

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2020

Jakub Vencclák

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Modré spinelové pigmenty s nízkým obsahem kobaltu

Bakalářská práce

2020

Jakub Venclák

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jakub Venclák**
Osobní číslo: **C17027**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Modré spinelové pigmenty s nízkým obsahem kobaltu**
Zadávací katedra: **Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

Ověřte možnost přípravy modrých spinelových pigmentů s nízkým obsahem chromoforových iontů kobaltu, jejichž hostitelskou mřížku tvoří Mg_2SnO_4 . Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly:

1. Rozpracujte podmínky syntézy pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ ($x \leq 0,2$) reakcí v pevné fázi a navrhnete optimální množství vnášeného chromoforu, které povede ke vzniku sytého modrého barevného odstínu.
2. Objektivně zhodnoťte kvalitu pigmentů a ověřte jejich aplikační vlastnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů.
3. Porovnejte barevné vlastnosti připravených pigmentů s některými komerčně vyráběnými modrými pigmenty s obsahem iontů kobaltu.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání bakalářské práce: **27. ledna 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2020**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

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

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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 20.5.2020

Jakub Venclák

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

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat vedoucí mé práce, doc. Ing. Žanetě Dohnalové Ph.D., za vstřícnost, odborné rady a konzultace během celého zpracovávání bakalářské práce.

ANOTACE

Tato práce se věnuje problematice modrých pigmentů na bázi kobaltem dopovaných spinelů. V základním spinelu Mg_2SnO_4 byly částečně nahrazeny ionty Mg^{2+} za Co^{2+} za vzniku výsledného produktu obecného vzorce $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$. Příprava pigmentů se sestává z mechanoaktivace a následně ze dvou po sobě jdoucích kalcinací. Připravené materiály byly zkoumány z hlediska fázového složení, barevných vlastností a distribuce velikosti pigmentových částic.

KLÍČOVÁ SLOVA

spinely, modré pigmenty, kobalt, anorganické pigmenty

TITLE

Blue spinel pigments with low cobalt content

ANOTATION

The thesis deals with the topic of blue pigments based on cobalt doped spinels. We introduce Co^{2+} in the place of Mg^{2+} ions in the basic spinel Mg_2SnO_4 structure. The final product's formula is $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$. The synthesis consists of mechanoactivation and two consecutive calcinations. Further research was conducted focusing on the phase composition, color properties and particle size distribution of pigments

KEY WORDS

Spinels, blue pigments, cobalt, inorganic pigments

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK	10
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK.....	12
ÚVOD	13
1 Teoretická část.....	14
1.1 Anorganické pigmenty	14
1.2 Spinel.....	15
1.2.1 Struktura spinelových sloučenin	15
1.2.2 Moderní výzkum a využití spinelových sloučenin	17
1.3 Charakteristiky anorganických pigmentů	17
1.3.1 Strukturní vlastnosti	18
1.3.1.1 Rentgenová difrakční analýza.....	18
1.3.2 Barevnost	19
1.3.2.1 Měření barevnosti	19
1.3.3 Velikost částic	21
1.4 Syntéza anorganických pigmentů reakcemi v pevné fázi.....	22
1.4.1 Vysokoteplotní metoda	22
1.4.2 Metoda zapečetěných trubic	23
1.4.3 Metoda kontrolované atmosféry	23
1.4.4 Syntéza spinelových pigmentů	23
2 Experimentální část	25
2.1 Použité chemikálie a zařízení	25
2.1.1 Použité chemikálie	25
2.1.2 Použité zařízení.....	25
2.2 Syntéza pigmentů	26
2.2.1 Mechanická aktivace výchozí směsi.....	26
2.2.2 Vícenásobná kalcinace.....	26

2.3 Charakterizace připravených pigmentů	26
2.3.1 Fázové složení pigmentů	26
2.3.2 Měření barevnosti v pigmentových aplikacích.....	27
2.3.3 Měření velikosti pigmentových částic	27
3 Výsledky a diskuze	28
3.1 Výsledky rentgenové difrakční analýzy	28
3.1.1 Vliv teploty kalcinace na fázové složení vzorků	28
3.1.2 Vliv výchozích látek na fázové složení	29
3.2 Výsledky měření barevnosti	31
3.2.1 Vliv teploty kalcinace na barevnost pigmentů.....	31
3.2.2 Vliv výchozích látek a rozsahu substituce na barevnost pigmentů	33
3.3 Výsledky měření velikosti pigmentových částic	37
4. Závěr.....	40
5. Literatura.....	42
6. Příloha	46
6.1 Vzorník syntetizovaných pigmentů	46

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Červený spinel z provincie Yêñ Bái, Vietnam.....	15
Obrázek 2: Struktura spinelů s vrstvou kyslíkových iontů.....	16
Obrázek 3: Popis barevnosti pomocí systému CIE LAB	20
Obrázek 4: Interakce mezi světelným paprskem a částicí.....	21
Obrázek 5: Difraktogram fázového složení pro pigmenty $Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$ syntetizované za teploty 1300 °C ze sady MgO a $Mg(OH)_2$	30
Obrázek 6: Difraktogram fázového složení pro pigmenty $Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$ ze sady $Mg(OH)_2$ syntetizované při teplotách 1100 °C, 1200 °C a 1300 °C	31
Obrázek 7: Závislost remise na vlnové délce pro standard $CoAl_2O_4$ a pigmenty $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ syntetizované při 1300 °C ze sady MgO a $Mg(OH)_2$	33
Obrázek 8: Závislost barevné složky b^* na rozsahu substituce x pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ syntetizovaných výpalem při 1300 °C ze sady MgO a sady $Mg(OH)_2$	34
Obrázek 9: Závislost barevné složky a^* na rozsahu substituce x pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ syntetizovaných při 1300 °C ze sady MgO a sady $Mg(OH)_2$	35
Obrázek 10: Závislost složky jasu L^* na rozsahu substituce x pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ syntetizovaných při 1300 °C ze sady MgO a sady $Mg(OH)_2$	36
Obrázek 11: Závislost celkové sytosti S na rozsahu substituce x pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ syntetizovaných při 1300 °C ze sady MgO a sady $Mg(OH)_2$	36
Obrázek 12: Distribuční křivky pigmentů $Mg_{1,80}Co_{0,20}SnO_4$ syntetizovaných při 1300 °C z MgO sady a $Mg(OH)_2$ sady.....	39

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Typy spinelových pigmentů a jejich příklady	15
Tabulka 2: Fázové složení pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ syntetizovaných z MgO sady.....	28
Tabulka 3: Fázové složení pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ syntetizovaných z $Mg(OH)_2$ sady	29
Tabulka 4: Vliv teploty kalcinace na barevnost pigmentů, syntetizovaných z $Mg(OH)_2$, SnO_2 , a $Co(OH)_2$	32
Tabulka 5: Vliv teploty kalcinace na barevnost pigmentů syntetizovaných z MgO, SnO_2 a $Co(OH)_2$	33
Tabulka 6: Vliv teploty kalcinace a rozsahu substituce kobaltu na distribuci velikosti částic $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ pro MgO sadu	37

Tabulka 7: Vliv teploty kalcinace a rozsahu substituce kobaltu na distribuci velikosti částic $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ pro $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sadu	38
---	----

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

- UV - ultraviolet, nebo ultrafialové záření
- IR - infrared, nebo infračervené záření
- x - inverzní parametr
- XRD - rentgenová difrakční analýza
- $\varphi, \chi, \theta, \omega$ - polohy detektoru pro rentgenovou analýzu
- $\varphi(\lambda)$ - spektrální složení odraženého světla
- $S(\lambda)$ - spektrální složení dopadajícího světla
- $R(\lambda)$ - odrazivost zbarvené a zakalené vrstvy
- $B(\lambda)$ - spektrální součinitel odrazu
- \bar{F} - barevné světlo
- $\bar{R}, \bar{G}, \bar{B}$ - červená, zelená a modrá složka světla
- $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}$ - pomyslné, ideální složky světla
- CIE - International commission on illumination
- L^* - souřadnice jasů v systému CIE $L^* a^* b^*$
- a^* - souřadnice barevnosti v systému CIE $L^* a^* b^*$
- b^* - souřadnice barevnosti v systému CIE $L^* a^* b^*$
- ΔE_{CIE^*} - celková barevná diference
- LD - laserová difrakce
- d_{10} - dolní percentil velikosti částic [μm]
- d_{50} - velikost částic- medián [μm]
- d_{90} - horní percentil velikosti částic [μm]
- span - veličina určující monodisperzitu vzorku

ÚVOD

Pigmenty jsou často používaným slovem v moderní době, ale jeho původ sahá až do 14. století. Původní latinské slovo *pigmentum* bylo užíváno pro označení všeho barevného, od barev samotných po vyrobené předměty. Význam slova se vyvíjel přes označení rostlinných extraktů (ve středověku), až po označení barvy kůže v dnešní době. Vědecky chápaný význam tohoto slova se datuje do 19. století a je spojen s průmyslovou revolucí¹.

Toto vědecké chápání definuje pigmenty jako práškové materiály, které mají barevné vlastnosti a po nanesení do vhodného prostředí, se kterým nereagují a ve kterém se nerozpouštějí, se projevují i vlastnosti krycí, vybarvovací a v jistých případech i další specifické vlastnosti. Vhodným prostředím chápeme obecně pojiva. Mezi pojiva lze řadit mnoho materiálů od skel, nátěrových a stavebních hmot přes laky, inkousty, tmely a další. Po aplikaci do pojiva vzniká heterogenní směs, díky tomu, že se v pojivu pigment nerozpouští ani nijak nereaguje. Tato směs je následně nanesena na podkladový materiál, například keramický, kovový, papír, dřevo. Na povrchu tohoto materiálu následně vzniknou vrstvy, které plní různé úlohy dle složení pigmentu a pojiva.

Přírodní modré pigmenty byly v průběhu historie jedny ze vzácnějších. Mezi původní pigmenty modré barvy patřil azurit a ultramarín. Právě přírodní ultramarín je poměrně vzácný a od tohoto faktu se také odvíjela jeho cena, historicky byl velmi drahý. Vzácnost ultramarínu měla za následek hledání vhodných náhrad, ať již přírodních či synteticky připravených. Mezi jeden z prvních synteticky připravených modrých pigmentů lze řadit egyptskou modř – $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{12}$. S rozvojem průmyslu a technologických výrob se také rozšířilo množství dostupných syntetických pigmentů, například berlínská modř – $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, syntetický ultramarín a kobaltová modř – CoAl_2O_4 . Pigmenty užívané v moderní době jsou dominantně syntetické z důvodů čistoty a také z důvodu nárůstu poptávky po pigmentech, kterou by přírodní zdroje nebyly schopny pokrýt.

V dnešní době je kladen velký důraz na efektivnost, ekologii a ekonomiku pigmentů. Mnoho modrých pigmentů aktuálně užívaných obsahuje některé toxicky nepříznivé látky, jako například kyanid (viz. Berlínská modř) nebo kobalt (viz. Kobaltová modř)². Tato bakalářská práce se sice zabývá tematikou pigmentů na bázi spinelů, které jsou dopovány ionty kobaltu, avšak s přihlédnutím k ekologickým aspektům, je cílem práce získání pigmentu s dostatečnou kryvostí a sytým modrým barevným odstínem za podmínky minimalizace množství vnesených iontů kobaltu.

1 Teoretická část

1.1 Anorganické pigmenty

Pigmenty jsou materiály ve formě prášku, které po rozptýlení v daném prostředí projeví schopnosti krycí a vybarvovací, popřípadě další specifické vlastnosti. Mezi speciální pigmenty lze řadit například pigmenty antikorozi, perleťové nebo pigmenty luminescenční³. Za vhodné prostředí je možné považovat nátěrové hmoty, celulózu, smalty, glazuru, pryž, plasty a další. Všechny tyto látky se označují pod jedním názvem – pojiva. Pigmenty po kontaktu s pojivou vytváří heterogenní směs, tedy se v pojivech dispergují, ale nereagují ani se nerozpouští. Anorganické pigmenty mají velmi rozsáhlé rozpětí použití přes nátěrové hmoty, gumárenský průmysl až po kožedělný průmysl, elektrotechniku, metalurgii a další. Velmi významnými průmyslovými odvětvími moderní doby, kde pigmenty naleznou použití je automobilový průmysl a stavebnictví. Velmi obdobný materiál k pigmentům jsou plniva. Jsou to také práškové látky, avšak plniva mají velmi malé krycí a vybarvovací vlastnosti. U plniv je také možná dispergace ve vhodném prostředí, ale pouze ho vyplňují. Často se pak používají plniva s pigmenty současně. Některé pigmenty lze použít i jako plniva, z čehož vyplývá, že v některých případech je hranice mezi pigmenty a plnivou velmi tenká, popř. neexistující⁴.

