

**UNIVERZITA PARDUBICE**

**FAKULTA CHEMICKO-  
TECHNOLOGICKÁ**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

2024

Jiří Stibral

Univerzita Pardubice

**Fakulta chemicko-technologická**

**Syntéza a charakterizace pigmentů typu  $\text{CaSnO}_3$**

**Diplomová práce**

**2024**

**Jiří Stíbrál**

# Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Akademický rok: 2023/2024

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Stíbral**

Osobní číslo: **C22354**

Studijní program: **N0711A130015 Anorganická technologie**

Téma práce: **Syntéza a charakterizace pigmentů typu  $\text{CaSnO}_3$**

Zadávací katedra: **Katedra anorganické technologie**

### Zásady pro vypracování

Ověřte možnost přípravy perovskitových sloučenin typu  $\text{CaSnO}_3$ , ve kterých bude provedena částečná substituce iontů  $\text{Sn}^{4+}$  ionty přechodných kovů a zhodnoťte připravené produkty z pohledu jejich potenciálního využití jako anorganické pigmenty. Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly:

1. Vypracujte literární rešerši prací zaměřených na syntézu a vlastnosti perovskitových sloučenin, a to zejména typu  $\text{CaSnO}_3$ , přičemž hlavní pozornost zaměřte na informace týkající se využití perovskitových sloučenin jako anorganických pigmentů.
2. Navrhněte vhodné syntézní podmínky, které povedou ke vzniku sloučenin typu  $\text{CaSn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$  (kde  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ).
3. Porovnejte vhodnost jednotlivých syntézních postupů jak z pohledu fázového složení vzorků, tak z pohledu jejich pigmentově-aplikačních vlastností.
4. Zhodnoťte vliv jednotlivých přechodných kovů na kvalitu připravených produktů z hlediska jejich pigmentově-aplikačních vlastností.

Rozsah pracovní zprávy:

Rozsah grafických prací:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.**

Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce:

**29. února 2024**

Termín odevzdání diplomové práce:

**10. května 2024**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**  
děkan

---

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

V Pardubicích dne 29. února 2024

# PROHLÁŠENÍ

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. X/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Kostelci nad Orlicí dne 8.5.2024

Jiří Stibral

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



## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji doc. Ing. Žanetě Dohnalové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které směřovaly celý výzkum a také za ochotu a trpělivost při tvorbě této práce. Dále děkuji Ing. Janě Luxové, Ph.D., Ing. Janu Hrochovi, Ph.D. a ostatním členům kolektivu katedry anorganické chemie za dobré rady a pomocnou ruku během laboratorních prací. Díky také patří mým rodičům a rodině za podporu a mým kamarádům za neutuchající motivaci.

## **ANOTACE**

Cílem této práce je v první části poskytnout čtenáři literární rešerši na téma barevných pigmentů obsahujících cín, dále je pak věnována zvláštní pozornost perovskitovým sloučeninám, jejich struktuře, vlastnostem a možnému využití. Část experimentální je pak zaměřena na syntézu nových pigmentů na bázi  $\text{CaSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ , kde  $x=0,1; 0,2$  a  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  celkem třemi různými metodami. Kapitola výsledky a diskuze shrnuje zjištění nabytá touto prací. Porovnává tři rozdílné postupy přípravy, stejně jako různé teploty výpalu z hlediska fázového složení, barevnosti a velikosti částic.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

anorganický pigment, cíničitan, perovskit,

## **TITLE**

Synthesis and characterization of  $\text{CaSnO}_3$  type pigments

## **ANNOTATION**

Inorganic pigment, stannate, perovskite

## **KEYWORDS**

The aim of this work is, in the first part, to provide the reader with a literature review on the topic of tin-containing color pigments, followed by special attention to perovskite compounds, their structure, properties, and potential applications. The experimental part is focused on the synthesis of new pigments based on  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ , where  $x=0,1; 0,9$  and  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ , prepared by three different methods in total. The results and discussion summarize the findings acquired through this work, comparing three different preparation approaches as well as various firing temperatures in terms of phase composition, coloration, and particle size.



# OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ .....	11
SEZNAM TABULEK .....	13
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	15
Úvod.....	16
1 Teoretická část .....	17
1.1 Historické aplikace pigmentů obsahujících cín .....	17
1.2 Současné pigmenty s obsahem cínu.....	21
1.2.1 TiO <sub>2</sub> pigmenty s přídavkem cínu .....	21
1.2.2 Růžové pigmenty na bázi Sn .....	25
1.3 Pigmenty na bázi složitějších struktur s cínem.....	28
1.3.1 Pyrochlorové sloučeniny.....	28
1.3.2 Spinelové sloučeniny .....	29
1.3.3 Perovskitové sloučeniny .....	31
2 Experimentální část.....	39
2.1 Použité chemikálie .....	39
2.2 Použitá zařízení .....	39
2.3 Syntézy pigmentů .....	40
2.3.1 Příprava pigmentů suchou mechanoaktivací .....	40
2.3.2 Příprava mokrou mechanoaktivací .....	40
2.3.3 Příprava srážením .....	40
2.4 Kalcinace pigmentů .....	41
2.5 Zpracování produktů po výpalu .....	41
2.6 Měření rentgenové difrakční analýzy .....	41
2.7 Měření velikosti částic .....	42
2.8 Měření barevnosti .....	42

2.9	Měření odrazivosti v blízké infračervené oblasti.....	42
3	Výsledky a diskuze .....	44
3.1	Výsledky fázového složení .....	44
3.1.1	Výsledky fázového složení pigmentů připravených srážením .....	44
3.1.2	Výsledky fázového složení pigmentů připravených suchou mechanoaktivací .....	46
3.1.3	Výsledky fázového složení pigmentů připravených mokrou mechanoaktivací .....	49
3.2	Výsledky velikosti částic .....	51
3.3	Výsledky barevnosti .....	59
3.4	Výsledky odrazivosti .....	71
4	Závěr .....	73
5	Literatura.....	74

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Struktura perovskitu $ABX_3$ s růžově vyznačenými oktaedry .....	32
Obrázek 2: Spektra čistých $CaSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ připravených srážením .....	46
Obrázek 3: Spektrum čistého $CaSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ připraveného suchou mechanoaktivací ..	48
Obrázek 4: Spektra čistých $CaSn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ připravených suchou mechanoaktivací .....	48
Obrázek 5: Porovnání spekter $CaSn_{0,9}Co_{0,1}O_3$ a $CaSn_{0,8}Co_{0,2}O_3$ při stejné metodě přípravy a teplotě výpalu se zvýrazněnými píky signifikantními pro spinelovou složku .....	50
Obrázek 6: Distribuční křivky $CaSn_{0,8}Mn_{0,2}O_3$ připraveného metodou mokré mechanoaktivace .....	51
Obrázek 7: Distribuční křivky $CaSn_{0,9}Co_{0,1}O_3$ připraveného různými metodami, teplota výpalu 1100 °C .....	53
Obrázek 8: Distribuční křivky $CaSn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ a $CaSn_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ připraveného různými metodami, teplota výpalu 1200 °C .....	54
Obrázek 9: Distribuční křivky $CaSn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$ a $CaSn_{0,8}Ni_{0,2}O_3$ připravených srážením, teplota výpalu 1200 °C, čas 120 min, respektive 600 min .....	56
Obrázek 10: Vzorník pigmentů $CaSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených srážením .....	61
Obrázek 11: Vzorník pigmentů $CaSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených suchou mechanoaktivací ..	61
Obrázek 12: Vzorník pigmentů $CaSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených mokrou mechanoaktivací .....	62
Obrázek 13: Vzorník pigmentů $CaSn_{1-x}Fe_xO_3$ připravených srážením .....	63
Obrázek 14: Vzorník pigmentů $CaSn_{1-x}Fe_xO_3$ připravených suchou mechanoaktivací ..	64
Obrázek 15: Vzorník pigmentů $CaSn_{1-x}Fe_xO_3$ připravených mokrou mechanoaktivací ..	64
Obrázek 16: Vzorník pigmentů $CaSn_{1-x}Co_xO_3$ připravených srážením .....	67
Obrázek 17: Vzorník pigmentů $CaSn_{1-x}Co_xO_3$ připravených suchou mechanoaktivací ..	67
Obrázek 18: Vzorník pigmentů $CaSn_{1-x}Co_xO_3$ připravených mokrou mechanoaktivací ..	67
Obrázek 19: Vzorník pigmentů $CaSn_{1-x}Ni_xO_3$ připravených srážením .....	70
Obrázek 20: Vzorník pigmentů $CaSn_{1-x}Ni_xO_3$ připravených mokrou mechanoaktivací ..	70

Obrázek 21: Porovnání hodnot solární odrazivosti $R^*$ pigmentu $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ podle způsobu přípravy .....	72
Obrázek 22: Porovnání hodnot solární odrazivosti $R^*$ pigmentu $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ podle způsobu přípravy .....	72

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Hodnoty $L^*$ $a^*$ a $b^*$ .....	18
Tabulka 2: Fázové složení nalezených historických skel.....	19
Tabulka 3: Teploty fázových přechodů v závislosti na složení směsi .....	21
Tabulka 4: Hodnoty $L^*$ $a^*$ a $b^*$ pigmentu $\text{CaCr}_{0,04}\text{Sn}_{0,97}\text{SiO}_5$ po výpalu na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ při použití různých mineralizátorů.....	26
Tabulka 5: Porovnání barevných vlastností různých metod přípravy a výpalu $\text{Cr SnO}_2$ .....	28
Tabulka 6: Barevné souřadnice pigmentu $\text{BaSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ připraveného z $\text{BaCO}_3$ , výpal $1500\text{ }^\circ\text{C}$ .....	36
Tabulka 7: Fázové složení pigmentů $\text{CaSn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$ připravených srážením .....	45
Tabulka 8: Fázové složení pigmentů $\text{CaSn}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$ připravených srážením .....	45
Tabulka 9: Fázové složení pigmentů $\text{CaSn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$ připravených suchou mechanoaktivací.....	47
Tabulka 10: Fázové složení pigmentů $\text{CaSn}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$ připravených suchou mechanoaktivací.....	47
Tabulka 11: Fázové složení pigmentů $\text{CaSn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$ připravených mokrou mechanoaktivací.....	49
Tabulka 12: Fázové složení pigmentů $\text{CaSn}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$ připravených mokrou mechanoaktivací.....	50
Tabulka 13: Velikosti částic $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace.....	52
Tabulka 14: Velikosti částic $\text{CaSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace.....	52
Tabulka 15: Velikosti částic $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace.....	53
Tabulka 16: Velikosti částic $\text{CaSn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace.....	54

Tabulka 17: Velikosti částic $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace.....	55
Tabulka 18: Velikosti částic $\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace.....	56
Tabulka 19: Velikosti částic $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace.....	57
Tabulka 20: Velikosti částic $\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace.....	57
Tabulka 21: Velikosti částic $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ před dalším mletím.....	58
Tabulka 22: Velikosti částic $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ po dalším mletím.....	58
Tabulka 23: Barevné parametry pigmentů $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ podle metody přípravy a teploty kalcinace.....	60
Tabulka 24: Barevné parametry pigmentů $\text{CaSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ podle metody přípravy a teploty kalcinace.....	60
Tabulka 25: Barevné parametry pigmentů $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ podle metody přípravy a teploty kalcinace.....	64
Tabulka 26: Barevné parametry pigmentů $\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ podle metody přípravy a teploty kalcinace.....	65
Tabulka 27: Barevné parametry pigmentů $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ podle metody přípravy a teploty kalcinace.....	65
Tabulka 28: Barevné parametry pigmentů $\text{CaSn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ podle metody přípravy a teploty kalcinace.....	68
Tabulka 29: Barevné parametry pigmentů $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ podle metody přípravy a teploty kalcinace.....	69
Tabulka 30: Barevné parametry pigmentů $\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ podle metody přípravy a teploty kalcinace.....	69
Tabulka 31: Výsledky měření odrazivosti pigmentů $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ .....	71
Tabulka 32: Výsledky měření odrazivosti pigmentů $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ .....	71

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

$a^*$	barevná souřadnice červená – zelená
$b^*$	barevná souřadnice žlutá – modrá
CIE	mezinárodní komise pro osvětlení
$d_{10}$	10 % částic ve vzorku má menší velikost než je uváděná hodnota
$d_{50}$	50 % částic ve vzorku má menší velikost než je uváděná hodnota
$d_{90}$	90 % částic ve vzorku má menší velikost než je uváděná hodnota
D65	normalizované denní bílé světlo
$H^\circ$	míra barevného tónu v cylindrické soustavě [ $^\circ$ ]
$L^*$	souřadnice jasu
NIR	blízká infračervená oblast
PSD	distribuce velikosti částic
$R(\lambda)$	odrazivost zakalené a zabarvené vrstvy (remise)
S	sytost barvy
XRD	rentgenová krystalografie
x, y, z	trichromatické souřadnice
X, Y, Z	trichromatické souřadnice měřené vzorku
$\Theta$	difrakční úhel
$\lambda$	vlnová délka záření

## Úvod

Dnes v době stále rostoucího tlaku na co nejšetrnější chování ve vztahu k přírodě je nasnadě zabývat se moderními ekologickými postupy snad ve všech sférách našeho života. Podíl na současném stavu nemá totiž jen energetika, spalovací motory, či samotné hospodaření domácností, což jsou odvětví, o nichž se v této souvislosti nejvíce hovoří. I výroba a služby od těch nejprimitivnějších po ty nejsostifikovanější by se měly zaměřit na zlepšování svých postupů s cílem minimalizovat dopady svého počínání na naši planetu a blaho všech jejích obyvatel.

V oblasti výrobních technologií a postupů je mnoho příležitostí pro lepší nakládání se zdroji. Jedním z cílů je samozřejmě pokud možno eliminovat toxické, či zdraví škodlivé látky z prostředí chemických výrob. Proto se hledají alternativní materiály a reakční postupy, které by toto umožnily. Alternativní postupy mohou zároveň zajistit snižování energetických nároků na výroby. Spousta průmyslových postupů je dnes také založena na katalyzátorech z oblasti vzácných kovů. Ty nejenže jsou drahé a jejich těžba je zátěží, zároveň je třeba si uvědomit, že ani jejich zásoby nejsou nekonečné, a je tedy třeba pokoušet se najít alternativy. Důležitým tématem jsou také odpady z výrob, emise látek formou plynů nebo odpadních vod. V tomto případě je potřeba investovat do postupů, které zajistí co nejlepší vyčištění látek odcházejících z provozu.

