa a šťavelanu strontnatého o čistotě 95%.

4 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo připravit pigment, jehož požadované složení odpovídá vzorci $\text{Sr}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_{3-\delta}$ a zkoumat vliv výchozích látek na kvalitu pigmentu. Tyto pigmenty byly připraveny z oxidu železitého, hydroxid-oxidu železitého, oxidu bismutitého, uhličitanu strontnatého a šřavelanu strontnatého reakcí v pevné fázi jednostupňovou kalcinací. Kalcinace probíhala při teplotě 800 °C po dobu 3 hodin nebo při teplotách 900 °C a 1000 °C po dobu 2 hodin.

U takto připravených pigmentů byla změřena velikost částic před mletím a po 15-ti minutovém mletí v planetovém mlýně. Dále byly zkoumány barevné vlastnosti pigmentů po aplikaci do organického pojiva v plném a ředěném tónu v poměru 1:1 s oxidem titaničitým. Vybrané pigmenty byly zkoumány z hlediska fázového složení rentgenovou difrakční analýzou.

Fázové složení bylo měřeno u pigmentů připravených z Fe_2O_3 a FeOOH při teplotách výpalu 800 °C, 900 °C a 1000 °C. Měřené byly také pigmenty připravené ze šřavelanu strontnatého vypálené při teplotě 900 °C. Z naměřených dat vyplývá, že teplota 800 °C je pro přípravu příliš nízká a nevznikly tak jednofázové produkty, je tedy pro použití nevhodná. Pro přípravu pigmentů lze doporučit teplotu 900 °C a 1000 °C. V obou případech vznikl jednofázový systém.

Po aplikaci pigmentů do organického pojiva v plném i ředěném tónu byly zkoumány jejich barevné vlastnosti. Barevný odstín všech pigmentů je červenohnědý. U všech připravených pigmentů měřené hodnoty kolísají, ale výkyvy hodnot nejsou nijak rozdílné, a proto nelze jednoznačně určit, které zdroje železitých a strontnatých iontů, jsou pro syntézu těchto pigmentů nejlepší.

Velkým přínosem těchto pigmentů je, že neobsahují toxické prvky. Jsou tedy ekologicky nezávadné a mohou být použity jako náhrada pigmentů obsahující toxické prvky.

5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Lhotka M. Úvod do anorganické technologie. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-841-2.
- [2] History of Pigments. [online]. Copyright © 2018 Winsor [cit. 03.06.2018]. Dostupné z: <http://www.winsornewton.com/na/discover/articles-and-inspiration/history-of-pigments>.
- [3] Hempelmann U., Bauxbaum G., Völz H. G. Introduction [online]. 2005-05-13 [cit. 2018-06-03]. ISBN 10.1002/3527603735.ch1. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/3527603735.ch1>.
- [4] Šulcová P. Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-057-6.
- [5] Trojan M., Kalenda P., Šolc Z. Technologie anorganických pigmentů. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-851-1339-2.
- [6] CPMA – Clasification and chemical description of the complex inroganic color pigments, Colour pigment manufactures association CPMA, 2013.
- [7] Vaško P. Směsné oxidické pigmenty pyrochlorového typu. Pardubice, 2017. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [8] Feng L.M., Jiang L.Q., Zhu M., Liu H.B., Zhou X., Li C.H. Formability of ABO₃ cubic perovskites [online]. [cit. 2018-04-17]. DOI: 10.1016/j.jpics.2007.11.007. ISBN 10.1016/j.jpics.2007.11.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369707007226>.
- [9] Betancourt-Cantera L.G., Bolarín-Miró A.M., Cortés-Escobedo C.A., Hernández-Cruz L.E., Sánchez-De Jesús F. Structural transitions and multiferroic properties of high Ni-doped BiFeO₃. Journal of Magnetism and Magnetic Materials [online]. 2018, 456, 381-389 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.02.065. ISSN 03048853. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885317338532>.