Celosvětová produkce pigmentů je stále na vzestupu. V roce 2017 bylo prodáno 10 milionů tun vyrobených pigmentů. Největší zájem o pigmenty pochází z Asie, konkrétně z Číny, kde je abnormální nárůst v poptávce. Nátěry a povrchové povlaky tvoří 45 % světové poptávky v oblasti pigmentů. Nejvíce vyráběným anorganickým pigmentem je oxid titaničitý – TiO_2 , který tvoří 60 % světové poptávky. Mezi další populární pigmenty patří oxidy železa a uhlíková čern⁵. V současnosti je kladen velký důraz na takzvané „high performance“ pigmenty. Tyto pigmenty v sobě zahrnují tři hlavní požadavky, a to z pohledu efektivnosti, ekonomiky a ekologie. Snahou je dosáhnout ideálních stavů ve všech třech oblastech zároveň. Tato snaha má za následek extenzivní výzkum pigmentů, které byly v minulosti považovány za nevhodné, ať již z hlediska nízké efektivity, či vysokých ekonomických nákladů na vstupní suroviny. Velmi často se pak objevují nové pigmenty obsahující prvky vzácných zemin².

1.2 Spinel

Spinelové sloučeniny patří mezi jedny z nejvýznamnějších pigmentů pro keramické a smaltařské využití. Tyto sloučeniny jsou odvozeny od struktury přírodního minerálu – spinelu. Jedná se o podvojný oxid, a to oxid hořečnato-hlinitý ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)⁴. Roku 1779 tuto skupinu sloučenin pojmenoval Jean Demeste podle latinského slova „spinella“, doslovně přeloženo jako malý trn, který mu připomínaly ostré hrany minerálu⁶. Spinely v podobě minerálů jsou převážně vázány na metamorfované horniny, jako doprovázející složka se mohou vyskytovat v magmatitech⁷. Dle složení spinelu lze získat široké spektrum barevných modifikací od hnědé, černé, modré, až po zelenou a červenou (viz. Obrázek 1).



Obrázek 1: Červený spinel z provincie Yên Bái, Vietnam⁶

1.2.1 Struktura spinelových sloučenin

Spinely je možné rozdělit dle obecného vzorce značícího strukturu na tři skupiny: I, II a III typ. Obecný vzorec popisující spinely je AB_2X_4 . Spinelovou strukturu lze dosáhnout třemi kombinacemi mocností kationtů za dodržení elektroneutality celé molekuly. Kombinace mocností jsou 2–3, 4–2 a 6–1, příklady jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1: Typy spinelových pigmentů a jejich příklady⁸

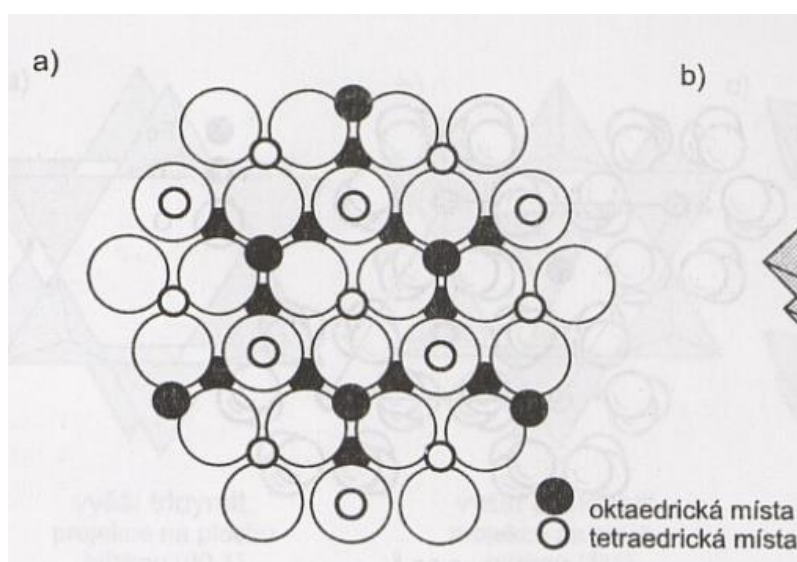
Typ	A ion	B ion	X ion	Příklad
I: 2–3	$\text{A}^{\text{II}+}$: Mg, Ca, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	$\text{B}^{\text{III}+}$: Al, Fe, Cr, Ga, V, In	O, S, Se, Te	MgAl_2O_4 , ZnFe_2O_4
II: 4–2	$\text{A}^{\text{IV}+}$: Sn, Pb, Ti, Ge, Mn	$\text{B}^{\text{II}+}$: Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni	O, S	TiZn_2O_4
III: 6–1	$\text{A}^{\text{VI}+}$: W, Mo	$\text{B}^{\text{I}+}$: Li, Na, Ag	O	MoAg_2O_4

Hlavní struktura spinelu je charakterizována uspořádáním kyslíkových aniontů, které tvoří plošně centrovanou krychlovou mřížku. V mezerách mezi jednotlivými atomy kyslíku jsou zabudovány kationty A a B. Lze nalézt dva druhy těchto dutin, a to oktaedrické s koordinačním číslem 6 a tetraedrické s koordinačním číslem 4. Dle způsobu, v jakém jsou

tyto dutiny zaplňovány dále dělíme spinelové sloučeniny do tří skupin: normální spinely, inverzní spinely a smíšené spinely:

- A) Normální spinely – ionty A^{2+} obsazují tetraedrické polohy, ionty B^{3+} obsazují oktaedrické dutiny
- B) Inverzní spinely – v případě typu 2-3 jsou oktaedrické polohy obsazeny ionty A^{2+} , polovina iontů B^{3+} se nachází v oktaedrických a polovina v tetraedrických pozicích
- C) Smíšené spinely – v tomto případě jde o přechod mezi předchozími dvěma druhy, obecný vzorec zde lze zapsat následovně: $(A_{1-x}B_x)^{tet}(A_xB_{2-x})^{oct}O_4$. V případě, že $x = 1$, jde o inverzní spinel. Když $x = 0$, jedná se o spinel normální. x se nazývá inverzní parametr⁹.

Jiné kombinace také existují (například 1–3–4), nicméně patří mezi méně obvyklé⁸. Příklad struktury spinelů je uveden na Obrázku 2.



Obrázek 2: Struktura spinelů s vrstvou kyslíkových iontů⁷

Způsob a zaplnění dutin v krystalové mřížce závisí převážně na teplotě kalcinace během procesu syntézy. Speciální vlastností strukturního uspořádání spinelů může být i funkce elektronové pastě. Tyto jevy lze pozorovat díky určitým defektům v krystalové mřížce spinelu¹⁰.

1.2.2 Moderní výzkum a využití spinelových sloučenin

Mezi klasické spinely patří například MgAl_2O_4 , Zn_2TiO_4 , CoAl_2O_4 . První dva příklady představují typické bílé pigmenty spinelového typu, třetí příklad je modrým pigmentem⁸. Kromě zjevného využití spinelů jako základů pro rozdílné druhy pigmentů je možno i jejich specifické struktury použít v keramice¹¹ a jako součást kompozitní keramiky. Oxid hořečnatohlinitý vykazuje slibné využití pro efektivní absorpci mikrovln v oblasti vysokých teplot v kompozitním spojení¹². Právě na kompozitní a nanokompozitní sloučeniny se klade důraz v moderním výzkumu spinelových sloučenin. Příklad zajímavého nanokompozitu představuje CoAl_2O_4 ve spojení s TiO_2 , popřípadě SiO_2 , kde je zkoumána adsorpce vodíku na povrchu nanostruktur¹³. Další specifické využití CoAl_2O_4 opět ve spojení s TiO_2 lze najít v oblasti anti-korozních pigmentů¹⁴. Anti-korozní pigmenty jsou jednoduchý a levný způsob, jak ošetřit povrch materiálů náchylných na korozní napadení.

Jedním z dalších spinelů, který v moderní době nabývá na popularitě, je oxid hořečnatocínčitý (Mg_2SnO_4). Výzkum velmi často využívá jeho schopnost chovat se jako elektronová past díky určitým poruchám v krystalové mřížce. Speciální druh pigmentu lze pak získat po dopování základního oxidu hořečnatocínčitého ionty kobaltu. Fotoluminescenční spektra této sloučeniny za pokojové teploty vykazují emisní pásy v červené a infračervené oblasti³. Je možno získat tak speciální luminescenční pigmenty.

Nejen v oblasti pigmentů však nachází tento spinel uplatnění. Mezi další slibnou oblast patří využití jako polovodiče. Právě Mg_2SnO_4 lze potenciálně považovat za vhodnou možnost materiálu pro elektrody Li-ion baterií¹⁵.

1.3 Charakteristiky anorganických pigmentů

Až na několik výjimek jsou anorganické pigmenty sulfidy, oxidy, oxidy hydroxidy, sírany a uhličitany. Běžně mají anorganické pigmenty dobře definovanou krystalovou mřížku, nicméně při kombinaci a dopování dochází ke vzniku neobvyklých struktur. Velmi důležitá je strukturní čistota, jelikož silně ovlivňuje kryvost, barvivost a barevnost. Optické vlastnosti jsou velmi ovlivněny nejen množstvím složky, která dodává pigmentu barvu, ale také množstvím nežádoucích přísad – nečistot. Zejména u bílých pigmentů i malé množství nečistot a příměsí má za následek snížení bělosti. Podstatnou vlastností anorganických pigmentů je také jejich reaktivita, hlavně vzhledem k prostředí, ve kterém je pigment dispergován a prostředí, na který je celý heterogenní systém následně nanášen. Další vlastnost, která úzce souvisí s chemickou reaktivitou je povětrnostní stálost a stálost vůči exhalacím. Pigmenty je nutno testovat na

expozici různým druhům plynů (např. NH_3 , SO_2 , CO_2), podle čeho se následně určuje, pro která prostředí je pigment vhodný – vnitřní, nebo venkovní aplikace².

1.3.1 Strukturní vlastnosti

Jakožto rozmanité anorganické sloučeniny mají tyto pigmenty odlišné krystalové struktury, které jsou odvozeny od jejich chemického složení. Mezi nejčastější krystalické struktury lze řadit následující: kubická struktura, tetragonální struktura, rhombická struktura, hexagonální struktura a monoklinická struktura¹⁶. Dopování a příměsi v základních pigmentech mohou pozměnit jejich strukturní sestavení, lze zanechat i větší množství chyb v krystalové mřížce¹⁰.

1.3.1.1 Rentgenová difrakční analýza

Pomocí rentgenové difrakce lze získat informace o strukturách pevných látek. Metoda jako taková byla poprvé představena Maxem von Laue, který využil v té době (počátek 20. století) nového objevu rentgenového záření. Metoda byla velmi rychle potvrzena jako funkční a následovalo velké rozšíření tohoto analytického procesu. Popularizace metody v moderní době má částečně na svědomí i plná automatizace výpočetních úloh díky výkonným výpočetním technologiím. Výsledky XRD lze verifikovat molekulovým modelováním, což dodává metodě na důvěryhodnosti¹⁷.

Rentgenové záření má povahu elektromagnetického vlnění o vlnové délce 10^{-10} m. Vznik tohoto záření je běžný u dopadu energeticky bohatých elektronů na kov. Laboratorně rozšířená metoda zahrnuje dopad elektronů na anodu¹⁸. Monochromatické rentgenové záření je pak možno usměrnit na upevněný práškový vzorek, popřípadě monokrystal. V tomto vzorku existují alespoň nějaké krystality, které jsou orientovány takovým způsobem, že poskytují difrakci záření. V modernějších zařízeních jsou intenzity difrakcí zaznamenávány automaticky přístrojem¹⁷.

Pro kvalitativní i kvantitativní použití této metody je důležitý difrakční úhel paprsků, který vznikl interferencí rozptýleného záření na vzorku a intenzita sledovaného záření. Díky jedinečnosti krystalových struktur všech látek nelze identifikovat dvě odlišné látky se stejnou strukturou. Jinými slovy difrakční odrazy jsou jednotlivým látkám specifické¹⁹.

Obvyklé užití XRD je ve spojení s databází standardů difrakčních linií, kdy dochází k porovnání naměřených hodnot se záznamy z databáze. Odlišné krystalické fáze vykazují odlišné polohy i intenzity difrakčních linií, což následně pak umožňuje stanovení jednotlivých fází v práškovém vzorku. Využití této metody je rozsáhlé přes pomoc při konstrukci fázových diagramů, po určení rozměrů a symetrie základní buňky krystalové struktury¹⁷.