Některé z anorganických směsných oxidů jsou poměrně málo probádanou oblastí, která však slibuje četné zajímavé vlastnosti. Perovskitové barevné pigmenty představují šetrnější variantu k běžně používaným žlutým pigmentům na bázi olova nebo chromu, které jsou toxické pro životní prostředí. Zároveň u nich byly pozorovány i jiné zajímavé vlastnosti, například možnost využití při rozkladu cizorodých látek ve vodním prostředí, možnost aplikace v energetických materiálech, nebo naopak energie šetřících materiálech. I z těchto důvodů si tato skupina látek zaslouží větší pozornost a zájem vědců i širší veřejnosti.

Cílem předložené práce je tudíž studium možných postupů syntézy a hodnocení perovskitových sloučenin typu  $\text{CaSnO}_3$  dopovaných ionty přechodných kovů z pohledu pigmentově-aplikačních vlastností.



# 1 Teoretická část

## 1.1 Historické aplikace pigmentů obsahujících cín

Barevné pigmenty na bázi cínu, byly používány v naší historii od nepaměti. Můžeme se s nimi setkat již ve starověkém Egyptě, odkud pochází nálezy keramiky z roku přibližně 1500 př. n. l. nesoucí stopy sloučenin cínu. Jde zejména o žlutý pigment  $\text{PbSnO}_3$  a bílý  $\text{SnO}_2$ . Oba tyto pigmenty se používaly v této době jako součást keramických glazur, nebo jako kaliva při výrobě skla. Za původ lze označit zřejmě právě Egypt, odkud se tyto postupy postupně rozšířily do Byzantské říše i do Evropy s výjimkou Římské říše, kde byly rozšířeny spíše přísady na bázi antimonu. O rozšíření svědčí nálezy z Velké Británie a Španělska ze čtvrtého století našeho letopočtu. Později, v asi osmém století, jsou známy první nálezy z Iráku a ostatních zemí Arabského světa. Zde byl využíván zejména  $\text{SiO}_2$  jako bílý pigment v glazurách ozdobného porcelánu [1].

Cínové pigmenty byly také nedílnou součástí středověkého malířského umění. Ve směsi s olovem vytvářely hned několik významných žlutých pigmentů. Ty se dají zjednodušeně rozlišit vzorcem na olovnato-cínčitý pigment typu I  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$  a typu II  $\text{PbSnO}_3$ , který býval také hojně dopován křemíkem jako  $\text{PbSn}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$  [2]. Tyto barvy se objevují v dílech Evropských malířů od 13. století, první písemně doložené recepty na tyto barvy jsou pak součástí Boloňského rukopisu ze století patnáctého [3]. Oba tyto pigmenty mají vysoký index lomu a mají tedy dobré krycí vlastnosti, jsou alkalické povahy, ve vodě nerozpustné a velmi tepelně i chemicky stabilní [4]. Díky těmto vlastnostem našly využití nejen v malbě klasické, ale i v barvení skelných výrobků, keramiky a na tvorbu fresek [2].

Tyto cínčité žluti se vyráběly zejména smícháním oxidů příslušných kovů s přídavkem křemičitého písku jako tavidla a následnou kalcinací na teploty 600-900 °C. Křemičitý typ  $\text{PbSn}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$  je pak získáván buď přetavením  $\text{PbSnO}_3$  s nadbytkem  $\text{SiO}_2$ , nebo i přímou reakcí oxidů, tedy  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}_2$  a  $\text{SiO}_2$ . V tomto případě výroby může být stechiometrický poměr vstupujících oxidů proměnlivý podle požadovaného složení, teplota výpalu homogenizované směsi je asi 850 °C. Barva postupně světlá až na krémově bílou, při vyšším použití zdroje olova pak vzniká primárně žlutý pigment typu I [5]. Kromě křemíku se však k dopování používaly i jiné prvky, zejména antimon, ale také zinek [3]. Později od 18. století antimon vytlačil olovnato-cínčité žlutě jako takzvaná Neapolská žluť  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ . Ta se používala běžně až do dvacátého století, kdy se v důsledku toxicity olova začaly zkoumat alternativní možnosti příprav barevných pigmentů. Zároveň ale existoval i směsný pigment olovnato-antimonité žluti,

strukturně označované jako  $\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6,5}$  [6]. Bez zajímavosti také není, že tyto cíničité žlutě byly v dalších obdobích pozapomenuty a k opětovným výzkumům jejich příprav a aplikací se vědci vrátili až ve dvacátém století [6].

Při rekonstrukcích příprav těchto historických pigmentů a jejich následném porovnání byly pozorovány rozdíly v Ramanových spektrech i v jejich barevných vlastnostech. Předně cíničité žlutě typu I a II jsou světlejší, úroveň jejich jasu dosahuje k hodnotě 90, hodnoty  $a^*$  jsou kolem nuly, hodnoty  $b^*$  kolem 10. Vzorky s obsaženým Si jsou pak výrazně tmavší, hodnoty jasu na souřadnici  $L^*$  se pohybují kolem 65-75, barevné souřadnice  $a^*$  zůstávají nedaleko nuly, v červené oblasti, na ose  $b^*$  je však viditelný výrazný posun ke žluté v hodnotách 55 až 60. Vzorky obsahující antimon jsou nejsytější a přechází k tmavě žluté až oranžovo-okrové. To je patrné i ve výsledcích měření barevnosti (Tabulka 1), kde hodnoty  $L^*$  a  $b^*$  zůstávají podobné a hodnoty  $a^*$  se posouvají až ke 20, tedy k teplejšímu odstínu [6].

Tabulka 1: Hodnoty  $L^*$   $a^*$  a  $b^*$  [6]

pigment	$L^*$	$a^*$	$b^*$
$\text{Pb}_2\text{SnO}_4$	82,6	-0,4	27
$\text{PbSnO}_3$	93,7	-7,1	21,2
$\text{PbSn}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$	65,2	8,4	59,5
$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	66,7	15,1	45,3
$\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6,5}$	78,9	11,0	60,2

Obecně lze říci, že složení těchto žlutí bylo v historii značně proměnlivé na základě různých poměrů zúčastněných složek a zejména také na základě použitých nerostů, jejich čistotě a příměsích. Tyto na první pohled nepozorovatelné rozdíly však díky novým pozorovacím metodám, zejména Ramanově spektroskopii, otevírají nové možnosti v určování geografického i časového původu historických děl a stávají se tak i praktickým pomocníkem při rozeznávání falz slavných mistrů [4].

Mimo klasické malířství a tvorbu fresek nacházely pigmenty na bázi cínu využití také v užitém umění, hlavně sklářství a keramice. Korálky barevného skla obsahující cín byly nalezeny například v pohřebištích západoevropských kultur z 5.-7. století našeho letopočtu. Na území dnešní Francie, Belgie a Holandska se tehdy rozprostírala Francká říše pod vládou dynastie Merovejců. O tomto období je poměrně málo historických pramenů a informací, a právě proto se skupina vědců z Německého Darmstadtu rozhodla prozkoumat tyto historické

artefakty z různých nalezišť pomocí rentgenové fluorescenční analýzy, rentgenové difrakční analýzy a skenovací elektronové mikroskopie. Výsledky ukázaly, že bylo použito sodno-vápenaté sklo dopované různými barvicími pigmenty. K tvorbě žlutých korálek bylo použito  $\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  k barvení bílých korálek, a také ke zmatňování zelených pigmentů, kde se přidával k  $\text{CuO}$ . Měď byla využita i pro další barvy, v oxidačním čísle +I jako  $\text{Cu}_2\text{O}$  pro oranžovou barvu, jako elementární  $\text{Cu}^0$  pro hnědou barvu. V těchto případech se už  $\text{SnO}_2$  nepřidával, protože tyto pigmenty mají zmatňující efekt samy o sobě [7].

Tatáž skupina zkoumala i další skelné materiály nalezené v pohřebištích evropských kultur, například skla nalezená u Alemánců, kmenu západního Porýní, v období od 1. století před našim letopočtem do asi 12. století. Analýzy potvrdily, že i přes ne zrovna dobré vztahy s Římskou říší, hegemonem tohoto období, používali velmi podobné postupy a technologie při přípravě skla. To se vyrábělo z vápence, písku a sody společným tavením při vysokých teplotách. Zatímco písek a soda byly v Evropě běžně dostupné, soda, jejíž výroba byla zatím neznámá, se dovážela z přírodních depozitů v severní Africe. Tento výrobní postup byl dominantní až do desátého století našeho letopočtu, kdy uhličitan sodný a vápenatý nahradil potaš, tedy uhličitan draselný. Ten byl jednak v některých částech Evropy dostupnější, navíc díky svým vlastnostem umožnil přípravy nových typů skel [8]. Výsledky analýzy fázového složení na základě rentgenové fluorescenční spektroskopie barevných skel jednoho z nalezišť jsou uvedeny v tabulce 2.

*Tabulka 2: Fázové složení nalezených historických skel [8]*

Zastoupení složek v barevných sklech [%]				
	bílé	oranžové	hnědé	zelené
$\text{Na}_2\text{O}$	5,2	3,7	6,9	9,3
$\text{MgO}$	1,0	1,0	1,1	0,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,6	6,3	3,5	3,7
$\text{SiO}_2$	54,4	50,7	53,1	63,5
$\text{K}_2\text{O}$	1,0	0,7	1,2	1,1
$\text{CaO}$	9,4	8,3	9,1	8,3
$\text{Cu}_2\text{O}$	0,0	21,4	2,8	0,0
$\text{CuO}$	0,0	0,0	0,0	4,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,5	2,4	7,4	1,0
$\text{SnO}_2$	15,3	0,8	3,0	3,4
$\text{PbO}$	6,0	0,7	9,2	4,0

Z tabulky jsou zřejmé věci popsané výše, sklo obsahuje přirozené příměsi z použitých surovin, tedy  $\text{Na}_2\text{O}$  ze sody,  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$  z vápence, i kovové oxidy z písku. Kromě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lze nalézt i  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$  a ve stopovém množství i další. Koncentrace těchto složek napříč různými skly se pak výrazně nemění. Jiné složky byly pak přidány záměrně kvůli barevnosti skla,  $\text{SnO}_2$  pro bílou barvu a jako příměs některých dalších,  $\text{Cu}_2\text{O}$  pro oranžovou,  $\text{CuO}$  pro zelenou a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pro hnědou barvu. Nejasná zůstává role  $\text{PbO}$  v celé směsi. Jeho zastoupení se u různých skel výrazně liší, a to navzdory tomu, že nemá vliv na barevné vlastnosti těchto skel. Možným vysvětlením je, že se jedná o neúmyslnou přísadu, která se nacházela v některé z přidávaných složek. Druhou a zřejmě pravděpodobnější variantou je, že složky s obsahem  $\text{PbO}$  byly přidávány záměrně, a to s cílem snížit teplotu tání skelné směsi [8].

To potvrzuje i skupina vědců Tite a kol., kteří do jisté míry navázali na práci předchozích badatelů. Zabývali se vlastními analýzami nalezených skleněných předmětů raného středověku, a dále sledovali i postupy příprav a vliv fázového složení na vlastnosti těchto skel. Například jimi zkoumané žluté sklo obsahuje podle analýzy 30-50 %  $\text{PbO}$ , a právě proto je podle nich tomuto sklu vlastní nízká teplota tání. Naopak zelené sklo ze severu Itálie obsahující méně než 10 %  $\text{PbO}$  vykazovalo značně vyšší teplotu tání. Obecně lze tedy konstatovat, že vyšší obsah  $\text{PbO}$  oproti sklu snižuje teplotu tání [1].

Z tohoto hlediska je vhodné zmínit se o fázových přechodech a reakcích mezi zmíněnými oxidy při přípravě skla. Směs  $\text{PbO}$  a  $\text{SnO}$  při teplotě zhruba 700 °C reaguje za vzniku orthombického  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$  a při dalším zvýšení teploty nebo přidání  $\text{SiO}_2$  jako součásti skelné matrice přechází postupně na kubický  $\text{PbSnO}_3$ , respektive  $\text{PbSn}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$ . Právě ten je částečně zodpovědný za žlutou barvu výše popsaného skla. Při přimíchávání oxidů do skla a zahřívání dochází nejprve při teplotě asi 500 °C k reakci  $\text{PbO}$  s  $\text{SiO}_2$  na  $\text{PbSiO}_3$ . Při 600 °C se začíná tvořit  $\text{CaSnO}_3$  a kolem 700 °C se tvoří tavenina tohoto skla, ze které rekrystalizuje zpět  $\text{SnO}_2$  jako kasiterit. Teploty těchto fázových přechodů jsou závislé na složení reakční směsi, a právě těmto pokusům se rovněž věnovali zmínění vědci, když replikovali některé historické postupy přípravy skel. Naměřené hodnoty přechodů jsou v tabulce 3. Směs číslo 1 vychází z italského receptu z 15. století, kde je poměr  $\text{PbO}/\text{SnO}_2$  3/1, směs číslo 2 je modernější a má poměr 7/1 a směs 3 také 7/1, ale větší poměr  $\text{SiO}_2/\text{PbO}$  [1].

Tabulka 3: Teploty fázových přechodů v závislosti na složení směsi [1]

vzorek	složení		teplota vzniku fáze [°C]		
	PbO/SnO <sub>2</sub>	PbO/SiO <sub>2</sub>	Pb <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	PbSnO <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>
1	3/1	11/1	300	500	1040
2	7/1	7/1	550	600	860
3	7/1	2/1	450	550	750

Je patrné, že sklo obsahující více PbO se vyznačuje menší stabilitou kubické fáze PbSnO<sub>3</sub>, a to právě z důvodu vyššího zastoupení níže tajícího PbO [1]. Teplota tání PbO je 886 °C [9]. Když vzroste množství SiO<sub>2</sub> ve směsi z 15 na 35 %, dochází rovněž k výraznému poklesu teploty přechodu PbSnO<sub>3</sub> na SnO<sub>2</sub>. Příčinou může být vznik eutektické směsi PbO/SiO<sub>2</sub> 70/30, která má bod tání při 714 °C. Tím, že je ve směsi více SiO<sub>2</sub>, roste i potřeba PbO pro dosažení této eutektické směsi, tím je ho méně k dispozici pro tvorbu PbSnO<sub>3</sub> a směs taje dříve. Z taveniny pak rekrystalizuje SnO<sub>2</sub>. Takto vzniklý SnO<sub>2</sub> je pak velmi jemný oproti původnímu SnO<sub>2</sub> před reakcí.

Co se týče matných skel, ty obsahují mnohem méně PbO, obvykle je poměr PbO/SnO<sub>2</sub> menší než 1, a zároveň mají vyšší poměr SiO<sub>2</sub> oproti sklům čirým. Směs SnO<sub>2</sub> a PbSnO<sub>4</sub>, která primárně vzniká, je proto po přidání do skelné taveniny ihned přeměněna na SnO<sub>2</sub>, jehož drobné, vhodně rozdispergované krystalky způsobí zmatnění skla.