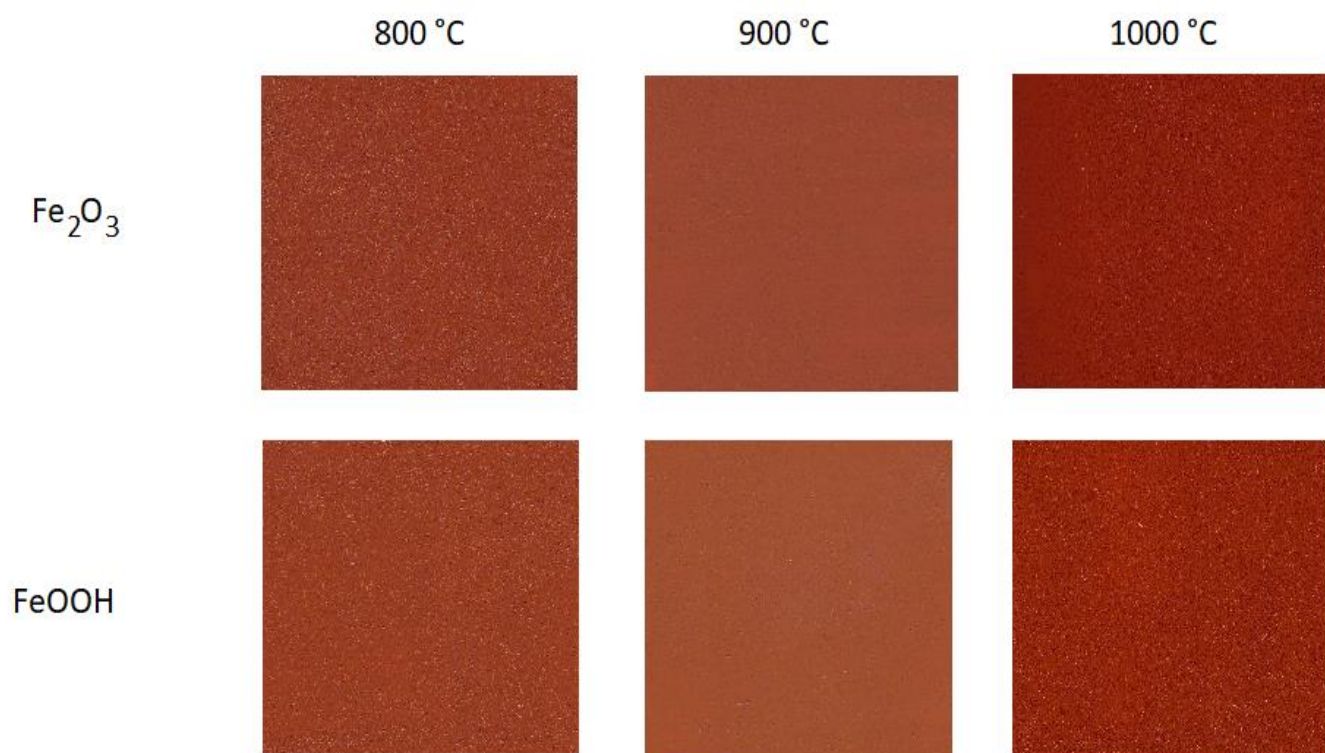
- [10] Yuan L., Han A., Ye M., Chen X., Yao L., Ding C. Synthesis and characterization of environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance: Lanthanum-doped BiFeO₃ [online]. [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.09.008. ISBN 10.1016/j.dyepig.2017.09.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720817316716>.
- [11] Pedro-García F., Bolarín-Miró A.M., Sánchez-De Jesús F., Cortés-Escobedo C.A., Valdez-Nava Z., Torres-Villaseñor G. Stabilization of α -BiFeO₃ structure by Sr²⁺ and its effect on multiferroic properties [online]. [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.251. ISBN 10.1016/j.ceramint.2018.01.251. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884218302773>.
- [12] James V., Prabhakar R. P., Sameera S., Divya S. Multiferroic based reddish brown pigments: Bi_{1-x}M_xFeO₃ (M=Y and La) for coloring applications. *Ceramics International* [online]. 2014, 40(1), 2229-2235 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.07.141. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884213009358>.
- [13] Yan F., Han K., Jiao Z., Zhao G., Wang T., Guo M., Chen Y. Grating-patterned Bi_{0.85}La_{0.15}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ epitaxial thin film prepared using photosensitive sol-gel method and its ferromagnetic and ferroelectric properties [online]. [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.08.283. ISBN 10.1016/j.jallcom.2017.08.283. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838817329663>.
- [14] Sun X., Liu Z., Yu H., Zheng Z., Zeng D. Facile synthesis of BiFeO₃ nanoparticles by modified microwave-assisted hydrothermal method as visible light driven photocatalysts [online]. [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.02.052. ISBN 10.1016/j.matlet.2018.02.052. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X18302581>.
- [15] Počítačová grafika. Aldebaran homepage [online]. Dostupné z: <https://www.aldebaran.cz/onlineskola/etapy/grafika/barvy.htm>.
- [16] Šimek M., Grünwaldová V., Kratochvíl B. Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek a jejich omezení. *Chemické listy*. 2014, 108(1), 50-55.

[17] Šulcová P., Beneš L. Experimentální metody v anorganické technologii. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2002. ISBN 80-7194-420-3.