1.3.2 Barevnost

Veškeré lidským okem pozorovatelné předměty mají jednu stejnou specifickou vlastnost – barvu. Pigmenty, které tuto barvu způsobují, tak hrají klíčovou roli v každodenním životě všech lidí na celém světě. Jak bylo uvedeno v úvodu, pigment je dispergován ve vhodném pojivu a vytváří po nanesení na povrch určitou vrstvu. Tato vrstva plní mnoho úkolů, ale právě díky pigmentům odráží tyto vrstvy odlišné části světelného spektra. Dle charakteru spektrálního složení dopadajícího světla $\varphi(\lambda)$ jsou pak vnímány pozorovatelem odlišné barvy. Spektrální složení odraženého $\varphi(\lambda)$ závisí na spektrálním složení dopadajícího světla $S(\lambda)$ a také na odrazivosti zbarvené a zakalené vrstvy $R(\lambda)$. Jako měřítko odrazu se pak užívá spektrálního součinitele odrazu $B(\lambda)$. Spektrální součinitel odrazu $B(\lambda)$ je poměr odraženého světla předmětem, za určité stanovené vlnové délky, vůči světlu odraženému od ideálně bílé plochy. Ke vzniku perfektně bílého pigmentu by došlo při odrazu bílého denního světla v oblasti všech jeho vlnových délek. Ideálně černý pigment by pak vznikl totální absorpcí ve všech oblastech vlnových délek. Mezi těmito dvěma extrémy leží pigmenty barevné neboli pestré. Odrážejí pouze určitou část spektra, která odpovídá pozorované barvě, doplňkovou část spektra pak absorbují².

1.3.2.1 Měření barevnosti

Z důvodu velké odlišnosti v oblasti vnímání barevných vjemů různými pozorovateli je vhodné použít metodu, která vede k absolutnímu výsledku měření, nezávislému na pozorovateli. Touto problematikou se zabývá vědní obor nazývaný kolorimetrie.

Individuální odlišnosti ve vnímání barvy může způsobit zdroj osvětlení, citlivost lidského oka a vlastnosti pozorovaného předmětu. Ideálně se tedy nahrazuje lidské oko přístrojem, který však musí být specificky nastaven, aby vhodně nahrazoval i ostatní problematické oblasti. Jsou specifikovány následující problematiky: charakteristika světelného zdroje, standardní podmínky osvětlení a pozorování, normování vlastností průměrného oka, popsání výsledné barvy číselně a soustředění všech barev do jednotného barevného prostoru. Kolorimetrie nemá za úkol specifikovat, jak barva působí při pozorování, nýbrž popisuje fyzikální vlastnosti studované látky, které charakterizují barvu^{2, 20, 21}.

Číselné vyjádření barevnosti vychází z trichromatické teorie Maxwella, Younga a Hemholtze vnímání očními senzory a z principu aditivního mísení barev. Byl předpoklad, že existují tři druhy senzorů citlivé na zelené, červené a modré světlo. Za užití této teorie lze barevné světlo \bar{F} zobrazit na bílém podkladu pomocí složení všech tří barevných složek trichromatické teorie – $\bar{R}, \bar{G}, \bar{B}$. Z důvodu problematiky simulace všech barev však byla

zavedena nová, pomyslná trichromatická světla \bar{X} , \bar{Y} , \bar{Z} . Mezi nejpopulárnější systém na hodnocení barevnosti patří trichromatický systém CIE, ve kterém je každá barva popsána příslušnými hodnotami trichromatických složek \bar{X} , \bar{Y} , \bar{Z} ^{2, 4, 22}.

Z důvodu nerovnoměrného odstupňování barev v systému CIE – XYZ, se začíná používat systém CIE $L^* a^* b^*$. Složky X, Y, Z se pak tedy převádí na souřadnice L^* , a^* , b^* dle následujících vzorců 1, 2 a 3:

$$L^* = 116 \cdot \left(100 \cdot \frac{Y}{Y_0}\right)^{\frac{1}{3}} - 160 \quad (1)$$

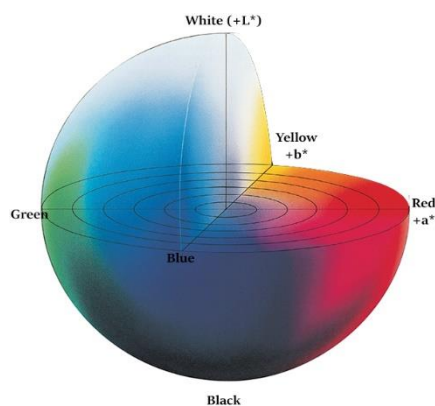
$$a^* = 500 \cdot \left[\left(\frac{X}{X_0}\right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \quad (2)$$

$$b^* = 200 \cdot \left[\left(\frac{Y}{Y_0}\right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \quad (3)$$

Zde X_0 , Y_0 , Z_0 představují trichromatické složky normovaného zdroje. Tento upravený systém CIE $L^* a^* b^*$ poskytuje možnost vyjádření barvy vzorků v prostoru, a možnost porovnat vzorek s vybraným standardem. Pomocí následujícího vztahu 4 je možné vypočítat celkovou barevnou diferencí, mezi dvěma barvami:

$$\Delta E_{CIE^*} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0,5} \quad (4)$$

Kde L^* představuje složku jasu, a^* složku barevnosti zelená–červená, b^* složku barevnosti modrá–žlutá. Celkovou barevnou diferencí rozlišujeme dle velikosti na: nepostřehnutelnou - $0 \leq \Delta E_{CIE^*} \leq 0,5$, stěží postřehnutelnou $0,5 \leq \Delta E_{CIE^*} \leq 1,5$, postřehnutelnou $1,5 \leq \Delta E_{CIE^*} \leq 3$ a velkou $\Delta E_{CIE^*} \geq 3$ ^{2, 20}. Následující Obrázek 3 názorně zobrazuje systém barevnosti CIE LAB:



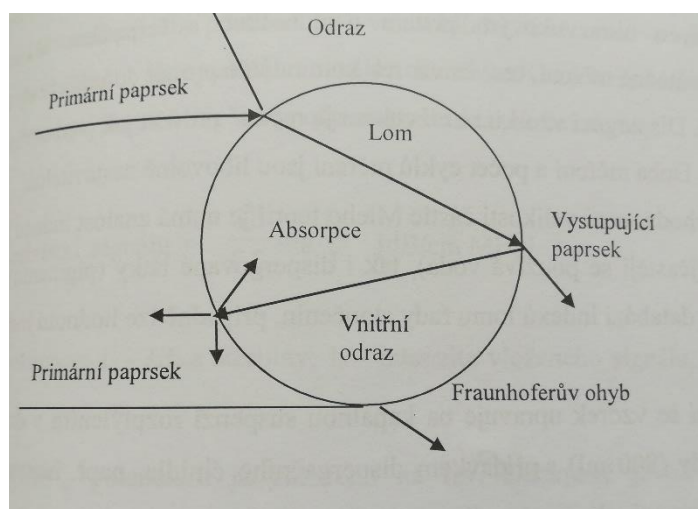
Obrázek 3: Popis barevnosti pomocí systému CIE LAB²³

1.3.3 Velikost částic

Velikost částic se řadí mezi další významné vlastnosti anorganických pigmentů. Právě zrnitost (neboli velikost částic) ovlivňuje technologii pigmentů a úzce souvisí i s optickými vlastnostmi pigmentů, a to hlavně s rozptylem světla v nátěru.

Z důvodu velkého množství možných metod pro měření velikosti částic práškových materiálů, které jsou k dispozici, je důležité vhodně vybrat takovou, která bude nejlépe odpovídat měřenému vzorku. V případě anorganických pigmentů se velikost částic obvykle pohybuje v rozmezí od 0,1-10 μm . Pro tuto velikost částic je vhodné použití metod sedimentačních a metod, které jsou založené na rozptylu světla².

Typickým příkladem metody založené na rozptylu světla je laserová difrakční (LD) technika. Během této metody jsou snímány rozptýlené paprsky z monochromatického laserové zdroje. Signály z rozptylu jsou pak přenášeny do distribučních křivek velikostí částic na základě modelových vzorů. Tyto vzory jsou předem stanoveny pro jednotlivé sloučeniny a slouží jako základ, od kterého může výpočetní systém odhadnout velikost částic. Základním předpokladem u tohoto měření je, že všechny částice jsou kulovitěho tvaru a světlo s nimi interaguje jedním z možných mechanismů uvedených na Obrázku 4²⁴.



Obrázek 4: Interakce mezi světelným paprskem a částicí²

Tyto mechanismy, každý uplatňující se v jiném rozsahu velikostí částic, jsou označovány jako Fraunhoferova teorie Mieho teorie a teorie dynamického rozptylu.

Fraunhoferova teorie byla jednou z prvních vyvinutých teorií. Zavádí několik předpokladů a zjednodušení. Mezi tato zjednodušení patří následující: částice jsou kulovité, neprůhledné a předpokládá se nekonečná absorpce.

Mieho teorie vyžaduje kompletní znalost optických vlastností částic, které jsou přítomny v měřícím zařízení. Tyto vlastnosti jsou vyjádřeny v komplexních poměrech indexů lomu a jsou využívány ve vzorcích pro výpočet velikostí částic. Velkou nevýhodou této metody je fakt, že při zkoumání nových, popř. méně známých materiálů nejsou tyto hodnoty známy. Záleží silně na krystalové struktuře látky, poruchách v této struktuře a dalších vlastnostech materiálu. Toto má za následek užívání hodnot látek podobných studovanému materiálu, a tedy pouze přiblížení realitě, nikoliv přesný popis²⁴.

Při popisu velikosti částic práškových materiálů se užívá několik parametrů pro specifikaci vzorku. Mezi tyto parametry patří hodnoty d_{10} – vyjadřující, že 10 % částic má velikost menší než uvedené číslo; d_{50} – udává medián velikosti částic, a hodnota d_{90} – vyjadřuje, že 90 % částic ze vzorku je menších než daná velikost. Tyto hodnoty tedy stanovují určité minimum, maximum a střední hodnotu velikosti částic. Další hodnota, kterou lze popsat distribuci velikosti částic je span. Span popisuje šířku distribuční křivky a lze ji vypočítat dle následujícího vztahu 5:²

$$span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (5)$$

1.4 Syntéza anorganických pigmentů reakcemi v pevné fázi

Syntéza pigmentů často probíhá reakcemi v pevné fázi. Tato výroba pevných látek je velmi odlišná od ostatních výrob. Jedním z důvodů je fakt, že přečištění po syntéze není často možné díky malé rozpustnosti vzniklých fází. Při syntéze v pevné fázi je nutné pozměnit celou krystalovou mřížku, nikoli pouze její část. Z toho důvodu je snaha vyhnout se ideálně přítomnosti nezreagovaných výchozích látek, nebo jejich přítomnost snížit na minimum²⁵.

1.4.1 Vysokoteplotní metoda

Tato metoda, také někdy nazývaná keramickou metodou, je jednou z nejvíce používaných metod syntézy anorganických pigmentů nejen v průmyslu, ale též v laboratorním měřítku. Probíhá v přesných molárních poměrech výchozích látek za vysoké teploty po určitou dobu, obvykle několik hodin. Jedná se o metodu velmi pomalou. Z důvodu absence možnosti přečistit materiál po syntéze je důležitá volba správných výchozích materiálů a jejich vážení. Jako nevhodné výchozí látky lze považovat hygroskopické látky, těkavé látky, látky citlivé na interakci se vzduchem. Díky nárokům na vysokou teplotu je nemožné použít základní laboratorní sklo. Je zapotřebí používat speciálně upravené kelímky, které dokážou odolat vysokým teplotám. Typickými materiály, které se využívají na výrobu těchto kelímků jsou

například korund, křemík a zirkon. V určitých případech je zapotřebí pokrýt povrch kelímku uhlíkem, protože za těchto teplot (až 2000 °C) se může i sám kelímek stát reaktivním. Na dosažení takto vysokých teplot jsou užívány speciální odporové pece.

Reakci je možné urychlit zmenšením difúzní vzdálenosti mezi reaktanty. Toho lze docílit periodickým mletím, tzv. mechanochemickou aktivací reakčních směsí; stlačením výchozích látek do tablet; zvýšením teploty, a tak dodáním větší energie částicím^{10, 26--28}. Příkladem využití periodického mletí v praxi je mechanická aktivace v mlýnech za přítomnosti mlecích tělísek^{25, 29}. Dále lze ovlivnit průběh reakcí použitím níže tavících solí, tzv. mineralizátorů, které usnadňují průběh reakce a umožňují též snížit kalcinační teplotu³⁰⁻⁻³².