Podobná situace jako výše popsaná platí i pro smalty. U nich je třeba dosahovat co nejnižší teploty tání, SnO<sub>2</sub> je tedy opět využíván hojně v kombinaci s PbO. Pro dosažení žluté barvy se používá pouze směs těchto dvou, pro bílou nebo modrou se přidává SiO<sub>2</sub>. Takto se využívá rovněž pro glazury [1].

## 1.2 Současné pigmenty s obsahem cínu

### 1.2.1 TiO<sub>2</sub> pigmenty s přídavkem cínu

Do dnešních dní se přípravy barevných pigmentů značně vyvinuly od lokálních malovýrob z dostupných surovin do velkých průmyslových podniků zásobujících pigmenty celý svět. Dominantní postavení mezi ostatními pigmenty má titanová běloba TiO<sub>2</sub>. Tohoto pigmentu se celosvětově vyrobí asi 6,5 milionu tun ročně. Svůj podíl na tomto čísle má i česká společnost Precheza a.s. [10]. Jednou z hlavních deviz TiO<sub>2</sub> je vysoký index lomu tohoto pigmentu a s ním spojená vysoká kryvost. Z tohoto důvodu se TiO<sub>2</sub> nezářídka používá i jako bílý základ pro přídavek dalších barevných pigmentů [11].

V případě již diskutovaných žlutých pigmentů, jsou dnes dominantní pigmenty na bázi Pb, Cr, nebo Cd, které jsou univerzální a zároveň vysoce kryvé a syté. Užívání těchto těžkých kovů však způsobuje řadu problémů. Tyto prvky jsou totiž toxické pro živé organismy. V závislosti na koncentraci způsobují závažné disfunkce metabolismu živého organismu, v krajním případě až úmrtí intoxikovaného jedince [12]. To vedlo k hledání nových možností příprav ekologičtějších žlutých pigmentů s univerzálním využitím. V roce 2009 se týmu vědců ze Spojených států Amerických a Francie povedlo získat žlutý pigment, připravený z titanové běloby dopované cínem [11].

K vodnému roztoku  $\text{SnCl}_2$  byl přidán roztok butoxidu titaničitého v poměru 1:9 a po usušení na  $110\text{ }^\circ\text{C}$  byl takto získán žlutý pigment  $\text{TiO}_2$  dopovaný přídavkem Sn. Produkt byl jednofázový, s poměrem Sn:Ti 0,9:9,1, což znamená, že skutečně téměř veškerý cín zaplnil prostory v mřížce  $\text{TiO}_2$ . Tím došlo k mírnému zvětšení mřížkového parametru oproti čistému  $\text{TiO}_2$ , iontové poloměry  $\text{Sn}^{\text{II}}$  a  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  jsou totiž o něco větší. Při dalším zahřívání však pigment svou žlutou barvu ztrácel zpět na bílou. Pomocí diferenciální termické analýzy byl nalezen exotermní pík při teplotách  $230\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ . Tato teplota odpovídá přechodu  $\text{Sn}^{\text{II}}$  na  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ , a to je příčinou ztráty barvy. Jak se ukázalo, přítomnost  $\text{Sn}^{\text{II}}$  je ve vzorku, který by se dal popsat vzorcem  $\text{Ti}_{0,91}\text{Sn}^{\text{IV}}_{0,06}\text{Sn}^{\text{II}}_{0,03}\text{O}_{1,97}$ , naprosto zásadní. Elektronů cínu v oxidačním stavu +II totiž přesně zaplňují orbital 5s, čímž dojde ke zmenšení pásmové mezery a v tom důsledku k absorpci v oblasti viditelného záření v oblasti žluté barvy [11].

Více do hloubky tyto struktury prozkoumali vědci z univerzity v Provanse se svými kolegy z Univerzity v Kentu. Anatas, jednu z modifikací  $\text{TiO}_2$ , podrobili sérii měření v čistém stavu a zároveň po dopaci různých množství Sn do struktury [13]. Anatas, ačkoliv má o něco nižší hodnoty odrazivosti než rutil, využívá se díky své nižší tvrdosti a abrazivnosti pro mnoho aplikací častěji než rutil, který má sice lepší barevné vlastnosti, ale je vlivem svých vlastností náročnější na zpracování a některé aplikace [11]. Analýza výsledků byla provedena pomocí metod rentgenové absorpce a Mossbauerovy spektroskopie. Podle předchozích výzkumů dochází v anatasu při nižších teplotách a vyšších parciálních tlacích kyslíku k nárůstu vzniku Schotkyho poruch krystalové struktury [14]. Příčinou je zřejmě přirozeně kyslíkově deficitní struktura na povrchu. Naopak při vhodně provedené dopaci cizím iontem tento problém struktury opadá. Cín může figurovat ve dvou různých oxidačních stavech, jako +II a jako +IV.  $\text{Sn}^{2+}$  má samozřejmě řádově větší poloměr atomů,  $\text{Sn}^{4+}$  má rovněž o něco větší než  $\text{Ti}^{4+}$ , ale ne nějak zásadně. Limity v jeho možné zabudovatelnosti do struktury jsou kolem 10 %, při větším zastoupení už není cín ve struktuře přirozeně rozdispergován a vzniklý produkt je dvoufázový.

Výhodou využití cínu v tomto případě však byla jeho snadná detekovatelnost pomocí Mossbauerovy spektroskopie. Z tohoto důvodu se cín využívá i jako snadno určitelná sonda při sledování krystalických poruch [13].

Výzkum potvrdil výše popsané předpoklady,  $\text{Sn}^{4+}$  nahrazuje atomy titanu v jeho krystalové struktuře. Každá molekula  $\text{SnO}_2$  má kolem sebe dvě další natočené tak, že cín se koordinuje celkem s šesti molekulami kyslíku do tvaru deformovaného oktaedru. Vazby v celkové struktuře anatasu se mírně prodlužují vlivem navýšení iontových poloměrů.  $\text{Sn}^{2+}$  podle měření v krystalové struktuře jako takové přítomen není. Toto vnesení cizího iontu pak nemá vliv na hustotu Fermiho mezí ani šířku valenčního pásu [13].

Defekty a celková vnitřní struktura materiálu silně ovlivňují jeho vlastnosti a chování, například optické a elektrochemické. Dopované materiály tak mohou nabízet celou řadu unikátních vlastností, a právě proto je jim v dnešní době na poli anorganické chemie věnována velká pozornost. Vnášení cizích iontů do zavedených struktur však také není samozřejmé. Je například velký rozdíl, zda dopované ionty fungují jako substituenty, které nahrazují původní atomy v mřížce, nebo jestli se jedná o cizí atomy vmezeřené mezi krystalografickými jednotkami původní struktury. Může docházet také k segregaci vkládaného iontu ze struktury, a to v případě přílišného rozdílu ve velikosti částic, kdy se dopant do původní struktury zkrátka nevejde. Druhou příčinou segregace mohou být nepříznivé elektrostatické síly odpuzující tyto ionty. Z těchto důvodů je vhodné volit dopanty co nejpodobnější původním atomům, a to s ohledem na rozdíly ve velikostech iontů i v jejich chování. Pro pozorování těchto vlivů jsou velmi vhodné metody rentgenové absorpční spektroskopie [13].

Další důležitou vlastností, kterou je třeba zmínit, jsou fotokatalytické vlastnosti  $\text{TiO}_2$ . Fotokatalýza je proces, při kterém se světlo používá k vyvolání chemické reakce na povrchu materiálu, kterému se říká fotokatalyzátor. Klíčovou vlastností fotokatalyzátoru je schopnost absorbovat světlo. Přijetím energie fotonu je elektron excitován do vyšší energetické hladiny a na jeho původním místě vzniká místo, kde elektron chybí, takzvaná díra. Právě vznik excitovaných elektronů a děr je pro fotokatalýzu stěžejní, ty totiž mohou interagovat s dalšími molekulami v systému. Konkrétně excitované elektrony mohou reagovat s molekulami, které mají vysokou afinitu k elektronům, a mohou je redukovat nebo reagovat s jejich kladnými částicemi. Naopak excitované díry mohou reagovat s molekulami, které mají tendenci k odstraňování elektronů, a mohou oxidovat nebo reagovat s jejich elektrony. Přenos elektronů mezi molekulami může iniciovat různé chemické reakce, jako je například oxidace organických látek, rozklad škodlivých látek, nebo dokonce tvorba vodíku z vody. Tento proces je základem

mnoha aplikací fotokatalýzy v oblastech jako je čištění životního prostředí, výroba energie a katalýza chemických reakcí [15].

Při průmyslovém využívání se dá účinnost hodnotit několika veličinami. Například stabilitou excitovaného katalyzátoru, efektivitou fotokatalytického procesu, selektivitou procesu a také rozpětím vlnových délek záření, které dokáže materiál excitovat. Vlastnosti materiálů v tomto směru se dají dále zlepšovat, jednou z možností je úprava velikosti částic. Čím menší částice jsou, tím větší je jejich měrný povrch, a tím i rostou fotokatalytické schopnosti. Další možností je dopování jinou sloučeninou. Používají se vzácné kovy jako třeba platina, která má katalytické vlastnosti sama o sobě, používají se však i běžné kovy nebo dokonce organické látky a povlaky [15].

K dopování  $\text{TiO}_2$  byl testován i cín, a to týmem čínských vědců z Lanzhou [16]. Ti nejprve provedli rozprášení  $\text{TiO}_2$  na drobné kousíčky skla. Následovalo dopování cínem při různých podmínkách a následná analýza pomocí rentgenové spektroskopie a rentgenové difrakce. Vzniklá transparentní vrstva  $\text{TiO}_2$  s Sn obsahovala podle analýzy cín v oxidačním stavu +IV, došlo tedy k jeho oxidaci. Cín navíc substituoval Ti v jeho krystalové mřížce, došlo tedy ke vzniku sloučeniny označitelne jako  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ . Z měření transmitance, neboli poměru světla prošlého vzorkem ku světlu přicházejícímu ke vzorku, vyšlo najevo, že cínem dopovaný  $\text{TiO}_2$  má nižší transmitanci než čistý  $\text{TiO}_2$ , a tedy více světla pohlcuje. Tato zvýšená absorpční schopnost je způsobena zmenšením zakázaného pásu z 3,34 eV na 3,25 eV právě vlivem inkorporovaného cínu. V důsledku toho se rozšiřuje rozmezí vlnových délek, které dokáže excitovat elektrony v struktuře. K fotodegradáčnímu pokusu byl zvolen Rhodamin B, běžné průmyslové barvivo organické struktury. U něj dochází v důsledku fotokatalýzy buď k deethylaci dusíků, nebo ke štěpení aromatických jader. Tyto reakce jsou vzájemně konkurenční. Po ozařování 160 minut bylo u  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  degradováno 80 % Rhodaminu B, zatímco u čistého  $\text{TiO}_2$  68 %. Vyšší efektivita cínem dopovaného anatasu je tedy patrná i při konkrétních fotokatalytických aplikacích, testy s vyšším množstvím inkorporovaného cínu však již nepřinášely znatelný rozdíl. Lze se tedy domnívat, že existuje určité limitní nebo optimální množství dopantu a jeho přídavky už zvýšení požadovaného fotokatalytického efektu nenabídnou. [16].

Oxid titaničitý se z výše popsaných důvodů využívá také při výrobě vrstev solárních panelů. Jeho efektivita je však poněkud limitována, a proto se začaly zkoušet i jiné materiály jako oxid cíničitý. Ten má lepší vodivost, lepší vlastnosti v oblasti záření blízké infračervené oblasti a, jak již bylo zmíněno výše, také užší zakázaný pás zvyšující šanci na excitaci při



osvícení slunečním zářením [17]. K dalšímu zlepšení vlastností došlo při zapojení MgO, který zvyšuje účinnost využití slunečního záření a zároveň pomáhá snižovat rekombinaci vzniklých elektronů a děr. V praxi se k výrobě nejčastěji využívá metoda spin-coating, kdy se na povrch na předchozí vrstvu nanáší vrstva SnO<sub>2</sub> a na ni vrstva MgO. Touto předchozí vrstvou bývá v moderní fotovoltaice často perovskit, sktruktura důležitá pro svou vysokou absorpční schopnost, díky níž tato struktura dobře pohlcuje sluneční záření a zároveň tak generuje volné elektrony a díry. Pomocí této metody je vzniklá vrstva homogenní a o přesně definované šířce. Kombinace těchto dvou vrstev nejen že zvyšuje transmitanci, která je důležitá, protože se tato dvojrstva nachází mezi přístupem slunečního záření a cílovým perovskitem, ale tato vrstva také mění hodnotu reflektance tak, že tento povrch absorbuje více záření dovnitř. Při dlouhodobém testování měl také solární článek s ochranou kompozitní vrstvou MgO a SnO<sub>2</sub> větší životnost, konkrétně po 107 dnech měření měl článek s vrstvou MgO a SnO<sub>2</sub> 68% účinnost, zatímco článek bez této vrstvy jen 53% účinnost. U celkově získané energie z 1 m<sup>2</sup> panelu došlo k nárůstu přibližně o 20 % oproti panelu bez MgO vrstvy. Podobné výsledky výzkumů jsou velmi slibné a nabízejí nejen technologický pokrok koncovým uživatelům v podobě nových zařízení, ale dostatečně účinné a zároveň dostupné materiály schopné získávat energii elektromagnetického záření představují ekologickou budoucnost v podobě razantního snížení potřeby baterií pro různá zařízení [18].

### 1.2.2 Růžové pigmenty na bázi Sn

Barevné pigmenty využívající cín však nemusí zdaleka být jenom žluté barvy. Tak například růžovo-fialový pigment Cr-SnO<sub>2</sub> se historicky hojně využíval v malířství, keramice i výroba skla. Popularitu získal zejména díky své vysoké chemické stabilitě, díky které je pigment velmi odolný proti vyblednutí vlivem povětrnostních podmínek, slunečního záření a podobně. Zároveň je jejich výhodou velká přilnavost k nejrůznějším materiálům, což z nich činí pigmenty velmi univerzální. Potíž je však v jejich výrobě. Ta nejen že vyžaduje vysoké kalcinační teploty a je tak energeticky velmi náročná, ale zároveň se při ní pracuje s prekurzory obsahujícími chrom v oxidačním čísle +VI, který je považován za karcinogenní [19].