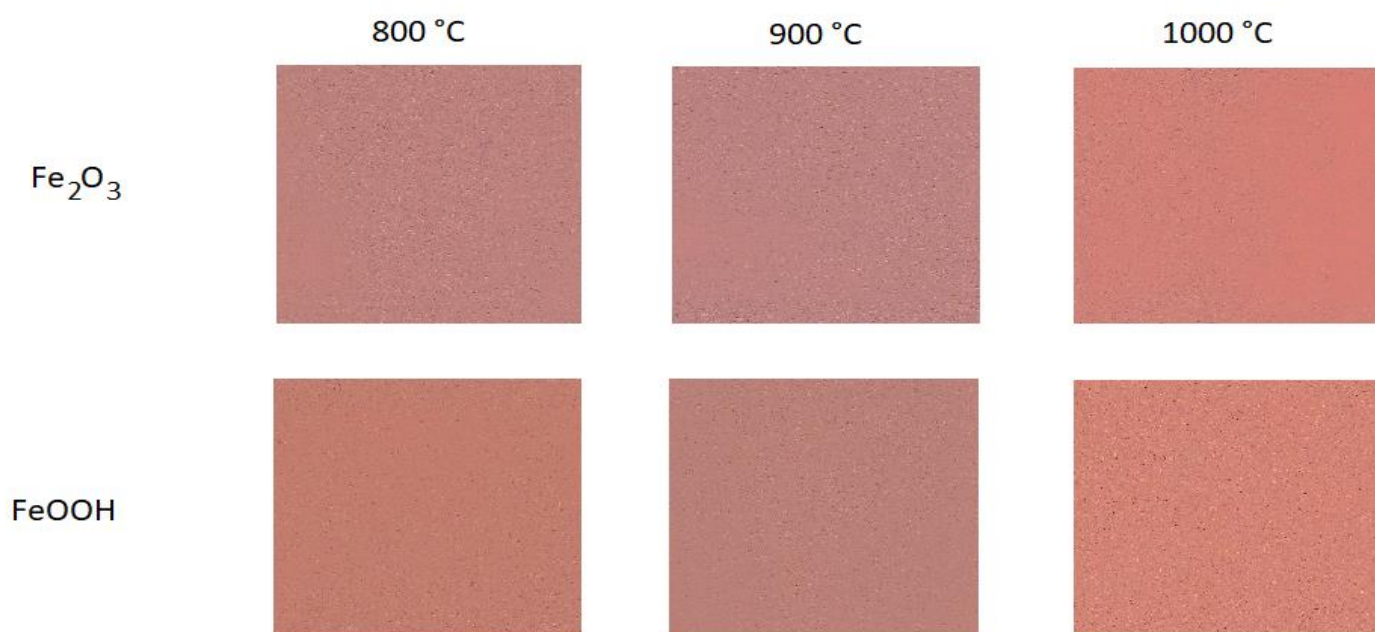
6 PŘÍLOHY

Příloha A – Vzorník	43
---------------------------	----

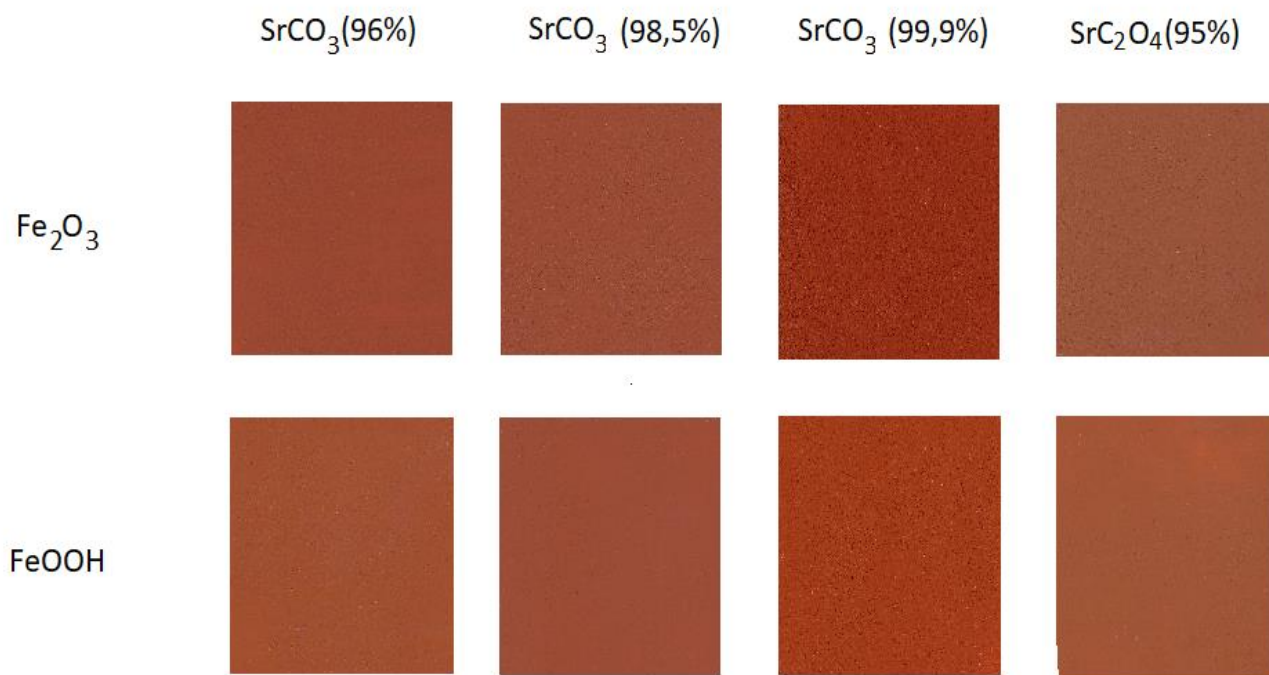
PŘÍLOHA A – VZORNÍK



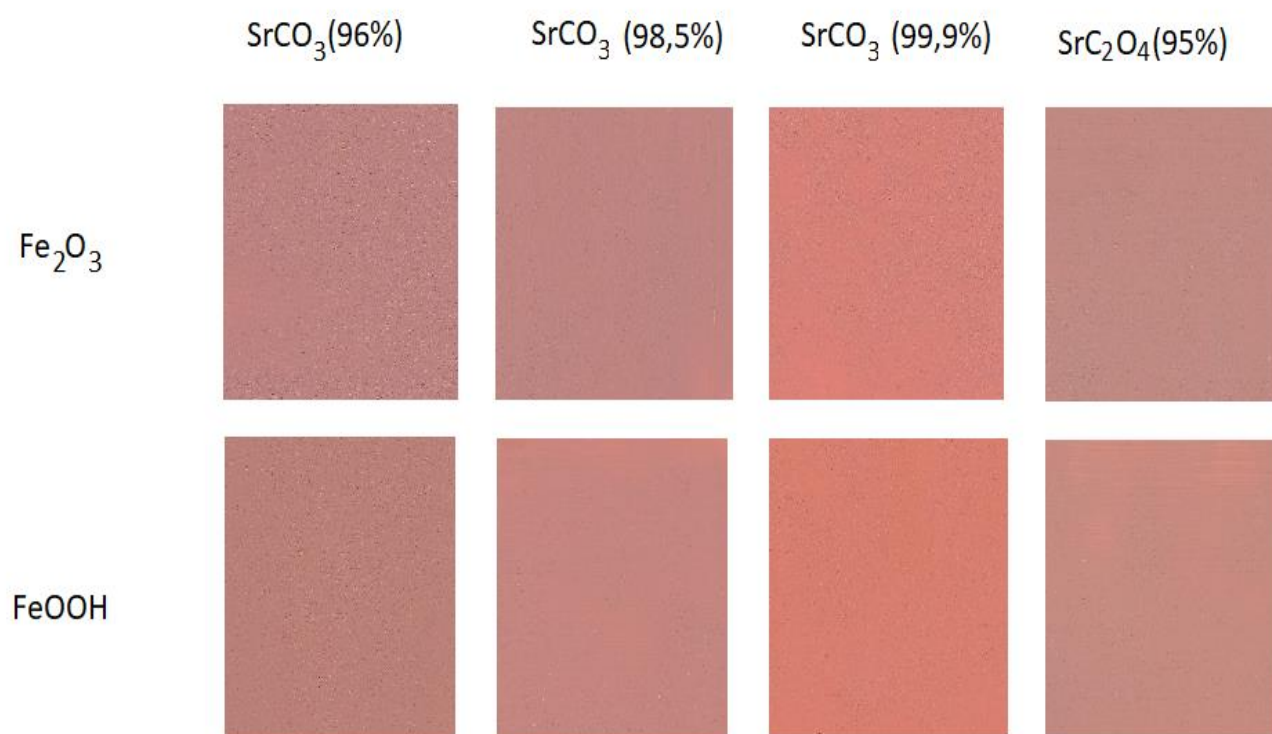
Obrázek 15: Pigmenty v plném tónu připravené z různých zdrojů Fe^{3+}



Obrázek 16: Pigmenty v ředěném tónu připravené z různých zdrojů Fe^{3+}



Obrázek 17 Pigmenty v plném tónu připravené z různých zdrojů Sr^{2+} :



Obrázek 18: Pigmenty v ředěném tónu připravené z různých zdrojů Sr^{2+} :