1.4.2 Metoda zapečetěných trubic

Metoda podobná vysokoteplotní metodě s jednou odlišností – použití inertní atmosféry v evakuované ampulce. V některých případech není reakce možná za přítomnosti vzduchu, například z důvodu reaktivity jedné z komponent se vzduchem, popř. vzdušnou vlhkostí. V takových případech se využívá trubkových ampulí, do který se nadávkují reaktanty, následně se evakuují a zapečetí zatavením. Takové ampule se následně vkládají do pece, kde probíhá reakce^{25, 33}.

1.4.3 Metoda kontrolované atmosféry

Podobně jako v předchozím případě se tato metoda používá, pokud není možné připravit danou sloučeninu na vzduchu. Na syntézu se tak využívá trubkových pecí, do kterých je hnán určitý plyn, který zde dochází do styku s výchozí směsí reaktantů. Tato metoda je obvyklá pro nestechiometrické sloučeniny²⁵.

1.4.4 Syntéza spinelových pigmentů

Příprava spinelových pigmentů typu I spočívá v možnostech izomorfní záměny hořečnatého iontu v krystalové mřížce spinelu jiným dvojmocným iontem. Mezi typické příklady prvků, které hořečnaté ionty nahrazují patří Zn, Ni, Mn, Co, Ca, Cu. Identicky pak trojmocný hlinitý ion může být nahrazován jinými trojmocnými ionty, obdobně jak tomu bylo v případě hořčíku. Typickým příkladem prvků, které mohou nahrazovat hliník jsou Fe, V, Cr. Během syntézy spinelů je možné využití mineralizátoru, pro snížení teploty kalcinace. Obecně používaným mineralizátorem je například kyselina boritá. Mezi vhodné výchozí látky patří zejména oxidy příslušných kationtů, popř. uhličitany a hydroxidy. Dle druhu kationtu se mění i teploty kalcinace, také v závislosti na využití mineralizátoru. Nejčastější teplotní rozsah kalcinací je 900–1300 °C^{4, 8, 34, 35}.

Spinelové pigmenty II typu obsahují Ti, nebo Sn jako čtyřmocný kationt. Jejich syntéza spočívá ve výpalu přímo z výchozích oxidů bez mineralizátorů. Obecně užívané teploty kalcinace se pohybují v rozmezí 1000–1200 °C^{4, 8, 36}.

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie a zařízení

2.1.1 Použité chemikálie

Oxid cíničitý	SnO ₂	Fischer Scientific, spol. s.r.o., USA
Hydroxid kobaltnatý	Co(OH) ₂	Shepherd Color Comp., USA
Oxid hořečnatý	MgO	Donauchem Ltd., ČR
Hydroxid hořečnatý	Mg(OH) ₂	Fischer Scientific, spol. s.r.o., USA
Dekahydrát difosforečnanu tetrasodného	Na ₄ P ₂ O ₇ · 10 H ₂ O	Erba Lachema s.r.o., ČR
Luxol	akrylový lak	Akzo Nobel Coatings CZ, a.s., ČR
Demineralizovaná voda	H ₂ O	Univerzita Pardubice, ČR
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Univerzita Pardubice, ČR
Spinelový pigment	CoAl ₂ O ₄	Glazura Roudnice, ČR

2.1.2 Použité zařízení

Analytické váhy Pioneer PA413C	Ohaus Corporation, USA
Laboratorní váhy HF 2000G–EC	A&D Instruments Ltd., Japonsko
Laboratorní váhy Kern EW 150–3M	Kern & Sohn GmbH, SRN
Laboratorní sušárna	Memmert GmbH + Co.KG, SRN
Laboratorní vypalovací pec	Clasic CZ s.r.o., ČR
Spektrofotometr UltraScan VIS	Hunter Associates Laboratory, Inc., USA
Pulverisette 5 planetový mlýn	Fritsch GmbH, SRN
Rentgenový difraktometr MiniFlex 600	Rigaku, Japonsko
Granulometr MasterSizer 2000/MU	Malvern Instruments, VB
Ultrazvuková lázeň Bandelin sonorex digiplus	Bandelin Electronic GmbH, SRN
Birdův aplikátor (100 µm)	
Obvyklé laboratorní vybavení	

2.2 Syntéza pigmentů

2.2.1 Mechanická aktivace výchozí směsi

Na analytických vahách s přesností na tři desetinná místa byly naváženy dvě sady reakčních směsí, v přesně vypočteném stechiometrickém poměru na syntézu 10 g pigmentu obecného vzorce $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ (kde $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$). První sada reakčních směsí obsahovala výchozí látky MgO, $Co(OH)_2$ a SnO_2 . Druhá sada obsahovala výchozí látky $Mg(OH)_2$, $Co(OH)_2$, SnO_2 . Jednotlivé reakční směsi byly homogenizovány ve třecí misce. Reakční směsi byly následně převedeny do achátových mlecích misek o objemu $V = 80$ ml. Do každé misky bylo následně přidáno 30 kusů mlecích tělísek – achátových koulí o průměru $d = 1$ cm. Misky byly doplněny ethanolem na $\frac{3}{4}$ jejich objemu a utěsněny pomocí achátových víček. Takto uzavřené nádoby byly pak vloženy do planetového mlýnu, kde probíhala mechanoaktivace po dobu 5-ti hodin, rychlostí mletí 200 otáček/minutu. Po ukončení mechanoaktivace byly jednotlivé reakční směsi převedeny do odpařovacích misek a vloženy do sušárny na 24 hodin, na teplotu 80 °C. Po ukončení sušení byly reakční směsi opět rozmělněny ve třecí misce. Následně byly reakční směsi pečlivě převedeny do korundových vypalovacích kelímků.

2.2.2 Vícenásobná kalcinace

Korundové kelímky byly vypalovány při teplotě 1000 °C, rychlostí ohřevu 5 °C/minutu a zadrželi na dané teplotě 4 hodiny. Po ukončení kalcinace byly vychladlé vzorky převedeny do třecí misky, kde byly rozmělněny. Dále byly vzorky kalcinovány při teplotách 1100 °C, 1200 °C nebo 1300 °C. Vždy byla rychlost náběhu pece 5 °C/minutu a doba zadržky na dané teplotě 4 hodiny.

2.3 Charakterizace připravených pigmentů

2.3.1 Fázové složení pigmentů

Jednotlivé vzorky byly podrobeny rentgenové difrakci difraktometrem MiniFlex 600 s cílem stanovení fázového složení. Přístroj obsahuje vertikální goniometr $\theta-2\theta$, vysokorychlostní detektor D/teX Ultra a zdrojem rentgenového záření je měď CuK_α (1,5418 Å, $I = 15$ mA, $U = 40$ kV).

Podmínky měření byly následující: počáteční úhel měření 10°, finální úhel měření 80° a jednotlivé kroky byly nastaveny na 0,02° s rychlostí 10°/minutu. Výsledné difraktogramy byly porovnány s databází PDF-2 pro identifikaci fází.

2.3.2 Měření barevnosti v pigmentových aplikacích

Barevnost pigmentů byla měřena po aplikaci do organického pojivového systému a vytvoření barevné vrstvy na bílém lesklém papíře. Nátěr byl připraven z 0,5 g vzorku pigmentu a malého množství Luxolu – akrylového laku. Pomocí tlučku byla z organického pojiva a pigmentu vytvořena tekutá hmota, která byla pomocí špachtle přenesena na bílý lesklý papír. Nátěr stékal ze špachtle, ale nebyl plně tekutý. Po nanesení na papír byla barva rozetřena Birdovým aplikátorem se šířkou štěrbiny 100 μm do rovnoměrného nátěru s konsistentní barevností. Obdobným způsobem byl připraven vzorek průmyslového standardu pro porovnání – CoAl_2O_4 .

U takto připravených nátěrů vzorků a standardu byla změřena barevnost spektrofotometrem UltraScan VIS za následujících podmínek: štěrbina o průměru 16 mm, světlo D65, rozsah vlnových délek 360–780 nm, barevný prostor CIE $L^*a^*b^*$. Celková sytost S byla vypočtena za pomoci vztahu:

$$S = (a^{*2} + b^{*2})^{0,5} \quad (6)$$

2.3.3 Měření velikosti pigmentových částic

Velikost částic byla měřena přístrojem Mastersizer 2000/MU. Vzorky byly před měřením rozetřeny v achátové třecí misce pomocí tlučku. Navážené množství pigmentu 0,1g bylo převedeno do 150 ml kádinky a ke vzorkům bylo přidáno 40 ml $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o koncentraci 0,15 g/l. Tato směs byla vložena do ultrazvukové lázně po dobu 90 sekund. Poté bylo určité množství suspence převedeno do 1000 ml kádinky, která obsahovala 700 ml demineralizované vody a 4,8 ml roztoku $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o koncentraci 3 g/l. Bylo vždy vpraveno tolik vzorku, aby hodnota „laser obscuration“, neboli zastínění laseru, byla 12,5 % \pm 0,5 %. Následně bylo spuštěno měření. Změřený signál byl vyhodnocen na základě Mieho teorie.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Výsledky rentgenové difrakční analýzy

Při fázové analýze vzorků byly v závislosti na teplotě syntézy a složení reakční směsi dle očekávání zjištěny tři druhy fází: spinelová fáze Mg_2SnO_4 , resp. $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$, oxid cíničitý SnO_2 a oxid hořečnatý MgO (Tabulka 2, 3). Spinelová fáze představuje produkt syntézy Mg_2SnO_4 , resp. $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$, s určitým množstvím vnesených iontů kobaltu, které nahradily ve spinelové mřížce ionty hořčíku. Fáze SnO_2 a MgO představují dosud nezreagované výchozí látky.

3.1.1 Vliv teploty kalcinace na fázové složení vzorků

Ve všech vzorcích připravených kalcinací reakční směsi obsahující MgO bylo při všech kalcinačních teplotách nalezeno určité množství nezreagované výchozí látky ve formě SnO_2 . Výchozí látka MgO byla nalezena ve všech vzorcích kalcinovaných za teploty $1100\text{ }^\circ\text{C}$ a také v základním spinelu Mg_2SnO_4 , získaném kalcinací reakční směsi při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$, viz. Tabulka 2. Ani zvýšením teploty na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ nevznikl jednofázový systém. Pro vzorky syntetizované z MgO sady lze pouze říci, že teplota má vliv na množství nezreagované výchozí látky MgO , která úplně zreaguje při $1200\text{ }^\circ\text{C}$

Tabulka 2: Fázové složení pigmentů $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ syntetizovaných z MgO sady

T	x	Detekované fáze		
		$\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$	SnO_2	MgO
1100 °C	0	Mg_2SnO_4	SnO_2	MgO
	0,05	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	MgO
	0,1	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	MgO
	0,15	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	MgO
	0,2	$\text{Mg}_{1,80}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	MgO
1200 °C	0	Mg_2SnO_4	SnO_2	MgO
	0,05	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	-
	0,1	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	-
	0,15	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	-
	0,2	$\text{Mg}_{1,80}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	-
1300 °C	0	Mg_2SnO_4	SnO_2	-
	0,05	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	-
	0,1	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	-
	0,15	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	-
	0,2	$\text{Mg}_{1,80}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	-

Vliv teploty na fázové složení vzorků syntetizovaných ze sady $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vyplývá z Tabulky 3. Ve vzorcích dopovaných ionty kobaltu připravených kalcinací za teplot 1100 °C a 1200 °C byla zjištěna přítomnost spinelové fáze a fáze SnO_2 . Ve všech vzorcích syntetizovaných za teploty 1100 °C byla zjištěna navíc fáze MgO . Při teplotě 1300 °C však byly připraveny pouze jednofázové systémy a na difraktogramech byly detekovány pouze linie odpovídající spinelové sloučenině. Na základě změny barvy produktů, ale též na základě toho, že v žádném ze vzorků nebyla nalezena žádná sloučenina kobaltu, lze předpokládat, že ionty kobaltu byly zabudovány do spinelové mřížky. Pro tuto sadu lze říci, že teplota má vliv na množství nezreagovaných výchozích látek SnO_2 a MgO . Základní spinel Mg_2SnO_4 byl syntetizován při všech kalcinačních teplotách pouze jako vícefázový systém, s přítomností nezreagovaných sloučenin SnO_2 a MgO . V tomto případě teplota výpalu nemá vliv na fázové složení.