Původní způsob výroby probíhal klasickou keramickou metodou, založenou na prostém smíchání reakčních komponent a výpalu na teploty 1200–1500 °C. V těchto výrobních postupech je totiž řídicím mechanismem rychlost difuze přes vrstvu vznikajícího produktu. Rychlost difuze závisí na teplotě, tloušťce difuzní vrstvy a množství defektů a nečistot ve struktuře. Z tohoto hlediska je tedy nutné co nejvíce zvyšovat teplotu, na druhou stranu vlivem

vysoké teploty může docházet k rozkladu některých reakčních komponent a následným odchylkám od stechiometricky požadovaného produktu, navíc se ani nejedná o způsob příliš hospodárný. Ke snížení teploty a času se často používají aditiva, která difuzi urychlují. Tato aditiva se však často sestávají z těžkých kovů, které jsou pro přírodu rovněž těžko odbouratelné a představují tak riziko. Alternativní možnosti dopování testovali španělská vědci při syntéze pigmentu  $\text{CaSnSiO}_5$  [20]. Jejich cílem bylo za pomoci aditiva upravit strukturu vznikající fáze tak, aby nekladla dalšímu prostupu reagentů odpor.

Struktura  $\text{CaSnSiO}_5$  je tvořena z oktaedrů  $\text{SnO}_6$  a tetraedrů  $\text{SiO}_4$ , je nazývána cínový sfén a představuje základní stavební jednotku hostitelské struktury, která je následně dopována chromem jakožto chromoforem tohoto barevného pigmentu. Proto první část výzkumu směřovala k zjištění, jaký obsah chromového dopantu je pro strukturu nejvhodnější. Chrom byl vkládán do reakční směsi na úkor cínu v množství až 64 %, nicméně nejnižší množství, které činilo 4 %, se ukázalo na základě XRD analýzy jako nejvhodnější. Do reakční směsi na přípravu  $\text{CaCr}_{0,04}\text{Sn}_{0,97}\text{SiO}_5$  pak byly přidávány mineralizátory  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a směs  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Následně byla provedena XRD analýza produktu a měření hodnot  $L^*$ ,  $a^*$  a  $b^*$ . Vzorky byly dále porovnány s průmyslově dostupným a používaným vzorkem jakožto referentem. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4. Výsledky při zkoušení různých teplot výpalu ukázaly, že barevné hodnoty vzorku připravovaného bez mineralizátoru, nebo jen s  $\text{H}_3\text{BO}_3$  po výpalu na  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  jsou podobné hodnotám, které vzorky s jinými mineralizátory nabízí již při teplotě výpalu  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Zároveň je z výsledků zřejmé, že vzorek připravený v přítomnosti  $\text{LiBO}_2$  se nejvíce blíží průmyslově používanému pigmentu a jeho přítomnost při přípravě se tedy jeví jako nejvhodnější pro další aplikace a slibuje úsporu energie oproti přípravě tohoto pigmentu bez mineralizátorů [20].

Tabulka 4: Hodnoty  $L^*$ ,  $a^*$  a  $b^*$  pigmentu  $\text{CaCr}_{0,04}\text{Sn}_{0,97}\text{SiO}_5$  po výpalu na  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  při použití různých mineralizátorů [20]

	mineralizátor					referenční vzorek
	žádný	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{LiBO}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	
$L^*$	53,0	37,0	45,2	51,1	50,5	44,0
$a^*$	3,0	15,0	27,4	22,2	25,0	28,0
$b^*$	5,0	4,0	2,2	1,7	5,0	10,0

Další snahy této skupiny vědců směřovaly k navržení nových alternativních metod přípravy pigmentů a jejich porovnání s původními pigmenty připravenými tradiční metodou s potenciálem tyto tradiční postupy přípravy  $\text{Cr-SnO}_2$  nahradit [19].

SnO<sub>2</sub> neboli kasiterit tvoří základní hostitelskou mřížku podobně jako u výše probíraného TiO<sub>2</sub>, kdy atom cínu interaguje celkem se šesti molekulami kyslíku a tvoří tak oktaedr. Chrom, který funguje v tomto případě jako chromofor, vstupuje do této mřížky, a právě tím vzniká růžová barva. Není však jasné, zda je chrom přímo v mřížce jako substituent atomů cínu, nebo zda jsou jeho ionty rozdispergovány v meziatomových prostorech. Problém je to zjistit také proto, že množství chromu v pigmentu je poměrně malé, opět však ne přesně známé. I to se rozhodli zmínění vědci objasnit [19].

Nejprve byla připravena tradiční keramickou metodou série pigmentů o koncentracích chromu 0,01–0,2 v SnO<sub>2</sub>. Pigmentové prekurzory byly následně vypalovány na 800 až 1400 °C. Druhou testovanou metodou pak byla reakce v roztoku acetylacetonátu chromitého s roztokem propoxidu cíničitého v propan-2-olu. Reakce probíhala po dobu čtyř hodin při 70 °C v refluxu a po následném odpaření rozpouštědel byl již získán amorfnní produkt, který byl pak dále vypalován na různé teploty po dobu šesti hodin v elektrické peci s rychlostí náběhu 10 °C/min [19].

Na základě XRD analýzy bylo zjištěno, že hlavní součástí vzorků je nepřekvapivě SnO<sub>2</sub>, někdy doplněný také o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Oxidová fáze byla přítomna zejména ve vzorcích s vyšším množstvím přidaného chromového prekurzoru. Vliv na fázové složení má také teplota, i u vzorků s vyšším teoretickým obsahem chromu je možné dosáhnout jednofázového produktu, je k tomu však zapotřebí vyšší teplota výpalu pigmentu. Barvy získaných pigmentů byly skutečně růžové a s rostoucí teplotou výpalu postupně tmavly do fialové. Při teoretické koncentraci chromu vyšší než 2 % se začíná objevovat šedo-zelený povlak pokrývající povrch vzorku. Tento povlak je tvořen právě volným Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jež má jako čistý sytý zelenou barvu. Je tedy zřejmé, že používání vyšších koncentrací chromového prekurzoru při přípravě pigmentu nemá smysl, neboť koncentrace vyšší než cca 2 % nejsou již hostitelskou mřížkou přijaty. Vzorky s nižší koncentrací Cr pak naopak vykazovaly nižší hodnoty barevnosti, a proto byl vzorek o teoretickém složení Sn<sub>0,985</sub>Cr<sub>0,02</sub>O<sub>2</sub> vybrán jako nejlepší [19].

Proto při testování druhé laboratorní metody bylo rovněž vybráno právě toto cílové složení. Při DTA analýze vzorku se objevily dva exotermní píky. První se objevuje mezi teplotami 200 a 400 °C. Je spojen s hmotnostním úbytkem ve výši asi 15 % a odpovídá rozkladu organických fází prekurzorů. Druhý pík při teplotě 750 °C je pak způsoben krystalizací kasiteritu. Výsledky měření barevných charakteristik obou vzorků jsou v tabulce 5. Z ní vyplývá, že vzorek připravený mokrou metodou a vypálený na 800 °C má velmi podobné vlastnosti jako vzorek připravený keramickou metodou a vypálený na teplotu 1400 °C.

Při přípravě pigmentu s velmi podobnými barevnými vlastnostmi se tak touto metodou podařilo ušetřit 600 °C [19].

Tabulka 5: Porovnání barevných vlastností různých metod přípravy a výpalu Cr SnO<sub>2</sub> [19]

T [°C]	keramická metoda			mokrý metoda		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
800	79,8	2,2	7,3	61,1	16,0	-12,5
1000	83,7	3,7	2,7	78,3	6,7	2,0
1200	82,1	4,6	1,2	83,6	3,9	4,5
1400	63,3	15,3	-12,1	50,8	15,9	-12,7

Barevné rozdíly mezi jednotlivými výpaly by neměly být způsobeny množstvím přítomného chromu, protože jeho množství je ve všech případech stejné, rozdíly však mohou být v jeho oxidačním čísle. K zjištění oxidačních čísel byla použita metoda měření spinové rezonance. Ta ukázala, že ve všech vzorcích najdeme chrom v oxidačním čísle +VI a chrom v oxidačním čísle +III, u kterého se navíc prokázalo, že v krystalické mřížce kasiteritu nahrazuje cín. Chrom v oxidačním čísle +IV detekován nebyl, nicméně autoři se domnívají, že i tak je přítomen, pouze v tak malých množstvích, která se nepovedlo detekovat. Autoři soudí, že právě chrom v těchto nižších oxidačních stavech jako Cr<sup>3+</sup> a Cr<sup>6+</sup> je primárně zodpovědný za fialovou barvu Cr-SnO<sub>2</sub> pigmentu [19].

### 1.3 Pigmenty na bázi složitějších struktur s cínem

Výše popsané struktury popisují moderní pigmenty obsahující cín na bázi oxidů kovů dopovaných určitým chromoforem. Ať už zde cín vystupoval jako dopant cizí krystalické mřížky jako v případě Sn-TiO<sub>2</sub> popisovaného v kapitole 1.2.1, nebo naopak on představoval hostitelskou mřížku pro cizí iont, jako v případě Cr-SnO<sub>2</sub> v kapitole 1.2.2, vždy se jednalo o totožnou morfologickou strukturu, totiž oxid kovu krystalizující ve tvaru čtverečné soustavy, kdy je centrální atom kovu obklopen celkem šesti atomy kyslíku. Sloučeniny s cínem však nabývají i mnohem složitějších struktur, které pak představují další zajímavé možnosti i pro výrobu barevných pigmentů.

#### 1.3.1 Pyrochlorové sloučeniny

Za zmínku jistě stojí struktury pyrochlorové, právě díky široké škále různých barev, které mohou nabývat. Základní vzorec se dá zapsat jako A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, kde iont A vystupuje v oxidačním stavu +III a M jako +IV, druhou možností je také uspořádání, kdy A je jako +II a M jako +V

[21]. Kationt A je v tomto případě středem symetrie struktury a vychází z něj dvě krátké rovinné vazby v úhlu 180 °. V případě sloučenin s cínem, kdy by cín figuroval jako Sn<sup>2+</sup> se pak nabízí otázka, kam se uloží volný elektronový pár cínu. Hlubší zkoumání těchto struktur pak jednoznačně prokázalo, že dochází k silným odchylkám od teoretické struktury [22]. Testovací analýzy, jako například Mossbauerova spektroskopie, totiž odhalily přítomnost Sn<sup>2+</sup> i Sn<sup>4+</sup> v pyrochlorových strukturách syntetizovaných z SnO. Cín se částečně oxiduje na úkor druhého přítomného kovu, který se tím redukuje z oxidačního stavu +V na nižší. Sn<sup>4+</sup> pak může nahrazovat pětimocný kov v jeho pozicích. I to může mít vliv na výslednou barevnost produktu, například v pyrochloru s niobem dochází k redukci niobu na oxidační stav +IV a pigment získává žlutou barvu. Příčinou je, že v důsledku nahrazení kationtů +V kationty +IV, které jsou řádově větší, dojde ke změně mřížkových parametrů struktury a tím pádem pohlcování určité části viditelného světla [22]. V některých případech byla také pozorována disproportionace Sn<sup>2+</sup> na Sn<sup>4+</sup> a kovový cín Sn<sup>0</sup>. Ten není ve struktuře při analýze rentgenovým zářením vždy patrný, odhaluje ho však elektronová mikroskopie jako drobné kovově lesklé segmenty v pigmentu [21]. Zmenšení pásových mezer vlivem změny složení je evidentní, a proto většina sloučenin o složení, které by šlo popsat obecným vzorcem Sn<sup>2+</sup><sub>2-x</sub>M<sup>5+</sup><sub>2-y</sub>Sn<sup>4+</sup><sub>y</sub>O<sub>7-x-y/2</sub>, získává barvy do žluta, oranžova až hněda, pouze pyrochlor s tantalem zůstává bílý. Kromě změn barvy má šířka pásových mezer vliv i na velikost dielektrické konstanty. I díky tomu je zde předpoklad využití Sn<sup>2+</sup> sloučenin jakožto přírodně méně závadných alternativ Pb<sup>2+</sup> pro různé optické aplikace [21].

### 1.3.2 Spinelové sloučeniny

Spinely jsou širokou skupinou směsných oxidů. Jsou odvozeny od minerálu spinelu, který má strukturní vzorec MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Hořčík je v této struktuře jako Mg<sup>2+</sup> a hliník jako Al<sup>3+</sup>. Kationty spinelu však mohou zaujímat i jiné oxidační stavy, +II a +IV jako u Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, +I a +VI jako Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, +I a +III jako Li<sub>0,5</sub>Al<sub>2,5</sub>O<sub>4</sub>, popřípadě mohou být i tři, jako v případě LiAlTiO<sub>4</sub>, kde jsou kationty +I, +III a +IV, nebo LiNiVO<sub>4</sub>, kde jsou kationty +I, +II a +V. Samotný spinel má kubickou strukturu s délkou hrany a 8,08 Å. Jednu opakující se strukturní jednotku pak tvoří z celkem osmi takových krychlí jako Mg<sub>8</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>32</sub>. Takováto výsledná struktura je poměrně složitá. Vezmeme-li MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> jako obecnou strukturu AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pak lze říci, že kationty A zaplňují tetraedrické pozice, zatímco kationty B oktaedrické. Atomy kyslíku leží v rozích vytyčených krychlí a dále ve středech stěn, zatímco oktaedrické pozice uprostřed spojnic mezi nimi a také uprostřed těla každé krychle. Zaplněné a nezaplněné oktaedrické pozice se pravidelně střídají. Tetraedrické pozice jsou uvnitř krychle tak, aby všechny vzdálenosti od A

ke kyslíkům byly stejně dlouhé, ale také aby všechny vzdálenosti od oktaedrických pozic byly stejné. V důsledku repulze a odpuzování stejných nábojů má však tetraedrická pozice vždy nejbližší oktaedrické pozice nezaplněny. Kromě těchto běžných spinelů existují ještě inverzní, ve kterých jsou atomy A v oktaedrických pozicích a atomy B jsou částečně rozptýleny v oktaedrických i tetraedrických pozicích. V některých případech může být také kyslík ve struktuře nahrazován sírou [23].

Spinelová struktura je tedy poměrně komplikovaná a poskytuje možnosti pro asi tisíc známých sloučenin. Díky tomu spinely nabízejí poměrně široké spektrum vlastností, kterými mohou disponovat. Mohou být ferromagnetické, mají velkou elektrickou vodivost, využívají se také pro optická zařízení [24]. Zároveň jsou také mechanicky a chemicky stabilní a mají vysoký bod tání, díky čemuž se využívají například pro aplikace do prostředí s vysokou teplotou [25]. Při syntéze nových spinelů z čistých oxidů je často potřeba dosáhnout vysoké teploty, například až asi 1800 °C, nebo lze použít mineralizátory, jako je kyselina boritá pro snížení této teploty na přibližně 1300 °C. Variantou je také příprava spinelů z roztoků, nejčastěji dusičnanů, v takové případě pak stačí vysušení od vody z roztoku a následný výpal na zhruba 1000 °C [25].