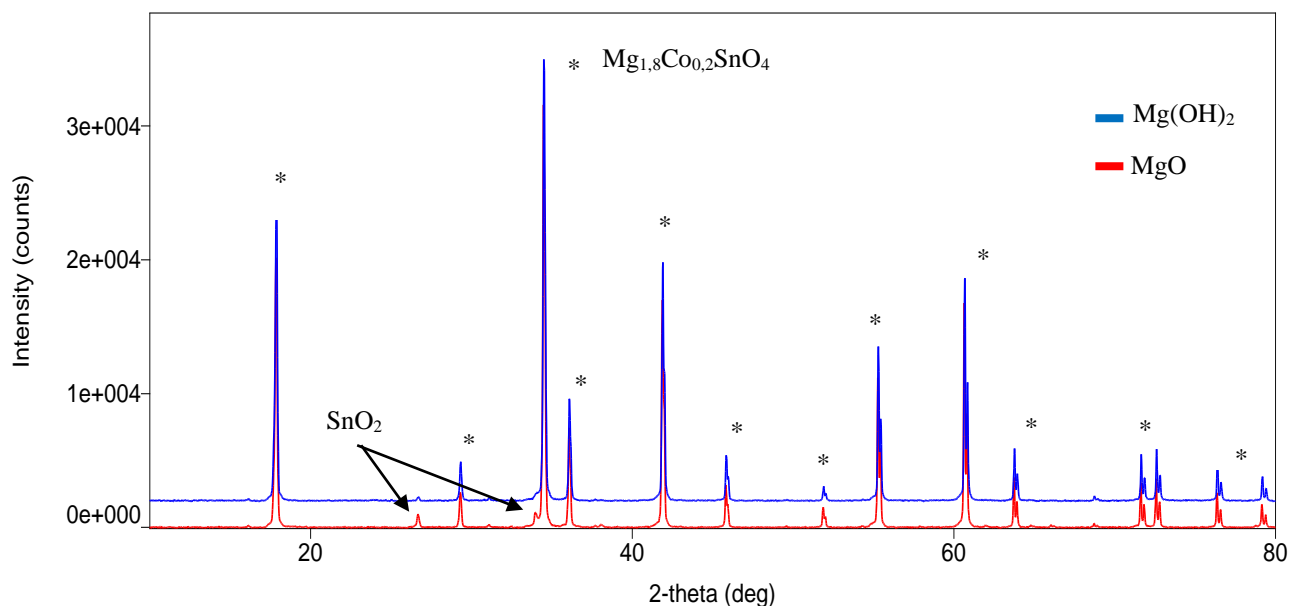
Tabulka 3: Fázové složení pigmentů $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ syntetizovaných z $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sady

T	x	Detekované fáze		
		$\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$	SnO_2	MgO
1100 °C	0	Mg_2SnO_4	SnO_2	MgO
	0,05	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	MgO
	0,1	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	MgO
	0,15	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	MgO
	0,2	$\text{Mg}_{1,80}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	MgO
1200 °C	0	Mg_2SnO_4	SnO_2	MgO
	0,05	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	-
	0,1	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	-
	0,15	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	-
	0,2	$\text{Mg}_{1,80}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	SnO_2	-
1300 °C	0	Mg_2SnO_4	SnO_2	MgO
	0,05	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	-	-
	0,1	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	-	-
	0,15	$\text{Mg}_{1,69}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	-	-
	0,2	$\text{Mg}_{1,80}\text{Co}_{0,31}\text{SnO}_4$	-	-

3.1.2 Vliv výchozích látek na fázové složení

Při porovnání výsledků fázového složení (viz. Tabulka 2 a 3), je zjevný výrazný efekt odlišných výchozích zdrojů Mg^{2+} iontu. V případě $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sady konkrétně lze pozorovat přítomnost nezreagované výchozí látky MgO v bílém pigmentu Mg_2SnO_4 syntetizovaném při teplotě 1300 °C, která nebyla v případě stejného vzorku sady MgO detekována. Významnějším rozdílem však je absence nezreagovaných výchozích látek v případě vzorků

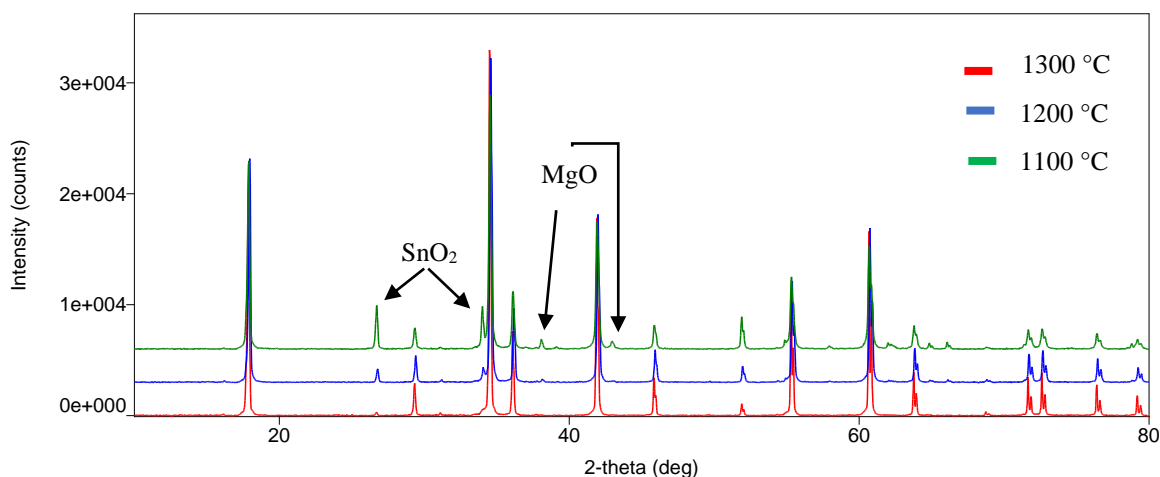
syntetizovaných za teploty 1300 °C se všemi rozsahy substituce iontů kobaltu. Rozdíl mezi přítomností těchto fází také vyplývá z Obrázku 5.



Obrázek 5: Difraktogram fázového složení pro pigmenty Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO₄ syntetizované za teploty 1300 °C ze sady MgO a Mg(OH)₂

Na obrázku je možné vidět difrakční píky pigmentů Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO₄ pro obě sady, tzn. MgO a Mg(OH)₂, a píky nezreagované výchozí látky SnO₂ v případě sady MgO, popř. její absence v případě sady Mg(OH)₂. Ačkoliv v případě sady MgO není procentuální obsah oxidu cíničitého výrazný (zhruba 1,58 %), jeho samotná přítomnost může mít za následek zhoršení vlastností pigmentu, zejména jeho barevné vlastnosti a zpracovatelnost pigmentu při aplikaci pigmentu do organického pojivového systému.

Jak je zjevné z Tabulky 3, i malé množství dopovaných iontů kobaltu má za následek úplné zreagování veškerých výchozích látek (konkrétně SnO₂) v případě Mg(OH)₂ sady. Při porovnání difraktogramů pro jednotlivé teploty kalcinace vzorků Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO₄ ze sady Mg(OH)₂ je možné pozorovat výrazný vliv kalcinační teploty na přítomnost nezreagovaných výchozích látek, viz. Obrázek 6, kde jsou zvýrazněny hlavní difrakční píky pro MgO a SnO₂, které se značně mění s rostoucí teplotou kalcinace.



Obrázek 6: Difraktogram fázového složení pro pigmenty $Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$ ze sady $Mg(OH)_2$ syntetizované při teplotách 1100 °C, 1200 °C a 1300 °C

Lze říci, že $Mg(OH)_2$ jako výchozí surovina Mg^{2+} iontů docílí úplného zreagování veškerých výchozích látek za teploty 1300 °C a přítomnosti iontů kobaltu, což může mít za následek nižší aplikační náklady spojené se spotřebou menšího množství pojiva. Absence nezreagovaných výchozích látek také může vylepšit určité vlastnosti daného pigmentu.

3.2 Výsledky měření barevnosti

Základní spinelový pigment Mg_2SnO_4 je bílý. Všechny vzorky, které byly dopovány ionty kobaltu, nabyly odstínů modré barvy. Tyto odstíny jsou světlejší v porovnání s průmyslovým standardem modrého pigmentu $CoAl_2O_4$. Při nanášení pigmentů do akrylového laku i v průběhu vytváření nátěru byla pozorována výrazná změna ve zpracovatelnosti vzorků. Vzorky tepelně zpracované při nižší teplotě výpalu byly zpočátku nanášení lepivější a vyžadovaly více laku, aby se lépe dispergovaly. S nárůstem teploty kalcinace se množství potřebného laku snižovalo a práce se vzorky byla jednodušší, dispergace probíhala snáze. Bílé vzorky bez obsahu kobaltu byly snadno dispergovatelné, bez ohledu na teplotu kalcinace. Názorný vzorník s barvami připravených pigmentů je uveden v příloze.

3.2.1 Vliv teploty kalcinace na barevnost pigmentů

Všechny připravené vzorky jsou dominantně modré barvy, což znamená posunutí hodnot barevné složky b^* do záporné oblasti v systému CIE $L^*a^*b^*$, viz. Tabulka 4.

Tabulka 4: Vliv teploty kalcinace na barevnost pigmentů, syntetizovaných z $Mg(OH)_2$, SnO_2 , a $Co(OH)_2$

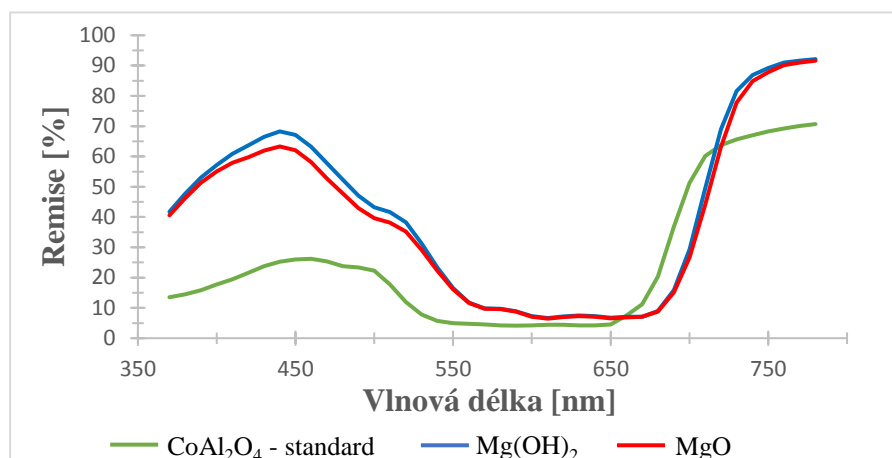
T	x	L*	a*	b*	S
1100 °C	0,00	95,5	-0,8	2,6	2,7
	0,05	78,8	-15,0	-23,3	27,7
	0,10	68,9	-14,2	-33,4	36,3
	0,15	65,7	-14,7	-37,9	40,6
	0,20	63,4	-12,3	-36,5	38,6
1200 °C	0,00	95,4	-0,8	2,4	2,5
	0,05	72,7	-17,7	-31,7	36,3
	0,10	65,1	-12,9	-38,9	41,0
	0,15	58,3	-9,3	-42,0	43,0
	0,20	57,1	-9,0	-44,6	45,5
1300 °C	0,00	95,4	-1,0	2,4	2,6
	0,05	69,5	-15,9	-35,5	38,9
	0,10	64,5	-14,3	-41,1	43,5
	0,15	55,2	-8,9	-43,4	44,3
	0,20	53,4	-6,1	-50,1	50,4
standard $CoAl_2O_4$	-	35,1	1,8	-37,3	37,3

V případě vzorků Mg_2SnO_4 je při všech vypalovacích teplotách složka b^* posunuta do žluté oblasti, tzn. do kladných hodnot $+b^*$. Tyto pigmenty jsou bílé barvy, u kterých je naopak z důvodu lepšího optického vjemu ideální, pokud jsou hodnoty parametru b^* posunuty do modré oblasti. Vzorky s obsahem kobaltu dle očekávání nabývaly vyšší podíl modré složky se vzrůstající teplotou výpalu.

Souřadnice a^* systému CIE $L^*a^*b^*$ je posunuta do záporných hodnot ($-a^*$), což vyjadřuje určitý obsah zelené složky v barvě pigmentu. U vyšších obsahů vnesených iontů kobaltu $x = 0,2$ je výrazná redukce množství zelené složky s rostoucí teplotou výpalu, kde jsou hodnoty pro 1100 °C $a^* = -12,33$; 1200 °C $a^* = -8,96$; 1300 °C $a^* = -6,14$. Celková sytost pigmentů narůstá s teplotou kalcinace, s nejvyšší hodnotou při 1300 °C. Se zvyšující se teplotou výpalu dochází také ke snižování hodnot souřadnice L^* , což znamená, že dochází k tmavnutí pigmentů.