Díky výše popsaným vlastnostem se mohou i spinely dobře využívat jako barevné pigmenty. Příkladem může být žlutý pigment  $\text{Sr}_2\text{M}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$ , kde M představuje cín nebo zirkonium [26]. Syntéza probíhala v pevné fázi. Vstupní reagenty  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  a  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  byly smíchány v patřičném poměru a rozetřeny v achátové misce. Následoval výpal na 1300 °C po dobu šesti hodin. Vzniklý produkt byl jednofázový, s orthombickou strukturou s drobnými posuny difrakčních píků, což signalizuje, že vstupem Tb do struktury se mřížka poněkud zvětšila. Barevné odstíny byly značně proměnlivé vlivem rozdílů v šířce pásových mezer od 4,46 do 2,23 eV v případě cínu a 3,57 až 2,39 eV v případě zirkonia. Nedopované struktury jsou bílé, s obsahem terbia klesá hodnota jasu  $L^*$  a roste souřadnice  $b^*$ . Slibné jsou také velmi vysoké hodnoty odrazivosti, hlavně v NIR oblasti, které se napříč všemi vzorky pohybují přes 90 %. Tento pigment lze využít například při specializovaných vysoce odrazivých pigmentech, ale díky univerzálnosti spinelů i pro prosté barvení například plastů a může tak nahradit dnes používaná toxická barviva. [26]

### 1.3.3 Perovskitové sloučeniny

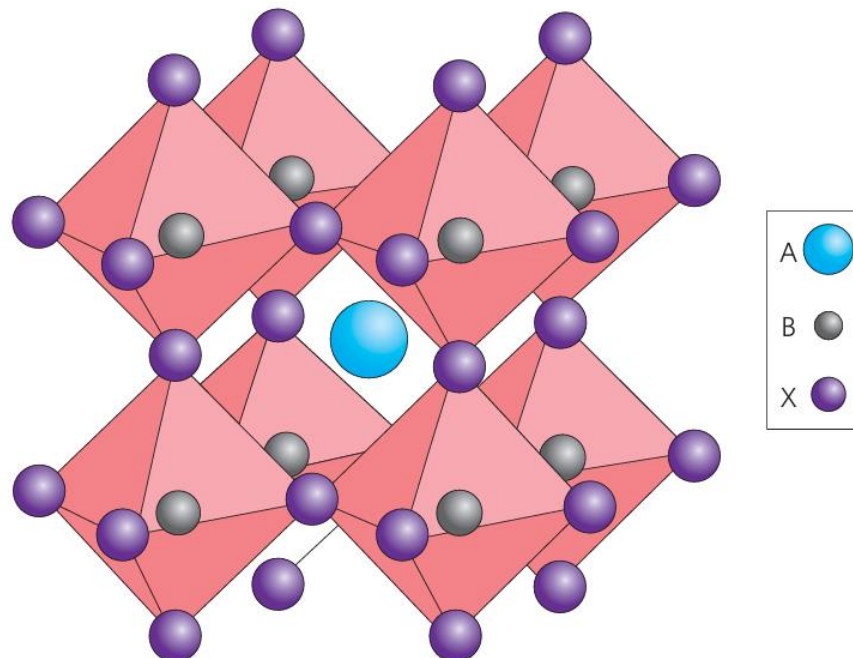
Perovskitová struktura je v oblasti výzkumu anorganických barevných pigmentů velmi oblíbená, spojuje totiž řadu velmi zajímavých vlastností. Díky své velké absorpční a zároveň specifické šířce valenčních a vodivostních pásů jsou velmi vhodné pro aplikace ve fotovoltaice. Některé perovskitové materiály vykazují ferroelektrické vlastnosti, což znamená, že mají schopnost udržovat trvalý elektrický dipól [27]. Mají také zajímavé optické vlastnosti, které je předurčují k využití například při fotokatalýze. V neposlední řadě jsou to pigmenty velmi stabilní, nepodléhající degradaci vlivem slunečního záření ani jiných výkyvů počasí. Zajímavá je rovněž jejich struktura poskytující mnoho možností pro substituční reakce a tím pádem příležitosti připravovat specifické materiály na míru [28].

Z těchto důvodů a také pro svoji všestrannost a univerzálnost jsou perovskitové pigmenty velmi žádané pro nejrůznější aplikace nejen jako klasické pigmentové materiály, ale i jako supravodiče při nízkých teplotách, lasery, optické senzory nebo moderní katalytické postupy čištění vody [28]. Jelikož se jedná o široké spektrum sloučenin, je na tomto poli stále dost k objevování.

Perovskitem je nazývána struktura o sumárním vzorci  $ABX_3$ , kde A a B jsou kationty a X aniont. Má jednoduchou kubickou mřížku, ve které se nachází atom A v centru pomyslné krychle, atomy B v rožích a atomy X v středcích hran krychle. Kolem středového atomu A je tedy celkem osm atomů B a dvanáct atomů aniontu X, nejčastěji kyslíků. Vzdálenosti B—X jsou pak rovny polovině délky hrany krychle ( $a/2$ ), vzdálenosti A—X jsou polovinou délky úhlopříčky strany krychle, tedy  $a/\sqrt{2}$ . Aniont X má ve svém nejbližším okolí dva atomy B, právě ve vzdálenosti  $a/2$ , a čtyři atomy A ve vzdálenosti  $a/\sqrt{2}$ . Koordinační číslo X proto lze stanovit jako 2, které počítá pouze dva nejbližší B kationty; 6, které zohledňuje všechny nejbližší kationty, nebo dokonce 14, které kromě šesti kationtů započítává i osm dalších blízkých aniontů X. Zajímavé je také porovnání se strukturou halitu, tedy soli kamenné. U ní se nacházejí atomy chloru a sodíku na přeskáčku za sebou v jednoduché krychlové struktuře. Rozdíl je, že u NaCl jsou všechny oktaedrové pozice plně zaplněny, zatímco u perovskitu jsou z těchto pozic zaplněny jen rohy krychle. Naopak pokud je nahlíženo na B jako na centrální atom, jsou v jeho okolí plně zaplněny oktaedrové pozice v pravidelné struktuře  $BX_6$ . Tento šestikoordinovaný kationt B je mnohem menší, než dvanáctikoordinovaný centrální atom A [23].

Perovskity jsou vlastně směsné oxidy, které se liší obsaženými kovy ve struktuře. Jsou jich stovky. Dva kationty ve struktuře mohou nabývat různých oxidačních čísel tak, aby stále

vyšly s třemi  $O^{2-}$ . Možnosti kombinací jsou +I a +V jako v případě  $\text{KNbO}_3$ , +II a +IV jako u  $\text{CaTiO}_3$  a +III +III jako v případě  $\text{LaGaO}_3$  [23].



Obrázek 1: Struktura perovskitu  $\text{ABX}_3$  s růžově vyznačenými oktaedry [27]

Výše popsaná struktura je do určité míry teoretická a u reálných sloučenin dochází často k odchylkám od této teoretické struktury. Jednou z příčin odchylek může být velikost atomů, která nemusí být kompatibilní s perovskitovou strukturou. Za tímto účelem se u iontů vypočítává takzvaný toleranční faktor  $t$  (rovnice 1) [23].

$$t = \frac{\sqrt{2}r_{A-O}}{2r_{B-O}} \quad (1)$$

Při započtení určité pružnosti struktury, by se měl toleranční faktor  $t$  pohybovat v hodnotách mezi 0,9 a 1,0. Je-li toleranční faktor větší než 1,0 pouze o pár setin, struktura si zachovává svou vnitřní strukturu jen s mírnými odchylkami. Při větších odchylkách je pak iont příliš malý pro udržení oktaedrické konfigurace a přechází v tetraedrickou, čímž se celá struktura rozpadá. Příkladem může být  $\text{BaSiO}_3$ . Když je  $t$  naopak menší než 0,9 začíná se struktura bortit kvůli příliš malému kationtu A, příkladem je  $\text{FeTiO}_3$  [23].



Některé perovskity zaujímají při běžné teplotě také tetragonální uspořádání. U  $\text{BaTiO}_3$  dochází kvůli malé velikosti kationtu  $\text{Ti}^{4+}$  k navýšení délky vazby  $\text{Ti—O}$  a tím i celé strany  $c$  o asi 6 % oproti stranám  $a$  a  $b$ .  $\text{Ti}^{4+}$  pak ztrácí svoji šestikoordinační schopnost a koordinuje se dále jen s pěti atomy kyslíku. V důsledku toho má vzniklá struktura poněkud oddělená centra s pozitivním a negativním nábojem. Tento vysoký dipól moment má za následek ferromagnetismus celé struktury, což je velice zajímavá a pro oxid kovu ne zrovna obvyklá vlastnost. To určuje využití této struktury pro mnohé aplikace [23].

Cínčitany jako  $\text{CaSnO}_3$  nebo  $\text{BaSnO}_3$  jsou také vychýlené od standartní struktury perovskitu. Vazba  $\text{Sn—O—Sn}$  má zde úhel 146–148 °, u  $\text{CdSnO}_3$  dokonce 142–145 °, což už je rozdíl oproti 180 ° v teoretické struktuře. V důsledku této snížené symetrie vykazují jednotky cínčitanů vyšší komplexotvornost. Toto zdeformování struktury vede k rekombinaci některých orbitalů a jejich interakcí, v důsledku čehož dochází k navýšení šířky zakázaného pásu a naopak zúžení vodivostního pásu oproti jiným perovskitům. Jiná situace je u  $\text{CdSnO}_3$ , kde dochází k nárůstu indukčního efektu právě kvůli přítomnosti kadmia. Výsledkem je zúžení zakázaného pásu a rozšíření pásu vodivostního. To samozřejmě ovlivňuje elektromagnetické, vodivostní i optické vlastnosti připravených pigmentů [29].

Jak je vidět, skupina perovskitů je skutečně rozmanitá a každá drobná odlišnost ve složení nebo i způsobu přípravy může mít fatální vliv na vlastnosti připravené struktury. I z toho důvodu je vhodné věnovat pozornost možným metodám přípravy a podle požadovaného produktu zvolit nejvhodnější variantu.

Klasickou a nejjednodušší metodou přípravy je prosté smíchání oxidů kovů, ze kterých má být perovskit připraven. Pro co nejlepší zreagování reakční směsi je důležité směs oxidů nejprve co nejlépe zhomogenizovat. Za tímto účelem se využívá například kulový mlýn naplněný kuličkami  $\text{ZrO}_2$ . Tato homogenizace se provádí buď za sucha, nebo v kapalném prostředí, např. ethanolu. Vlastní chemická reakce pak probíhá za vysoké teploty. Získaný produkt se pak vyznačuje poměrně širokou distribucí velikostí částic a malým měrným povrchem. Takto připravené materiály se využívají například v keramice či jiných odvětvích, ve kterých jsou požadovány dobré mechanické vlastnosti složek. Za předpokladu, že by materiál měl být využit například pro katalýzu reakcí, nebudou tyto vlastnosti příliš vhodné. Pro katalýzu je totiž klíčová právě velikost částic umožňující povrchovou reakci katalyzátoru se substrátem. Proto se zde s výhodou využívá dusičnanů daných kovů raději než oxidů a celá reakce probíhá za přítomnosti komplexotvorného organického rozpouštědla, které se využívá ke koordinaci a dispergaci iontů kovu. Díky tomuto postupu jsou získány mnohem menší

částice kovových prekurzorů, což výrazně snižuje dobu potřebnou k výpalu, rámcově na hodnoty vyšších stovek °C. V praxi se používá například kyselina citrónová. Povrch získaného perovskitu je pak mnohem větší a vhodnější pro některé aplikace. Tento postup má ale i určité nedostatky. Jednak dochází při výpalu k uvolňování zbytků organické fáze ve formě NO<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>, na což je potřeba myslet v prováděné technologii a vznikající plyny zachycovat. V důsledku uvolňování CO<sub>2</sub> do reakční směsi může také docházet k tvorbě uhličitánů, které mohou ovlivnit průběh reakce nebo působit jako nečistota v získaném produktu. V obou případech je žádoucí postupovat tak, aby těchto uhličitánů vznikalo co nejméně [30].

Není-li však tato velikost částic stále dostačující, je možné připravovat perovskitové sloučeniny speciálními metodami. Jednou z těchto metod je syntéza na povrchu porézního materiálu, například silika gelu. K tomu se využívají prekurzory ve formě solí, které se rozpustí v roztoku a rovnoměrně nanasou na povrchu nosiče. Povrch nosiče by neměl reagovat s prekurzorem ani vstupovat do připravovaného perovskitu. Poté se mícháním odstraňuje voda z roztoku a kovové ionty jsou tak deponovány na povrch. V dalším kroku někdy dochází k chelataci působením organických rozpouštědel. Tento krok zvyšuje homogenitu dispergace a tedy i výtěžek, opět však představuje zátěž pro technologii, neboť následuje výpal na 700 °C, což je teplota, při které se organická fáze rozkládá. Jinou možností přípravy perovskitových nanočástic je využití vysokoenergetického mlýnu s mlecími tělisky, která dodají potřebnou energii pro reakci bez nutnosti zahřívání. Takto připravené nanočástice mají zpravidla kompaktní tvar a tedy malý vnitřní povrch pro některé aplikace. Proto existují i speciální postupy, kterými lze získat vysoce pórovité perovskitové nanočástice. Nejčastěji se používá metoda, kdy se perovskit připraví z roztoku na speciální matrici s pórovitým povrchem. Následuje opět vysušení a výpal. Takto „odlité“ částice mají podle své formy přesný tvary i velikost pórů [30].

Výše zmíněné možnosti přípravy perovskitových pigmentů představují pouze běžně používané metody, neboť inovativní způsoby příprav jsou neustálým předmětem výzkumu, stejně jako perovskity o zcela nových složeních, či vlastnostech. Například díky dielektrickým vlastnostem mají slibnou budoucnost jako tepelně stabilní kondenzátory, nebo jako anody lithiových baterií. Cíničitaný dopované prvky vzácných zemin pak vykazují slibné luminiscenční vlastnosti [31].

Cíničitaný kovů alkalických zemin mají jednu zvláštní vlastnost a tou je, že vlivem značné velikosti Me<sup>2+</sup> kationtů dochází ke změně úhlu vazeb oktaedru v takové míře, že jedna zaniká a kubická struktura se mění na orthombickou. V důsledku toho se u těchto cíničitanů

zvýšuje šířka zakázaného pásu, a to podle velikosti iontů na 3,1 eV u  $\text{BaSnO}_3$ , 4,1 eV u  $\text{SrSnO}_3$  až po 4,4 eV v případě  $\text{CaSnO}_3$ . Tato vysoká šířka zakázaného pásu způsobuje, že k absorpci záření dochází jen v UV oblasti a zmíněné pigmenty mají v čistém stavu bílou barvu. Tuto skutečnost lze změnit díky dopování cizími kovy. Ty snižují šířku zakázaného pásu a dávají pigmentu určitou barvu [32]. Při dopování kovy byly také u některých pigmentů pozorovány velké hodnoty odrazivosti, například u  $\text{SrSnO}_3$  dopovaného chromem. Vysoké hodnoty odrazivosti v oblastech blízkých infračervenému záření jsou známé jako takzvané cool pigmenty. Zhruba 50 % slunečního záření je totiž o vlnových délkách odpovídajících už počátečním hodnotám infračervené oblasti, tj. nad 700 nm, a právě toto záření, není-li odraženo, způsobuje zahřívání materiálu, na nějž dopadá. Tyto pigmenty tedy při vhodné aplikaci například do střešních krytin budov slibují podstatné snížení přehřívání budovy vlivem slunečního záření a díky tomu velké úspory na chlazení vnitřních prostor [33].

Jedním z experimentů zaměřených na syntézu cíničitanových pigmentů představuje dopování struktury  $\text{CaSnO}_3$  pomocí prvků ze skupiny lanthanoidů, jmenovitě terbiem, praseodymem a cerem [31]. Reakce byla provedena reakcí v pevné fázi z  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  a  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , respektive  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  a po promísení byla homogenní směs dvoustupňově kalcinována. Nejprve na teplotu 1000 °C po dobu dvou hodin, poté pak na teplotu 1300 až 1500 °C po dobu tří hodin, čímž byl získán pigment o teoretickém složení  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ . Teplota druhého výpalu 1300 °C byla zvolena v souladu s TGA a DSC analýzou prekurzoru pro jeho optimální zreagování. Získané produkty nebyly jednofázové, byla získána vždy směs  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  a někdy také  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , které nezreagovalo. Obecně však lze říci, že ve většině vzorků se cizí iont zabudoval do hostitelské mřížky, pravděpodobně hlavně místo  $\text{Sn}^{4+}$  jak bylo zamýšleno, je zde však předpoklad, že kationty  $\text{Ln}^{3+}$  mohly v mřížce částečně nahradit i  $\text{Ca}^{2+}$ . Připravené hnědé pigmenty s Pr a Tb s rostoucí teplotou výpalu získávaly větší jas  $L^*$  a také vyšší hodnotu žlutého odstínu  $b^*$ . Celkově tedy pigmenty měnily s teplotou barvu z hnědé na pískovou. Naopak pigment s cerem byl hnědý celou dobu a s rostoucí teplotou výpalu naopak tmavl. Podařilo se rovněž získat zajímavý směsný pigment o složení  $\text{CaSn}_{0,6}\text{Tb}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_3$ , který má hnědočervenou barvu. Všechny tyto pigmenty mají díky své vysoké termické stabilitě možné využití v barevných glazurách [31].

V roce 2012 byl realizován výzkum pigmentů na bázi  $\text{BaSnO}_3$  dopovaného terbiem. Klasickou keramickou metodou z  $\text{BaCO}_3$ , respektive  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SnO}_2$  a  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  byl připravován pigment o teoretickém složení  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ , kde se  $x$  pohybovalo na celé škále od 0 do 1. Po smíchání stechiometrických množství jednotlivých prášků a rozetření v achátové misce za

účelem homogenizace byl proveden výpal v elektrické peci na teplotu 1100–1600 °C po dobu tří hodin. Vypálené pigmenty byly pak dále aplikovány do transparentní glazury a po nanesení na keramický střepek vypáleny na 1050 °C, takto byly sledovány barevné vlastnosti. Pigmenty vypálené na nejnižší teploty se ukázaly jako nedostatečně zreagované, nejlepší vlastnosti měly pigmenty vypálené na 1500 °C. Výsledky měření barevnosti pro samostatný pigment připravený z BaCO<sub>3</sub> s rostoucím obsahem Tb jsou uvedeny v tabulce 6 [34].

Tabulka 6: Barevné souřadnice pigmentu BaSn<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> připraveného z BaCO<sub>3</sub>, výpal 1500 °C [34]

x Tb	L*	a*	b*
0	99,4	1,2	10,0
0,1	85,5	-4,8	55,9
0,2	80,4	2,2	71,7
0,3	79,1	6,2	79,0
0,4	74,6	9,0	73,4
0,5	69,6	10,4	79,0
0,6	67,6	13,0	73,4
0,7	64,6	13,2	67,0
0,8	64,4	15,8	59,8
0,9	66,6	17,4	62,0
1	67,8	18,1	61,5

Z tabulky je patrné, že barevně nejzajímavější je vzorek s obsahem terbia 0,3, protože má nejvyšší hodnotu souřadnice b\*. Zároveň je zřejmé, že s rostoucím množstvím Tb ve struktuře klesá jas pigmentu L\* a zároveň roste i hodnota souřadnice a\*. Porovnání vstupních surovin BaCO<sub>3</sub> a BaSO<sub>4</sub> ukázalo, že pigmenty připravené z BaCO<sub>3</sub> mají jasnější tón. Ty připravené z BaSO<sub>4</sub> naopak vykazují záporné hodnoty souřadnic a\*, tedy chladnější tón. Zároveň je pro jejich výpal potřeba vyšší teplota než v případě pigmentů z uhličitanu. Co se týče aplikace do glazury, zde je zajímavé, že množství přítomného terbia barevné hodnoty téměř neovlivňuje. Velikost částic klesá s množstvím terbia ve struktuře, pigmenty s nejnižším obsahem terbia jsou příliš velké a je proto potřeba je před dalším použitím ještě pomlít. Velikost částic také roste s teplotou výpalu pigmentu. Získaný pigment byl navíc jednofázový, což znamená mimo jiné lepší vlastnosti pro aplikaci do praxe. Vzniká tak ekologicky šetrný barevný pigment, vykazující vysokou tepelnou a chemickou stabilitu, a který je tedy dobrou moderní alternativou ekologicky problematických pigmentů na bázi těžkých kovů [34].

Vedle BaSnO<sub>3</sub> byl zkoumán také vliv dopování SrSnO<sub>3</sub> terbiem v množství 0,1–0,5 stechiometrického množství. Připravovány byly z běžně dostupných chemikálií SnO<sub>2</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> a

$\text{SrCO}_3$ . Syntéza pak proběhla buď klasickou keramickou cestou reakcí v pevné fázi, druhá rovněž reakcí v pevné fázi, ale s mechanoaktivací pomocí planetového mlýnu a třetí pak metodou suspenzního mísení. Po výpalu na 1000 °C po dobu dvou hodin byl proveden výpal druhý na teploty 1300–1500 °C po dobu tří hodin. Z hlediska fázového složení, byly produkty reakce suspenzního mísení vždy vícefázové, kromě  $\text{SrSnO}_3$  se ve vzorcích nacházel také spinel  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$  a také  $\text{TbO}_2$ . U produktů reakcí v pevné fázi se při vyšších teplotách výpalu podařilo získat čistě jednofázový produkt. Získané pigmenty měly žlutou barvu, někdy mírně do zelena vlivem záporné hodnoty  $a^*$ . Jas pigmentů  $L^*$  klesal s rostoucím množstvím terbia ve struktuře. Nejlepším pigmentem z hlediska barevnosti byl  $\text{SrSn}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{O}_3$ , tedy ten s největším obsahem terbia připravený pomocí mechanoaktivace v planetovém mlýnu a vypálený při druhém výpalu na nejvyšší teplotu 1500 °C. Zajímavé byly také výsledky měření barevnosti po vystavení probarvených keramických střepeň pigmentem aplikovaným do glazury intenzivnímu slunečnímu záření. Změny barevných parametrů byly do 0,5, tedy pouhým okem nepozorovatelné. Tato vlastnost by mohla být užitečná pro aplikace těchto pigmentů do prostředí vystavených intenzivnímu záření a vysokým teplotám [35].

Mimo lanthanoidy byly provedeny i testy s přechodnými kovy. Například s manganem, který byl vnášen do struktury  $\text{SrSnO}_3$  za tvorby  $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ , což je hnědý pigment s potenciálem nahradit komerční hnědé pigmenty založené na  $\text{Cr}^{3+}$ , jejichž proces výroby prochází přes toxické chromany. Byly zkoušeny čtyři různé syntézní postupy, prostá keramická reakce, reakce v tuhé fázi se suchou, respektive mokrou mechanoaktivací v planetovém mlýnu a konečně příprava srážením z roztoku. Výpal byl prováděn v elektrické peci na různé teploty. Výpal na 1200 °C stačil na dosažení jednofázového produktu u pigmentů připravených suchou mechanoaktivací a keramickou metodou, pro mokré mletí bylo třeba zvýšit teplotu výpalu na 1300 °C. Naproti tomu u přípravy z roztoku byly použity nižší teploty, z nich se ukázala jako dostačující již teplota 1050 °C. Při nižších teplotách vznikala směs produktů, nejčastěji kromě  $\text{SrSnO}_3$  vznikal ještě  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ . Všechny připravené pigmenty měly hnědou barvu. U těch připravených mechanoaktivací se s teplotou výpalu snižoval jas připraveného pigmentu. Hodnoty  $a^*$  zůstávají na podobné úrovni, hodnoty  $b^*$  se s teplotou snižují. U pigmentu připraveného z roztoku je situace odlišná, ten s teplotou výpalu naopak světlá a hodnota  $b^*$  roste. Co se týče odrazivosti v blízké infračervené oblasti 700-1650 nm, všechny pigmenty vykazují vyšší hodnoty než komerčně dostupný pigment s  $\text{Cr}^{3+}$ , zároveň všechny pigmenty mají tuto hodnotu vyšší než 20 % a lze je označit jako takzvané cool pigmenty. Celkově se jeví nejvhodnější pro další použití pigmenty připravené srážením, vyžadují nejnižší teplotu výpalu,

díky čemuž jsou ekonomické, zároveň mají právě díky nižší teplotě výpalu nejvyšší hodnoty odrazivosti [32].

Kromě využití cínčitánů jako anorganických pigmentů má čistý  $\text{SrSnO}_3$  také fotokatalytické vlastnosti. Příčinou je narušení struktury oktaedru  $\text{SnO}_6$ , která usnadňuje pohyby elektronů a děr strukturou. S tímto objevem přišel tým japonských vědců [36], kteří na povrch čerstvě připravené struktury  $\text{SrSnO}_3$  nanášeli fotokatalyzátory Ru a Ni. Ru bylo oxidováno na  $\text{RuO}_2$  a Ni byl také nejprve upraven, pro dosažení optimálních vlastností a následně byly testovány možnosti štěpení vody na vodík a kyslík pod vlivem UV záření. Výsledky byly velmi dobré, ukázalo se, že  $\text{SrSnO}_3$  je schopný natolik záporného potenciálu, že funguje jako elektroda pro vývoj  $\text{H}_2$ , zároveň však dovede být pozitivní elektroda pro vývoj  $\text{O}_2$ . Nicméně byl-li zkoušen čistý  $\text{SrSnO}_3$ , efektivita byla nízká, to platí i pro povrchovou úpravu niklem, s  $\text{RuO}_2$  však již funguje velmi dobře. Zajímavé také je, že pokusy o dosažení podobných výsledků s  $\text{BaSnO}_3$  nebyly úspěšné. Struktura  $\text{SrSnO}_3$  je tedy zřejmě vysoce specifická, pomáhá také schopnost vnitřní luminiscence pozorovaná při záření o vlnové délce 425 nm. Vnitřní luminiscence je jedna z vlastností pozorovaných i u jiných fotokatalyzátorů, a proto se tato vlastnost jeví jako zásadní [36].

## 2 Experimentální část

### 2.1 Použité chemikálie

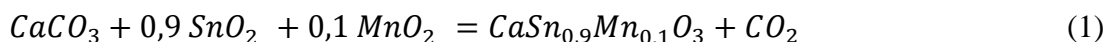
Dusičnan vápenatý tetrahydrát	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Lach-Ner, ČR
Dusičnan nikelnatý hexahydrát	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	HiChem, ČR
Dusičnan kobaltnatý hexahydrát	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Lach-Ner, ČR
Dusičnan železitý nonahydrát	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Penta, ČR
Dusičnan manganatý tetrahydrát	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fisher Scientific, VB
Cínčitán sodný trihydrát	$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich, USA
Hydroxid sodný	NaOH	Penta, ČR
Uhlíčan vápenatý	$\text{CaCO}_3$	Lachema, ČR
Oxid cíničitý	$\text{SnO}_2$	Alfa aesar GmbH, SRN
Oxid kobaltnatý	CoO	Shepherd color company, USA
Oxid hydroxid železitý	$\text{FeO}(\text{OH})$	Precheza a.s., ČR
Oxid manganičitý	$\text{MnO}_2$	Sigma Aldrich, USA
Uhlíčan nikelnatý	$\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$	Shepherd Color Company, USA
Pyrofosforečnan sodný	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Lachema, ČR
Akrylátový lak Luxol	–	AkzoNobel, ČR
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Univerzita Pardubice, ČR
Destilovaná voda	$\text{H}_2\text{O}$	Univerzita Pardubice, ČR

### 2.2 Použitá zařízení

Rentgenový difraktometr MiniFlex 600	Rigaku, Japonsko
Laserový granulometr Mastersizer 3000	Malvern Panalytical, VB
Spektrofotometr UltraScan VIS	Hunter Lab, USA
Spektrofotometr UV-3600 Plus	Shimadzu, Japonsko
Planetový mlýn Pulverisette 7	Fritsch, SRN
Planetový mlýn Pulverisette 5	Fritsch, SRN
Vibrační mlýn BVM-2p	BRIO Hranice, ČR
Odporová pec 1013L	Classic CZ, ČR
Sušárna UNB 400	Memmert GmbH, SRN
Váhy Kern EG 420	KERN & Sohn, SRN
Magnetická míchačka MR Hei-Tech	Heidolph, SRN
pH-metr Seven Compact S220-kit	Mettler Toledo, USA
Birdův aplikátor 100 $\mu\text{m}$	
Obvyklé laboratorní vybavení	

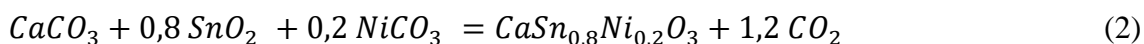
## 2.3 Syntézy pigmentů

### 2.3.1 Příprava pigmentů suchou mechanoaktivací



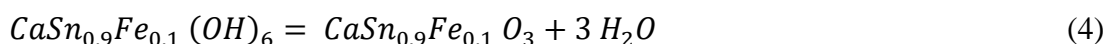
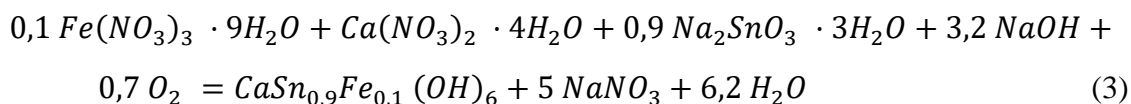
Příprava touto metodou vychází z  $CaCO_3$  a  $SnO_2$  jakožto základních reagentů pro přípravu  $CaSnO_3$ . Jako zdroje přidávaného kovu byly voleny uhličitany v případě Ni a Co, oxid v případě Mn a jako zdroj železa byl využit  $FeOOH$ . Reakce probíhá dle rovnice 1 výše. Postup spočívá ve smíšení reálných komponent v příslušném poměru ve třecí misce a důkladném rozetření. Rozetřená směs byla následně umístěna do planetového mlýnu Pulverisette 7 spolu s deseti achátovými mlecími kuličkami o průměru 15 mm. Podmínky mechanické aktivace byly na základě předchozích zkoumání stanoveny na 600 otáček za minutu po dobu 180 minut. Takto aktivovaná a homogenizovaná směs byla dále předkládána k výpalu.