V Tabulce 4 je též uvedeno porovnání barevných parametrů připravených pigmentů s komerčně vyráběným modrým pigmentem spinelového typu $CoAl_2O_4$. Z tabulky je patrné, že nově syntetizované pigmenty mají větší podíl modrého odstínu ve výsledném vybarvení v rozsahu substituce 0,10–0,20. Všechny připravené pigmenty mají též vyšší celkovou sytost barvy S, což je způsobeno také výrazně vyšším podílem zeleného odstínu. Výsledné vybarvení je pak posunuto spíše k tyrkysové barvě než k čistě modré. Komerční pigment je též výrazně

tmavší, o čemž svědčí nižší hodnota parametru L^* . Odlišnost v barevnosti syntetizovaných pigmentů a standardu také vyplývá z remisní křivky na Obrázku 7.



Obrázek 7: Závislost remise na vlnové délce pro standard CoAl_2O_4 a pigmenty $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ syntetizované při $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ze sady MgO a $\text{Mg}(\text{OH})_2$

3.2.2 Vliv výchozích látek a rozsahu substituce na barevnost pigmentů

Na syntézu vzorků byly vybrány dvě sady výchozích látek, první sada se sestává z: MgO , SnO_2 , a $\text{Co}(\text{OH})_2$; druhá sada se sestává z: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SnO_2 , a $\text{Co}(\text{OH})_2$. Odlišné vstupní suroviny poskytující zdroj Mg^{2+} iontů mají významný vliv na barevnost a celkovou sytost, jak je zjevné z porovnání hodnot uvedených v Tabulkách 4 a 5.

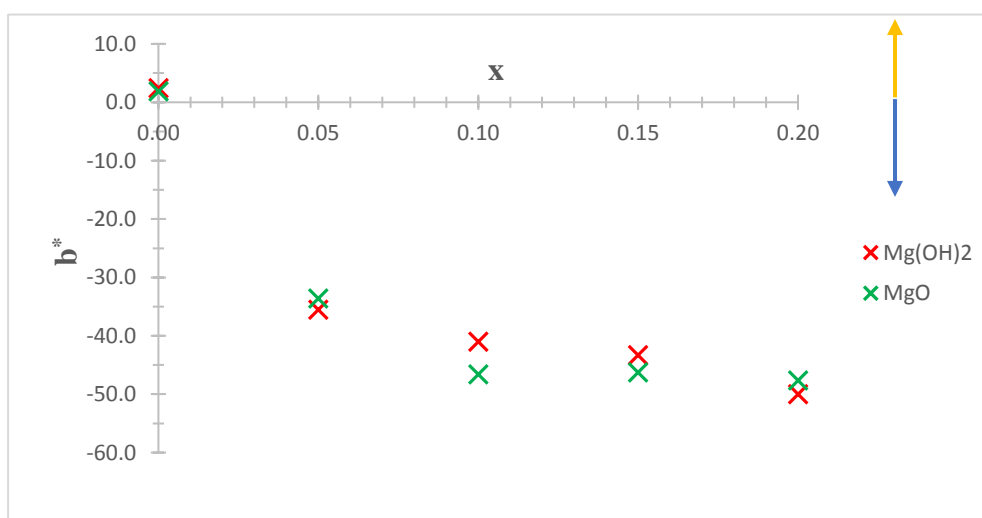
Tabulka 5: Vliv teploty kalcinace na barevnost pigmentů syntetizovaných z MgO , SnO_2 a $\text{Co}(\text{OH})_2$

T	x	L^*	a^*	b^*	S
1100 °C	0,00	94,5	-0,8	2,8	2,9
	0,05	74,9	-17,1	-27,3	32,2
	0,10	68,2	-15,4	-33,8	37,1
	0,15	64,2	-14,5	-36,9	39,6
	0,20	60,4	-12,4	-38,7	40,6
1200 °C	0,00	95,7	-0,8	2,4	2,5
	0,05	73,1	-18,7	-31,6	36,8
	0,10	63,9	-14,5	-41,3	43,7
	0,15	60,1	-11,4	-43,3	44,8
	0,20	54,7	-8,3	-45,1	45,8
1300 °C	0,00	95,3	-0,8	1,9	2,0
	0,05	72,2	-16,9	-33,7	37,7
	0,10	59,1	-11,2	-46,6	48,0
	0,15	56,8	-8,8	-46,3	47,1
	0,20	51,4	-5,5	-47,7	48,0

Hodnoty parametrů L^* a a^* všech výchozích bílých vzorků Mg_2SnO_4 bez obsahu barvicího iontu kobaltu jsou obdobné u obou sad, viz. Tabulka 4 a 5. Tyto pigmenty mají podobné hodnoty složky $a^* = -0,8 \pm 0,1$ a složky $L^* = 95 \pm 0,7$. Velmi blízké jsou také hodnoty vyjadřující množství žlutého odstínu ($b^* = 2,3 \pm 0,5$), avšak u výchozí suroviny hořečnatých iontů MgO je patrný s rostoucí kalcinační teplotou mírný pokles množství žlutého odstínu a posun hodnot souřadnice b^* ke středu barevného kříže (Tabulka 4).

Při porovnání obou sad pigmentů za teploty kalcinace $1200\text{ }^\circ\text{C}$ je možné vidět nepatrné odlišnosti u nízkého obsahu kobaltu $x = 0,05$. Nicméně při porovnání pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ pro obě sady je možné pozorovat poměrně větší obsah modré složky b^* u vzorku syntetizovaného z MgO, kde u vzorku připraveného z MgO je hodnota $b^* = -41,27$; zatímco u vzorku připraveného z $Mg(OH)_2$ je hodnota $b^* = -38,93$. Dále $Mg(OH)_2$ způsobuje výraznější pokles množství zelené složky se vzrůstajícím obsahem kobaltu. Pigment s nejvyšší koncentrací iontů kobaltu $x = 0,2$ má nicméně podobné hodnoty jak složky a^* , tak složky b^* pro obě sady. Složka jasů L^* se liší pro obě sady. Pigmenty připravené z MgO jsou tmavší, neboť jejich parametr L^* má při teplotě výpalu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ nižší hodnoty. Lze tedy říci, že výchozí látky mají výraznější vliv na barevnost pigmentů syntetizovaných při teplotě kalcinace $1200\text{ }^\circ\text{C}$ při nižších koncentracích barvicího iontu kobaltu a s jeho rostoucím množstvím se tento vliv zmenšuje.

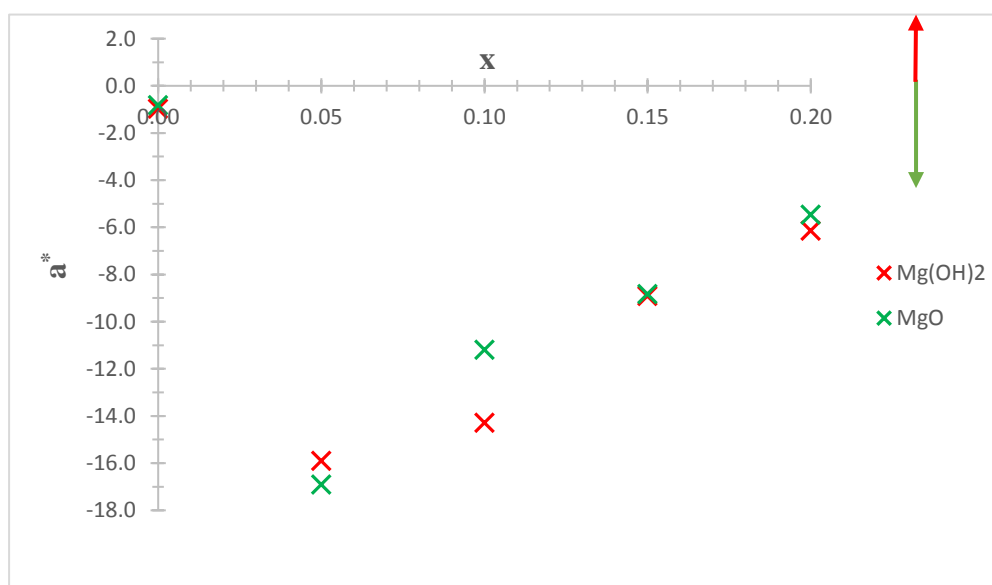
Při porovnání obou sad připravených za teploty výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ jsou bílé pigmenty Mg_2SnO_4 velmi podobné, co se týče souřadnic a^* , b^* i L^* , jak je zřejmé z Tabulek 4 a 5. Nicméně ostatní čtyři vzorky se již výrazně liší, což jistě souvisí také s fázovým složením vzorků, viz. Obrázky 8–10.



Obrázek 8: Závislost barevné složky b^* na rozsahu substituce x pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ syntetizovaných výpalem při $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ze sady MgO a sady $Mg(OH)_2$

Ve vzorcích s rozsahem substituce $x = 0,10$ a $x = 0,15$ je možné pozorovat větší množství modré složky (b^*) u MgO sady. Vzorek $Mg_{1,80}Co_{0,20}SnO_4$ připravený z $Mg(OH)_2$ však disponuje výrazně vyšším obsahem modré složky, nejvyšším obsahem modré složky ze všech syntetizovaných vzorků, $b^* = -50,05$. Z Obrázku 5 také vyplývá vliv rozsahu substituce na modro-žlutou barevnou složku b^* . Se vzrůstajícím rozsahem substituce kobaltu v pigmentu narůstá obsah modré složky. Lze říci, že zdroj iontů Mg^{2+} má velký vliv na hodnotu barevné složky b^* a nejvyššího možného podílu modré složky b^* ve výsledném vybarvení lze dosáhnout díky vstupní surovině $Mg(OH)_2$.

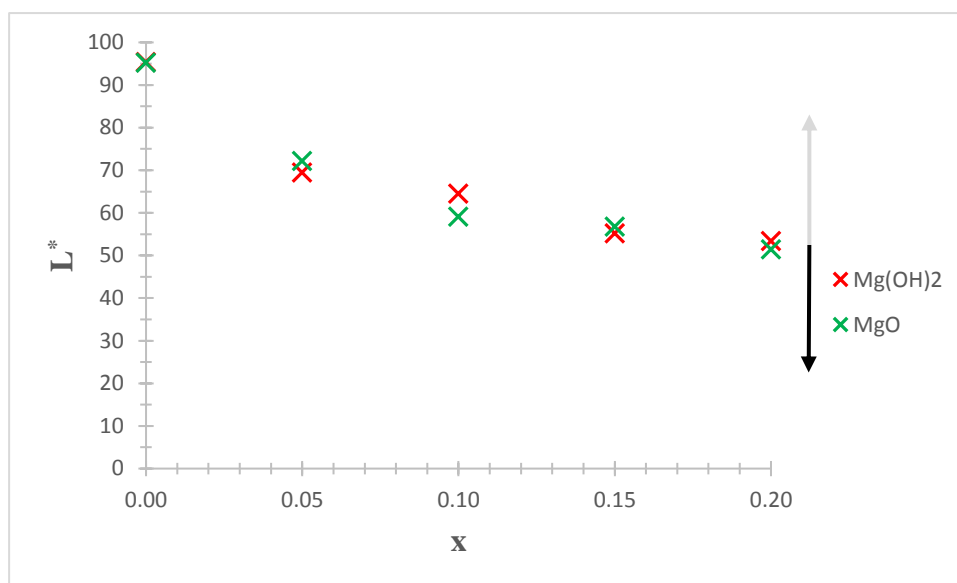
Hodnota složky a^* se neliší výrazně až do bodu zlomu, kterým je vzorek $Mg_{1,90}Co_{0,1}SnO_4$ (Obrázky 8). Pigment sady MgO má výrazně nižší množství zelené složky. Pro ostatní vzorky s větším rozsahem substituce se hodnoty neliší výrazně. Zeleno-červená složka a^* , pro teplotu kalcinace $1300\text{ }^\circ\text{C}$, narůstá vnesením $x = 0,05$ iontů kobaltu do pigmentu, následně ale s rostoucím rozsahem substituce kobaltu klesá. Způsob poklesu je odlišný pro MgO sadu a sadu $Mg(OH)_2$ a vyplývá z Obrázku 9.



Obrázek 9: Závislost barevné složky a^* na rozsahu substituce x pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ syntetizovaných při $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ze sady MgO a sady $Mg(OH)_2$

Průběh závislosti pro vzorky připravené z $Mg(OH)_2$ je více postupný, pokles zelené složky je rovnoměrný na rozdíl od MgO sady, kde dojde k náhlému poklesu u vzorku $Mg_{1,90}Co_{0,1}SnO_4$. Lze říci, že odlišné zdroje Mg^{2+} iontů mají velký vliv na obsah zelené složky a^* v rozsahu substituce 0,05; 0,10; 0,20.

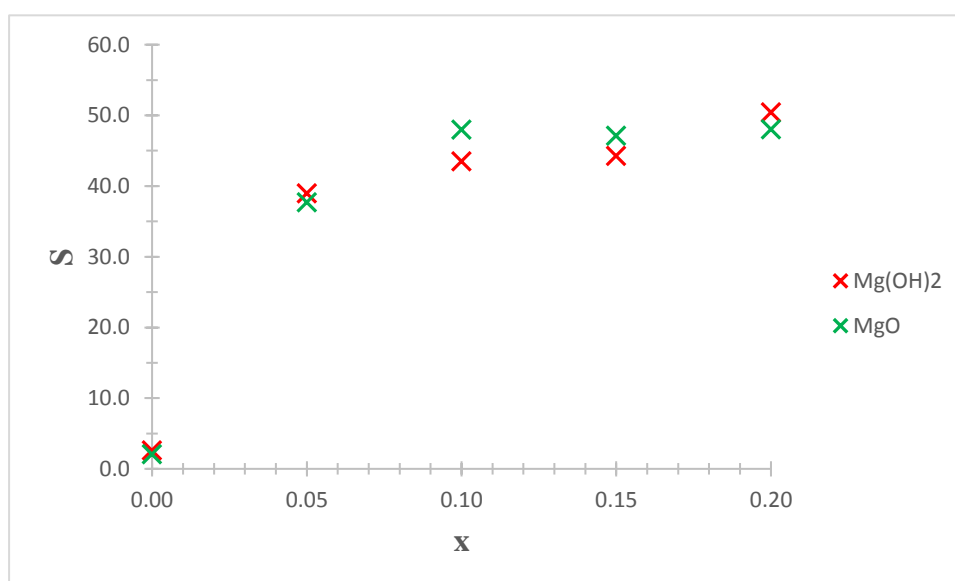
Složka jasu L^* má klesající tendenci v závislosti na rozsahu substituce iontů kobaltu v pigmentu, nepříliš odlišnou mezi jednotlivými sadami pigmentů připravenými z MgO a $Mg(OH)_2$, jak plyne z Obrázku 10.



Obrázek 10: Závislost složky jasu L^* na rozsahu substituce x pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ syntetizovaných při $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ze sady MgO a sady $Mg(OH)_2$

Vzorek, u kterého se složka jasu L^* liší nejvíce je opět $Mg_{1,90}Co_{0,1}SnO_4$. Rozdíly mezi jednotlivými sadami s odlišnými výchozími látkami nejsou významně rozdílné. Pigment s nejmenší hodnotou jasu L^* je $Mg_{1,80}Co_{0,2}SnO_4$ a zdrojem Mg^{2+} iontů byl MgO . Je možné říci, že s rostoucím obsahem dopovaných iontů kobaltu narůstá obsah tmavé složky, barva z tohoto důvodu působí na pozorovatele jako tmavší.

Při porovnání celkové sytosti S pro jednotlivé sady a kalcinační teploty je zjevné z Tabulek 4 a 5, že se zvyšujícím se obsahem kobaltu se také jejich hodnoty zvyšují. Hodnoty celkové sytosti jsou odlišné pro jednotlivé sady. Změna sytosti S v závislosti na složení pigmentů při teplotě kalcinace $1300\text{ }^\circ\text{C}$ vyplývá z Obrázku 11.



Obrázek 11: Závislost celkové sytosti S na rozsahu substituce x pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ syntetizovaných při $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ze sady MgO a sady $Mg(OH)_2$

Nejvyšší hodnoty sytosti S dosáhne vzorek $Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$ syntetizovaný z $Mg(OH)_2$ jako zdroje Mg^{2+} a to $S = 50,4$. Hlavním důvodem je výrazně vyšší obsah modré složky b^* oproti ostatním vzorkům.

Jak vyplývá z tabulky 5, sytost S narůstá s teplotou kalcinace. Vliv teploty je nejmenší u bílých pigmentů Mg_2SnO_4 . Z modrých pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ je nejméně výrazný vliv teploty u $Mg_{1,85}Co_{0,15}SnO_4$.

3.3 Výsledky měření velikosti pigmentových částic

Pro vzorky, kde zdrojem Mg^{2+} byl MgO , kalcinované za teplot 1100 °C a 1200 °C se dolní percentil velikosti částic a medián příliš nemění. Tyto hodnoty se pohybují v rozmezí 0,7–0,8 μm pro dolní percentil a okolo 2,0 μm pro medián. V oblasti horního percentilu jsou výrazné změny, hodnoty se zde pohybují mezi 6–29 μm , viz. Tabulka 6. Tento rozdíl může být způsoben rozdílným fázovým složením jednotlivých vzorků.

Tabulka 6: Vliv teploty kalcinace a rozsahu substituce kobaltu na distribuci velikosti částic $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ pro MgO sadu

T	x	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
1100 °C	0,00	0,8	2,3	19,5
	0,05	0,7	2,0	10,6
	0,10	0,7	2,3	28,5
	0,15	0,7	1,9	22,0
	0,20	0,7	1,8	8,0
1200 °C	0,00	0,8	2,5	15,9
	0,05	0,8	2,1	16,8
	0,10	0,8	1,9	7,3
	0,15	0,8	2,1	6,2
	0,20	0,8	2,1	8,0
1300 °C	0,00	1,2	3,8	17,6
	0,05	1,1	3,1	8,6
	0,10	1,1	3,0	8,4
	0,15	1,1	3,2	8,2
	0,20	1,2	3,2	7,8

Pigmenty s teplotou kalcinace 1300 °C mají dolní percentil velmi stálý pro všechny vzorky, avšak v porovnání s nižšími teplotami výpalu jsou hodnoty d_{10} nepatrně vyšší (1,1 μm). Medián prvního vzorku Mg_2SnO_4 má vyšší hodnotu (3,8 μm) zatímco všechny vzorky se substituovanými ionty kobaltu nabývají hodnot $d_{50} = 3,1 \pm 0,1 \mu m$. Horní percentil je však při teplotě 1300 °C již stálý a dá se říci, že s rostoucím rozsahem substituce klesá tato hodnota. Hodnota horního percentilu se pohybuje v rozsahu 7,8 – 8,6 μm . Pro vzorky

syntetizované z MgO jako zdroje Mg^{2+} lze říci, že s rostoucí teplotou kalcinace se zvyšují hodnoty d_{10} a d_{50} , ale zároveň se snižují hodnoty d_{90} což vede k užší distribuční křivce, které má monomodální tvar (viz. Obrázek 11). Pro všechny teploty kalcinace také platí, že základní bílý spinel má vždy vyšší hodnoty velikosti částic a vnesením iontů kobaltu do spinelové mřížky dojde k jejich snížení. Lze také konstatovat, že rozsah substituce nemá výrazný vliv distribuci velikosti částic.

Pro vzorky $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ připravené z $Mg(OH)_2$ jako zdroje Mg^{2+} vyplývá závislost distribuce velikosti částic na teplotě kalcinace a rozsahu substituce z Tabulky 7. Pro všechny vzorky kalcinované za teplot 1100 °C a 1200 °C byly nalezeny podobné hodnoty dolního percentilu velikosti částic a mediánu velikosti částic. Výjimkou jsou vzorky bílého pigmentu Mg_2SnO_4 , kde tyto hodnoty jsou většinou vyšší. Dolní percentil se pro tyto dvě teploty výpalu pohybuje v rozmezí 0,7-0,8 μm . Medián se pohybuje v rozmezí 2,1–2,5 μm až na zmíněné výjimky. Horní percentil nabývá opět kolísavých hodnot, nicméně méně výrazných než u sady MgO.

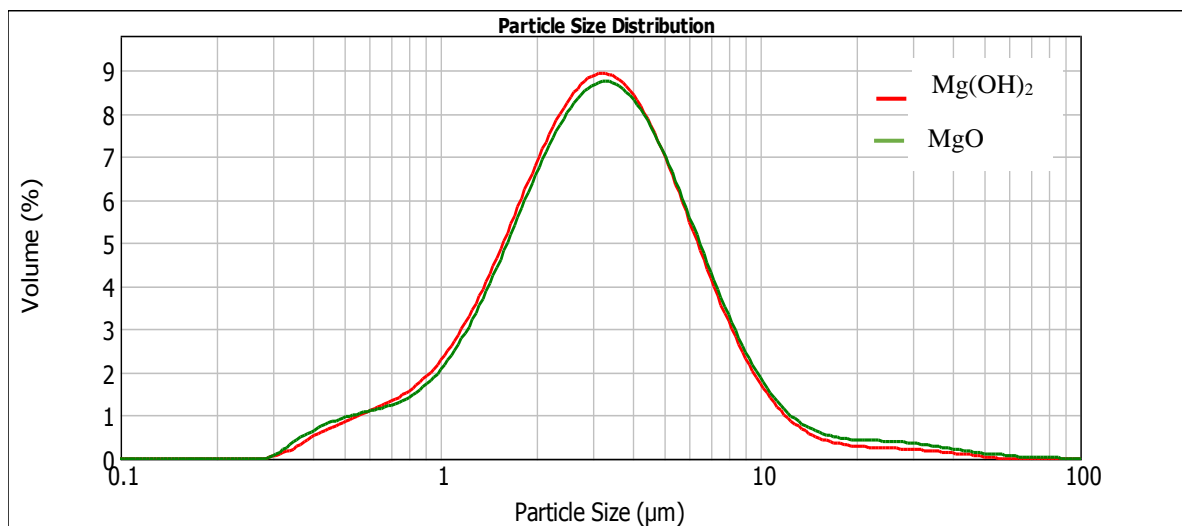
Tabulka 7: Vliv teploty kalcinace a rozsahu substituce kobaltu na distribuci velikosti částic $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ pro $Mg(OH)_2$ sadu

T	x	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
1100 °C	0,00	0,8	2,9	13,8
	0,05	0,8	2,2	7,5
	0,10	0,8	2,4	9,8
	0,15	0,8	2,3	9,4
	0,20	0,7	2,1	7,7
1200 °C	0,00	1,2	5,0	20,6
	0,05	0,8	2,2	9,4
	0,10	0,8	2,2	8,8
	0,15	0,8	2,3	9,3
	0,20	0,8	2,5	8,0
1300 °C	0,00	1,2	4,3	12,9
	0,05	0,9	2,4	5,4
	0,10	0,9	2,4	6,5
	0,15	0,9	2,4	6,5
	0,20	1,1	3,1	7,3

Z řady vzorků syntetizovaných za teploty 1300 °C je opět výrazně odlišný první vzorek Mg_2SnO_4 ve všech třech hodnotách velikosti částic. Vzorky $Mg_{1,95}Co_{0,05}SnO_4$, $Mg_{1,90}Co_{0,10}SnO_4$ a $Mg_{1,85}Co_{0,15}SnO_4$ jsou velmi podobné ve všech třech hodnotách percentilů velikosti částic. Dolní percentil se pohybuje okolo 0,9 μm , hodnota mediánu je přibližně 2,4 μm a horní percentil 5,4–6,5 μm . Vzorek s nejvyšším obsahem dopovaných iontů kobaltu,

$\text{Mg}_{1,80}\text{Co}_{0,20}\text{SnO}_4$, se již liší. Nejvýraznější rozdíl je v oblasti dolního percentilu $d_{10} = 1,1 \mu\text{m}$ a mediánu $d_{50} = 3,1 \mu\text{m}$, kde u předchozích vzorků prakticky neexistoval rozdíl.

Jak je vidět z Obrázku 12, jednotlivé distribuční křivky vzorků $\text{Mg}_{1,80}\text{Co}_{0,20}\text{SnO}_4$ z řad MgO i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se neliší výrazně. Je tedy možné říci, že odlišné výchozí zdroje Mg^{2+} nemají výrazný vliv na distribuci velikosti částic.



Obrázek 12: Distribuční křivky pigmentů $\text{Mg}_{1,80}\text{Co}_{0,20}\text{SnO}_4$ syntetizovaných při 1300 °C z MgO sady a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sady

4. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo syntetizovat pigmenty typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ s rozsahem substituce chromoforových iontů kobaltu $x \leq 0,2$ a navrhnout ideální množství vnášeného chromoforu, který povede ke vzniku sytě modrého odstínu. Dále bylo úkolem objektivně zhodnotit kvalitu pigmentů a jejich vlastnosti v kontextu vybarvování organických pojivových systémů a porovnat barevné vlastnosti s komerčně vyráběným modrým pigmentem.