### 2.3.2 Příprava mokrou mechanoaktivací



Při mokré mechanoaktivaci bylo postupováno stejně jako u přípravy suchým způsobem. Příslušné oxidy a uhličitany byly smíchány v keramické misce a po rozetření umístěny do misek planetového mlýnu Pulverisette 5. Tam byly spolu s materiálem umístěny mlecí kuličky – celkem 30 ks o průměru 10 mm a ethanol asi do dvou třetin misky. Aktivace byla prováděna 300 minut na intenzitu 200 otáček za minutu. Po dokončení byl obsah přes sítko oddělen od mlecích kuliček a umístěn do sušárny pro vytěkání ethanolu. Získané barevné prášky pak byly dále vypalovány.

### 2.3.3 Příprava srážením



Postup přípravy srážecí metodou byl použit podle práce J. Hrocha [32]. Vycházelo bylo z dusičnanu vápenatého, dusičnanu příslušného kovu a cíničitanu sodného. Dusičnany byly smíchány společně do jedné kádinky. Následně bylo přidáno přibližně 400 ml vody a celá směs umístěna na magnetickou míchačku. Po důkladném rozmíchání byla do roztoku vpravena pH sonda. Hodnoty pH se v tuto chvíli vždy pohybovaly v kyselé oblasti, v intervalu 1,5–5 podle přítomného kovového kationtu. Pro další srážení bylo nutné nejprve tento roztok dusičnanů



uvést do zásaditého pH 10. K tomu byl použit 2M roztok NaOH, který byl po kapkách přidáván. Po dosažení a stabilizaci pH na hodnotu kolem 10 byl pomalu přidán roztok  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ . V důsledku toho došlo ke vzniku sraženiny. Sraženina se nechala 24 hodin pomalu míchat. Poté byly získané produkty filtrovány přes skládaný filtr a umístěny do sušárny na 80 °C. Po vysušení bylo přistoupeno ke kalcinaci.

## 2.4 Kalcinace pigmentů

Kalcinace byla prováděna v korundových kelímcích v elektrické odporové peci Classic. Během kalcinace dochází k rozkladu uhličitanů a jejich reakci s oxidy za vzniku perovskitu, respektive k dehydrataci směsného hydroxidu na perovskit v případě srážecí metody. V tomto případě byly zvoleny kalcinační teploty 950 až 1300 °C. Doba kalcinace byla 120 minut, v případě teploty 1200 °C také 240 minut, respektive 600 minut. Po ukončení výpalu se nechaly kelímky volně zchladnout na laboratorní teplotu a následně bylo přikročeno k dalšímu zpracování.

## 2.5 Zpracování produktů po výpalu

Po výpalu a vychladnutí byly připravené pigmenty vypreparovány z kelímků a důkladně rozetřeny v třecí misce. Při vyšších teplotách výpalu se některé pigmenty spékaly do malých kompaktních granulek, které se vyznačovaly velkou tvrdostí. U nich bylo k pomletí a homogenizaci využito vibračního mlýnu v mlecích nádobách z nerezové oceli.

Dále byly získané barevné pigmenty jemně pomlety. K mletí byl využit planetový mlýn Pulverisette 5. Mlecí miska byla nejprve naplněna 80 g mlecích tělísek (Silibeads typ ZY 2,0–2,5 mm), následně pigmentem a poté přiměřeným množstvím ethanolu, přibližně do dvou třetin zaplnění mlecí misky. Mletí probíhalo 10 minut na intenzitu 200 otáček za minutu. Poté byly kuličky ze suspence odstraněny a suspence bylo sušena při teplotě 80 °C v laboratorní sušárně po dobu 24 hodin.

## 2.6 Měření rentgenové difrakční analýzy

Pro každé složení a každý výpal byla provedena rentgenová difrakční analýza za účelem zjištění fázového složení připraveného pigmentu. Důkladně rozetřený práškový materiál byl nanesen na skleněnou na skleněnou destičku – držák vzorku a pomocí druhé skleněné destičky uhlazen povrch prášku v držáku. Ten byl následně vložen do přístroje. K měření byl zvolen přístroj MiniFlex 600 s vertikálním goniometrem  $\Theta - 2\Theta$ . Bylo využíváno rentgenového záření

mědi CuK $\alpha$  (1,5418 Å, U = 40 kV, I = 15 mA) a vysokorychlostní 1D detektor D/teX Ultra a měření bylo vždy prováděno v rozsahu úhlů 2  $\Theta$  od 10 ° do 80 ° s krokem 0,02 a rychlostí měření 10 °/min. Naměřené hodnoty byly porovnány s databází PDF – 2 a podle ní vyhodnoceny.

## 2.7 Měření velikosti částic

Měření velikosti částic bylo provedeno na přístroji Mastersizer 3000. Ten pracuje na principu laserové difrakce. Byl připraven roztok pyrofosforečnanu sodného o koncentraci 3 g/l, který plnil funkci dispergačního činidla. Do roztoku pyrofosforečnanu sodného byl rozmíchán práškový materiál určený k analýze. Suspense se vzorkem byla před měřením vložena do ultrazvukové vany na dobu 3 minut a při tom ještě promícháván ručně tyčinkou, aby došlo k úplné dispergaci. Z takto upraveného vzorku bylo odebráno požadované množství materiálu k měření. Potřebné množství suspense pro měření odpovídalo tzv. zatemnění 12,5 ± 0,5 % v.

## 2.8 Měření barevnosti

Měření barevnosti bylo realizováno u nátěrů vyhotovených z připravených pigmentů. Přibližně 0,3–0,5 g pigmentu bylo rozetřeno v achátové misce a následně bylo přidáno asi dvojnásobné množství pojiva. Jako pojivo byl použit běžně dostupný vodou ředitelný bezbarvý lak Luxol. Směs byla důkladně zhomogenizována pomocí floučku. Směs byla následně nanášena na lesklý neabsorbující papír určený k tomuto účelu a pomocí Birdova aplikátoru o šířce štěrbině 100  $\mu\text{m}$  rozetřena po většině jeho délky.

Po zaschnutí byly nátěry měřeny na spektrofotometru UltraScan VIS. Ten byl nejprve kalibrován pomocí bílé kachle a černé světelné pasti dodaných výrobcem. Přístroj využívá k měření standardizované denní světlo D65. Pro měření odraženého světla se využívá hodnot 2° normálního pozorovatele a 10° doplňkového pozorovatele. Měření odrazivosti bylo provedeno v rozsahu 400–700 nm s krokem 10 nm. Vlastní měření pak probíhalo tak, že jednotlivé nátěry byly přikládány k měřicí štěrbině o průměru 0,375 ". Výsledné barevné parametry jsou uvedeny v geometrické prostoru CIE L\* a\* b\*.

## 2.9 Měření odrazivosti v blízké infračervené oblasti

Schopnost odrazivosti záření o určité vlnové délce byla měřena u práškového materiálu pomocí spektrofotometru UV-3600 Plus. Měření bylo provedeno v rozsahu vlnových délek spadajících do UV-VIS-NIR oblastí, tedy 280-1650 nm s krokem 1 nm. Použit byl detektor

InGaAs a naměřené hodnoty byly přepočteny na hodnoty solární odrazivosti  $R^*$  podle standartu ASTM G173-03 rovnicí 5. Zařízení bylo kalibrováno pomocí bílého standartu v podobě tablety  $\text{BaSO}_4$ . Příprava vzorku pro měření spočívala v naplnění kyvet z křemenného skla o objemu 4,2 ml práškovým vzorkem a dokonalým upěchováním. Tím byl získán uvnitř kyvety hladký homogenní povrch prášku.

$$R^* = \frac{\int_{700}^{1650} r(\lambda) \cdot i(\lambda) \cdot d(\lambda)}{\int_{700}^{1650} i(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (5)$$

## 3 Výsledky a diskuze

### 3.1 Výsledky fázového složení

#### 3.1.1 Výsledky fázového složení pigmentů připravených srážením

Fázová složení vzorků připravených srážecí metodou jsou velmi zajímavá. Nejnižší teplota výpalu 1000 °C se ještě nejeví jako dostatečná pro kompletní proreagování. Svědčí o tom rozmanitá směs získaných produktů, která doplňuje základní perovskit  $\text{CaSnO}_3$  přítomný ve všech vzorcích.

U vzorků teoretického složení  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  byl získán čistý perovskit při teplotách výpalu 1100 °C i 1200 °C. Záznam spektra je vidět na obrázku 2. Při vyšší teplotě výpalu se pak již začíná objevovat fáze spinelu  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ . Ve vzorcích s množstvím manganu 0,2 je pak perovskit vždy doprovázen další sloučeninou, kterou se však nepodařilo jednoznačně určit, zřejmě se však jedná o  $\text{MnO}_2$ . Množství této nečistoty s teplotou klesá.

V případě pigmentu se železem  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  vzniká kromě majoritního produktu – perovskitu také směs dalších produktů. Byly identifikovány píky charakteristické pro spinel  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , ale i další, které se podobají píkům  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , popřípadě  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . S vyšší teplotou výpalu se spektrum vyhlazuje. Obdobná situace je i u  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ . Vzniká směs perovskitu a spinelu  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , při vyšší teplotě případě také  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .

Pigmenty s niklem obsahují vždy směs perovskitu  $\text{CaSnO}_3$ , spinelu  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  a volného NiO. Jejich zastoupení se nijak nemění s teplotou. S množstvím Ni ve struktuře se podíl spinelu zvyšuje.

Ve vzorcích s kobaltem vždy vzniká perovskit a spinel, a to v takovém množství, že v některých případech množství spinelu převyšuje množství perovskitu. Změna složení nebo teploty výpalu nemá zjevný dopad na výsledky fázového složení.

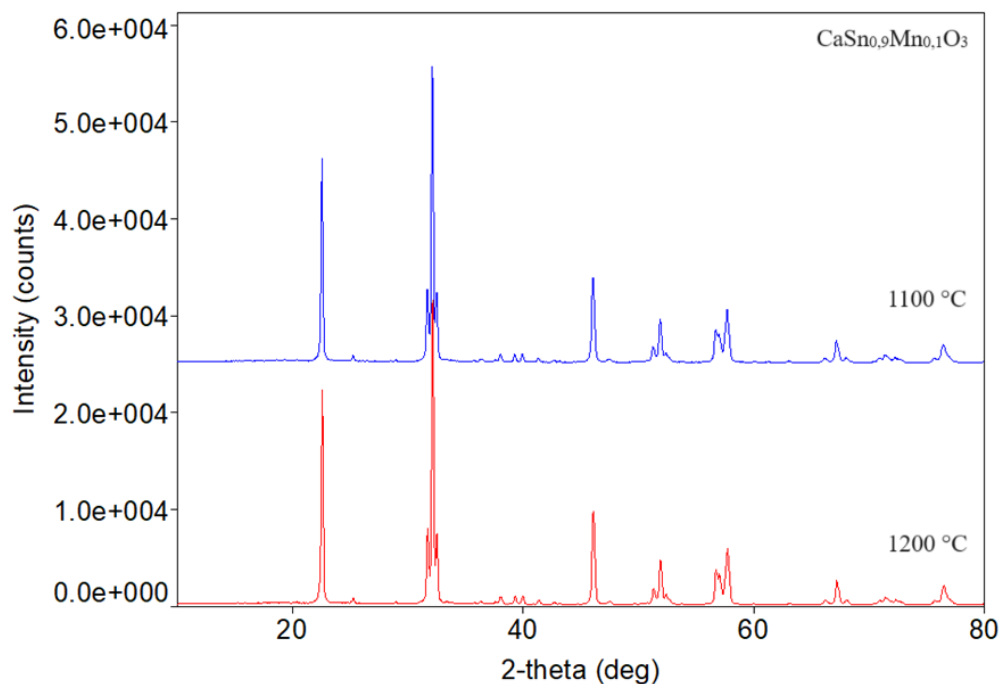
Kompletní fázové složení jednotlivých vzorků obsahují Tabulka 7 a Tabulka 8.

Tabulka 7: Fázové složení pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$  připravených srážením

	Mn	Fe	Co	Ni
1000 °C	$\text{CaSnO}_3, \text{MnO}_2$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4; \text{NiO}$
1100 °C	$\text{CaSnO}_3$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4; \text{NiO}$
1200 °C	$\text{CaSnO}_3$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4; \text{NiO}$
1300 °C	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_{0,75}\text{Fe}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4; \text{NiO}$

Tabulka 8: Fázové složení pigmentů  $\text{CaSn}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$  připravených srážením

	Mn	Fe	Co	Ni
1000 °C	—	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{CaFe}_2\text{O}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	—
1100 °C	$\text{CaSnO}_3; \text{MnO}_2$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{CaFe}_2\text{O}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4; \text{NiO}$
1200 °C	$\text{CaSnO}_3; \text{MnO}_2$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{CaFe}_2\text{O}_4;$ $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4; \text{NiO}$
1300 °C	$\text{CaSnO}_3; \text{MnO}_2$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{CaFe}_2\text{O}_4;$ $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3;$ $\text{Ca}_2\text{SnO}_4; \text{NiO}$



Obrázek 2: Spektra čistých  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  připravených srážením

### 3.1.2 Výsledky fázového složení pigmentů připravených suchou mechanoaktivací

Výsledky měření fázového složení pigmentů připravených suchou mechanoaktivací jsou rovněž celkem slibné. U pigmentu  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  se podařilo získat čistý jednofázový perovskit o uvedeném vzorci, a to při teplotě výpalu 1200 °C (Obrázek 3). Při teplotách nižších se kromě perovskitu objevoval také nezreagovaný  $\text{MnO}_2$  a v malé míře vznikal také spinel  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . U pigmentu s vyšším množstvím Mn pak vznikalo tohoto spinelu více a čistý perovskit získán nebyl. Kompletní výsledky jsou v tabulce 9 a 10.