Byly vytvořeny dvě sady pigmentů, první s výchozími látkami MgO , SnO_2 , Co(OH)_2 ; druhá s výchozími látkami Mg(OH)_2 , SnO_2 , Co(OH)_2 . Pigmenty byly syntetizovány reakcí v pevné fázi dvoustupňovým výpalem nejprve za teploty $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a pak $1100\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$. Následně byly jednotlivé vzorky pigmentů $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ analyzovány z hlediska fázového složení, barevnosti a velikosti částic. Výsledky měření odhalily jednofázové složení vzorků. Konkrétně se jedná o vzorky připravené z Mg(OH)_2 , SnO_2 , Co(OH)_2 při teplotě druhé kalcinace $1300\text{ }^\circ\text{C}$, které obsahovaly vnesené ionty kobaltu $x = 0,05$ až $x = 0,20$. Z tohoto důvodu byla i při následujících měřeních kladena pozornost na právě tuto sadu vzorků. Barevnost připravených pigmentů a komerčního standardu (CoAl_2O_4) byla hodnocena po aplikaci do organického pojiva. Nejvyšší přítomnost modré složky, $b^* = -50,1$, byla nalezena u vzorku $\text{Mg}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{SnO}_4$. Tato hodnota byla také výrazně vyšší než u komerčního standardu CoAl_2O_4 ($b^* = -37,3$). Celková sytost S převyšovala hodnoty standardu ($S = 37,3$) u téměř všech připravených pigmentů s obsahem kobaltu. Dále byla změřena velikost pigmentových částic a její distribuce. U všech vzorků s obsahem kobaltu se hodnota mediánu velikosti částic d_{50} pohybovala v rozmezí $2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$. Tyto hodnoty velikosti odpovídají typické velikosti částic průmyslových anorganických pigmentů. Distribuční křivky velikosti částic mají vhodný průběh naznačující rovnoměrné rozložení.

Jako vhodné podmínky syntézy pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ byly zvoleny výchozí látky Mg(OH)_2 , SnO_2 , Co(OH)_2 a teplota kalcinace $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Vhodné množství substituovaných iontů kobaltu je $x = 0,2$, z důvodu vzniku sytě modré barvy a vysoké hodnoty sytosti S . V porovnání s komerčním standardem CoAl_2O_4 má nově připravený pigment $\text{Mg}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{SnO}_4$ vyšší podíl modré složky $-b^*$ ve výsledném světle modrém až tyrkysovém vybarvení. Manipulace s připravenými pigmenty byla snadná v ohledu k aplikaci do organického pojivového systému.

Díky nízkému obsahu iontů kobaltu jsou tyto pigmenty ekologičtější než komerčně vyráběné pigmenty s vysokými obsahy iontů kobaltu. Výhodou již zmíněné volby výchozích

látek a teploty kalcinace je také ekonomičnost. Bez přítomnosti nežádoucích fází klesá spotřeba potřebného organického pojiva při aplikaci.

5. Literatura

- 1 GARFIELD, Simon. *Mauve: How One Man Invented a Color that Changed the World*. Faber and Faber, 2000. ISBN 0-393-02005-3.
- 2 ŠULCOVÁ, Petra a Ž. DOHNALOVÁ. *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-947-0.
- 3 DA SILVA JUNIOR, Edinaldo Batista, A. LÓPEZ, S.S. PEDRO a L.P. SOSMAN. Photoluminescence of Co²⁺ ions in Mg₂SnO₄ tetrahedral sites. *Optical Materials* [online]. 2019, 95 [cit. 2020-03-23]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346719304112>. ISSN 09253467.
- 4 TROJAN, Miroslav, P. KALENDA a Z. ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-85113-39-2.
- 5 CERESANA, Ceresana updates its analysis of the global titanium dioxide market. *Additives for Polymers*. 2018, 2018(11), 10-11. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306374718301945>. ISSN 03063747.
- 6 RALPH, Jolyon, K. RALPH, 2020. *Spinel: Mineral Information, Data And Localities*. [online] [cit. 2020-04-16]. Mindat.org. Dostupné z: <<https://www.mindat.org/min-3729.html>>
- 7 CHVÁTAL, Marek. *Úvod do systematické mineralogie*. Praha: Silikátový svaz, 2005. ISBN 80-86821-11-0.
- 8 KALENDOVÁ, Andrea a P. KALENDA. *Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-7194-691-5.
- 9 SILVA, Márcia Rejane Santos, L. C. DE O. MIRANDA, M. R. CASSIA-SANTOS, et al. Influence of the network former on the properties of magnesium spinels. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2007, 87(3), 753-757 [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-006-7784-y>. ISSN 1388-6150.
- 10 DOHNALOVÁ, Žaneta, P. ŠULCOVÁ a M. TROJAN. Synthesis and colour properties of pigments based on terbium-doped Mg₂SnO₄. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2010, 101(3), 973-978 [cit. 2020-04-09]. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-010-0701-4>. ISSN 1388-6150.
- 11 PADMARAJ, Osaimany, M. VENKATESWARLU a N. SATYANARAYANA. Structural, electrical and dielectric properties of spinel type MgAl₂O₄ nanocrystalline

- ceramic particles synthesized by the gel-combustion method. *Ceramics International* [online]. 2015, 41(2), 3178-3185 [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214017210>. ISSN 02728842.
- 12 JIA, Hongyao, W. ZHOU, H. NAN, C. WANG, Y. QING, F. LUO a D. ZHU. Enhanced high temperature microwave absorption of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ composite ceramics based on controllable electrical conductivity. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2020, 40(5), 1931-1937 [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221920300108>. ISSN 09552219.
- 13 YAN, Shu-Rong, T. GHOLAMI, O. AMIRI, M. SALAVATI-NIASARI, S. SEIFI, M. AMIRI, M. SABET a L. K. FOONG. Effect of adding TiO_2 , SiO_2 and graphene on of electrochemical hydrogen storage performance and coulombic efficiency of CoAl_2O_4 spinel. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2020, 828 [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838820307167>. ISSN 09258388.
- 14 HAMZAH, Mohammed Hussein, S. EAVANI a E. RAFIEE. $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nano composite as an anti-corrosion pigment. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2020, 242 [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058419313070>. ISSN 02540584
- 15 COSTA, Jacqueline, L.C. LIMA, M.S. LI, I.M.G. SANTOS, M.R.S. SILVA a A.S. MAIA. Structural and photocatalytic properties of Mg_2SnO_4 spinel obtained by modified Pechini method. *Materials Letters* [online]. 2019, 236, 320-323 [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X18317087>. ISSN 0167577X.
- 16 BUXBAUM, Gunter. *Industrial inorganic pigments*. 2nd completely rev. ed. New York: Wiley-VCH, 1998. ISBN 3527288783.
- 17 ATKINS, Peter William a J. DE PAULA. *Fyzikální chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-830-6.
- 18 LOUB, Josef. *Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1987.
- 19 BEKÁREK, Vojtěch a I. FRYŠOVÁ. *Optické metody v chemické analýze*. 3., přeprac. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 978-80-244-1754-7.
- 20 LEE, Hsien-Che. *Introduction to color imaging science*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. ISBN 05-218-4388-X.






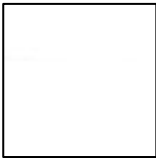









- 21 ORNA, Mary Virginia. *The chemical history of color*. Heidelberg: Springer, [2013]. SpringerBriefs in Molecular Science. ISBN 978-3-642-32641-7.
- 22 DOHNAL, Miroslav. *Fyzikální základy reprodukce obrazu*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2007. ISBN 978-80-7194-945-9.
- 23 KONICA MINOLTA INC. *What is CIE 1976 Lab Color space?: Precise Color Communication* [online]. Singapur: Konica Minolta, 2018 [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <https://sensing.konicaminolta.asia/what-is-cie-1976-lab-color-space/>
- 24 MERKUS, Henk G. *Particle size measurement: Fundamentals, practice, quality*. Nizozemsko: Springer, 2009. ISBN 978-1-4020-9015-8.
- 25 DANN, Sandra E. *Reactions and characterization of solids*. Cambridge: Royal Soc. of Chemistry, 2000. Tutorial chemistry texts. ISBN 08-540-4612-7.
- 26 CHEN, Yih-Chien a C.-H. LI. Improving quality factor of Mg₂SnO₄ ceramics by removing moisture content from starting raw materials. *Ceramics International* [online]. 2016, 42(8), 9749-9751 [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884216301948>. ISSN 02728842.
- 27 CHEN, Yih-Chien a Y.-X. DU. Development of high quality factor microwave ceramics for application in wireless high temperature patch antenna sensor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2018, 29(21), 18432-18440 [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-018-9958-3>. ISSN 0957-4522.
- 28 XUE, Feihong, Y. HU, L. FAN, G. JU, X. LIN, Y. LV a Z. MU. Reversible white-brown photochromism in a self-activated long-persistent phosphor Mg₂SnO₄. *Optical Materials Express* [online]. 2017, 7(3) [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ome-7-3-1014>. ISSN 2159-3930.
- 29 LHOTKA, Miloslav. *Úvod do anorganické technologie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-841-2.
- 30 KUBEL, Frank, N. WANDL, M. PANTAZI, V. D'ANNA a H. HAGEMANN. The Periodate-Based Double Perovskites M₂NaIO₆ (M = Ca, Sr, and Ba). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [online]. 2013, 639(6), 892-898 [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/zaac.201200555>. ISSN 00442313.
- 31 VEČEŘA, Jan, Ž. DOHNALOVÁ, P. MIKULÁŠEK a P. ŠULCOVÁ. Anatase–rutile transformation at the synthesis of rutile pigments (Ti,Cr,Nb)O₂ and their color properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2013, 113(1), 61-67

- [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-012-2901-6>. ISSN 1388-6150.
- 32 ZAYCHUK, Alexander a J. IOVLEVA. The Study of Ceramic Pigments of Spinel Type with the Use of Slag of Aluminothermal Production of Ferrotitanium. *Chemistry & Chemical Technology* [online]. 2013, 7(2), 217-225 [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <http://science2016.lp.edu.ua/chcht/study-ceramic-pigments-spinel-type-use-slag-aluminothermal-production-ferrotitanium>. ISSN 19964196.
- 33 EASTAUGH, Nicholas, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Itálie: Butterworth-Heinemann, 2008. ISBN 978-0-7506-8980-9.
- 34 SHOKROLLAHI YANCHESHMEH, Marziehossadat, O. ALIZADEH SAHRAEI, M. AISSAOUI a M. C. ILIUTA. A novel synthesis of NiAl_2O_4 spinel from a Ni-Al mixed-metal alkoxide as a highly efficient catalyst for hydrogen production by glycerol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2020, 265 [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337319312810>. ISSN 09263373.
- 35 LOTFIAN, Najmeh, A.A. NOURBAKHS, S. N. MIRSATTARI, A. SABERI a K. J.D. MACKENZIE. A comparison of the effect of nanostructured MgCr_2O_4 and FeCr_2O_4 additions on the microstructure and mechanical properties of direct-bonded magnesia-chrome refractories. *Ceramics International* [online]. 2020, 46(1), 747-754 [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884219325337>. ISSN 02728842.
- 36 ZHANG, Yanyao, X. LIU, S. R. SHIEH, et al. Equations of state of Co_2TiO_4 -Sp, Co_2TiO_4 -CM, and Co_2TiO_4 -CT, and their phase transitions: an experimental and theoretical study. *Physics and Chemistry of Minerals* [online]. 2019, 46(6), 571-582 [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00269-019-01023-3>. ISSN 0342-1791.

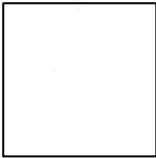




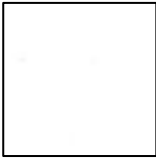


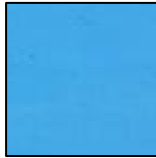
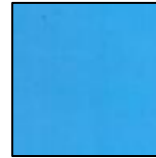
6. Příloha

6.1 Vzorník syntetizovaných pigmentů

Vzorník barev pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ připravených z MgO sady

x =	0	0,05	0,10	0,15	0,20
1100 °C					
1200 °C					
1300 °C					

Vzorník barev pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ připravených z $Mg(OH)_2$ sady

x =	0	0,05	0,10	0,15	0,20
1100 °C					
1200 °C					
1300 °C	