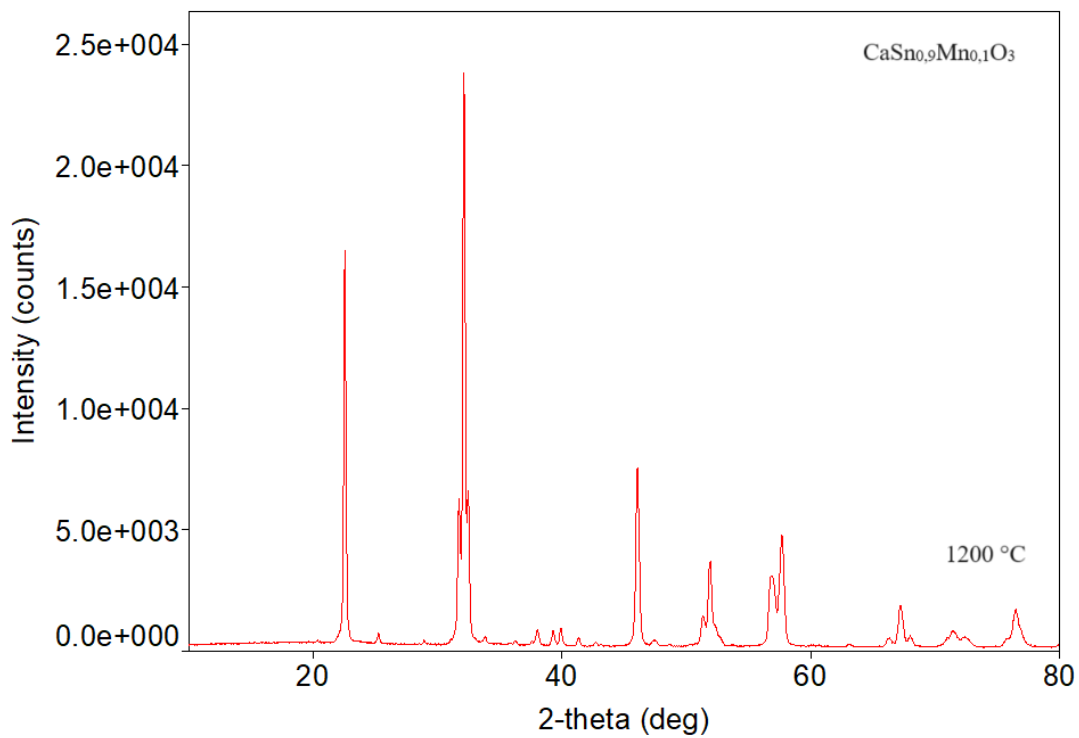
V případě pigmentů se železem se rovněž podařilo získat čistý perovskit  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , a to při teplotách výpalu 1050 °C, 1100 °C a 1150 °C (Obrázek 4: Spektra čistých  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  připravených suchou mechanoaktivací). Při teplotách nižších se směs jeví nedoreagovaná, a naopak při vyšších teplotách se ve spektru objevuje spinel  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . Spektrum  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  kromě  $\text{CaSnO}_3$  vykazuje také vždy přítomnost  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  a dalších obtížně určitelných fázových nečistot. U kobaltu vzniká při nižší koncentraci kobaltu vždy směs perovskitu  $\text{CaSnO}_3$  a spinelu  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ . Při vyšší koncentraci se pak objevuje kromě perovskitu a spinelu také  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Příčinou je vyšší koncentrace kobaltu, ten je naopak při zastoupení 0,1 nedostatečný. Kobalt totiž během výpalu přechází do korundového materiálu vypalovacího kelímku, což se projevuje jeho modrým zbarvením. Mechanoaktivační reakce s niklem nebyly realizovány, neb se na základě předchozích reakčních výsledků nezdály slibné.

Tabulka 9: Fázové složení pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$  připravených suchou mechanoaktivací

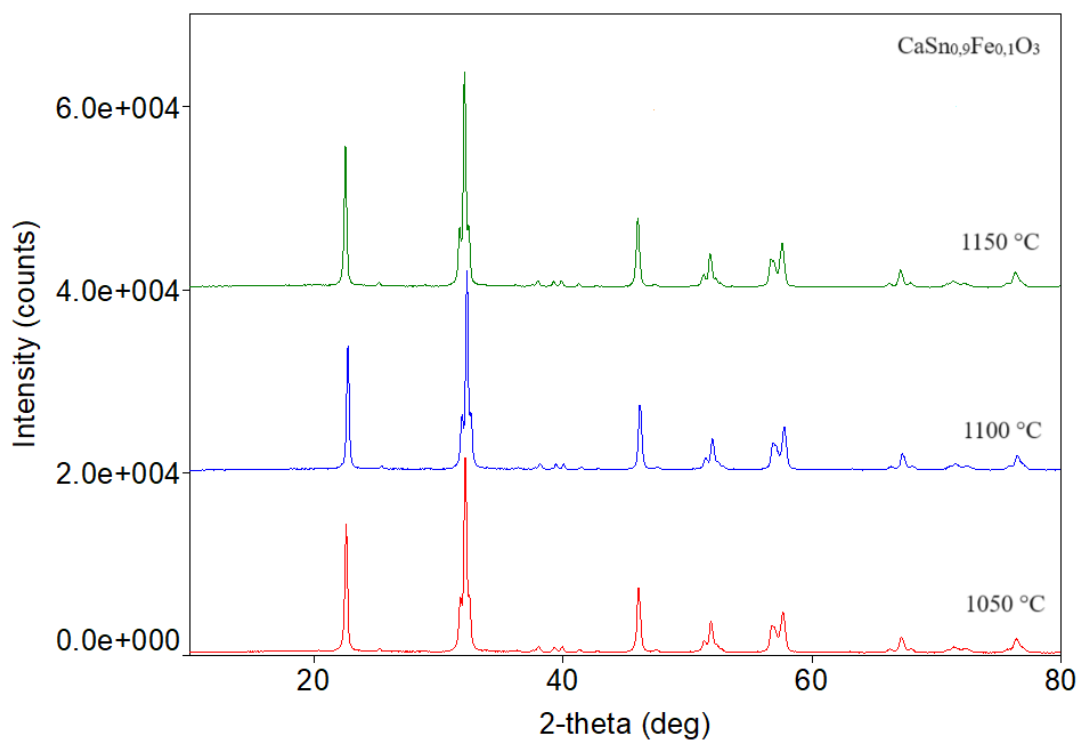
	Mn	Fe	Co
950 °C	—	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ; $\text{SnO}_2$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ ; $\text{Co}_3\text{O}_4$
1000 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ; $\text{MnO}_2$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$
1050 °C	—	$\text{CaSnO}_3$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$
1100 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ; $\text{MnO}_2$	$\text{CaSnO}_3$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$
1150 °C	—	$\text{CaSnO}_3$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$
1200 °C	$\text{CaSnO}_3$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{CaFe}_2\text{O}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$

Tabulka 10: Fázové složení pigmentů  $\text{CaSn}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$  připravených suchou mechanoaktivací

	Mn	Fe	Co
950 °C	—	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ ; $\text{SnO}_2$
1000 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{SnO}_2$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ ; $\text{Co}_3\text{O}_4$
1050 °C	—	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ ; $\text{Co}_3\text{O}_4$
1100 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ ; $\text{Co}_3\text{O}_4$
1150 °C	—	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$
1200 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$



Obrázek 3: Spektrum čistého CaSn<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> připraveného suchou mechanoaktivací



Obrázek 4: Spektra čistých CaSn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> připravených suchou mechanoaktivací



### 3.1.3 Výsledky fázového složení pigmentů připravených mokrou mechanoaktivací

Při měření fázového složení pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  připravených mokrou mechanoaktivací reakčních komponent bylo zjištěno, že nejnižší teplota výpalu pigmentů nebyla dostatečná (Tabulky 11 a 12). Ve spektru se kromě perovskitu  $\text{CaSnO}_3$  vyskytuje také spinel  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ , respektive  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  v případě Mn vzorků a v některých případech také  $\text{SnO}_2$ . Proto nejsou tyto pigmenty s nízkou teplotou výpalu vhodné pro další analýzy z pohledu pigmentově-aplikačních vlastností. U vzorků  $x = 0,1$  při vyšší teplotě výpalu zaniká spinelová fáze a i množství volného  $\text{SnO}_2$  ve struktuře klesá. Objevuje se druhý perovskit  $\text{CaMnO}_3$ , jehož zastoupení od teploty výpalu  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  rovněž klesá. Obdobná situace je i při zastoupení Mn  $x = 0,2$ , zde vzniká perovskitu  $\text{CaMnO}_3$  procentuálně více, než při zastoupení  $0,1$ , při vyšších teplotách výpalu se pak spektrum zásadně nemění.

V případě pigmentů se železem vzniká nejprve kromě perovskitu i spinelová struktura  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  jejíž zastoupení s teplotou výpalu klesá, i při teplotě výpalu  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  je však stále v malé míře přítomna. Při zastoupení železa  $0,2$  je množství spinelu vždy vyšší než u pigmentů se zastoupením  $0,1$ .

Pigmenty s niklem vždy obsahují směs perovskitu a spinelu, při teplotách kalcinace  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  se pak objevuje také nezreagovaný  $\text{SnO}_2$ , ten však s vyšší teplotou zaniká. Při vyšší koncentraci niklu je i množství spinelu vyšší.

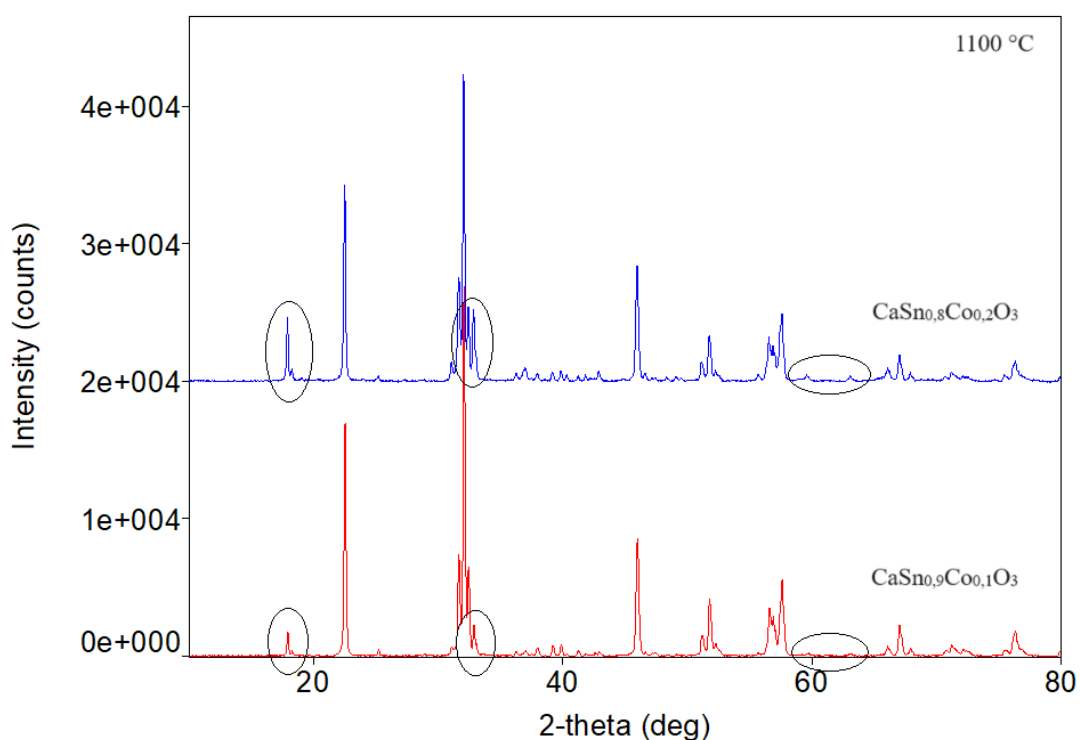
Tabulka 11: Fázové složení pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$  připravených mokrou mechanoaktivací

	Mn	Fe	Co	Ni
1000 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{SnO}_2$ ; $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{SnO}_2$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{SnO}_2$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$
1100 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{SnO}_2$ ; $\text{CaMnO}_3$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$
1200 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{MnO}_2$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$
1300 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{CaMnO}_3$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$

Rovněž kobaltové pigmenty připravené mokrým mletím vždy obsahují směs perovskitu a spinelu. Jak je patrné z obrázku 5, píky odpovídající spinelové fázi mají vyšší intenzity ve vzorcích s větším množstvím kobaltu v reakční směsi, teplota výpalu však jejich množství zásadně neovlivňuje.

Tabulka 12: Fázové složení pigmentů  $\text{CaSn}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$  připravených mokrou mechanoaktivací

	Mn	Fe	Co	Ni
1000 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{SnO}_2$ ; $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{SnO}_2$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{SnO}_2$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$
1100 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{CaMnO}_3$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$
1200 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{CaMnO}_3$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$
1300 °C	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{CaMnO}_3$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$	$\text{CaSnO}_3$ ; $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$

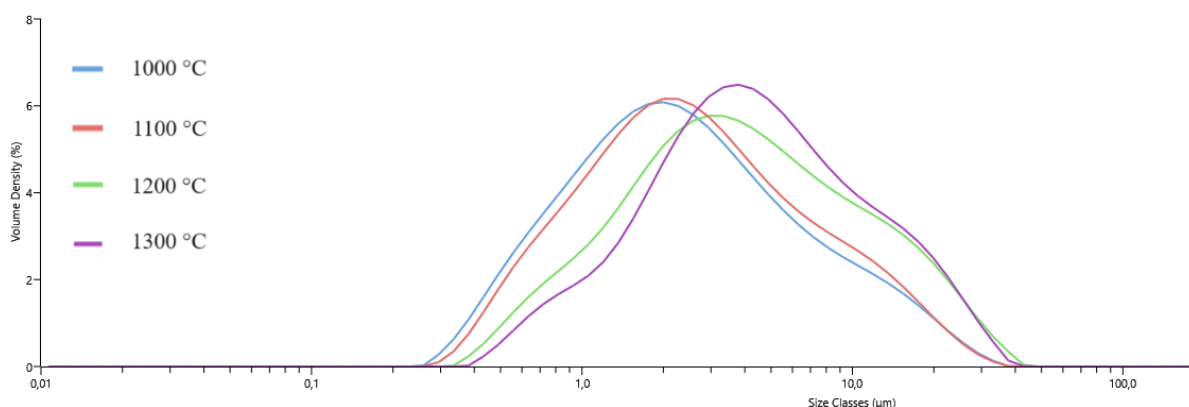


Obrázek 5: Porovnání spekter  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$  a  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  při stejné metodě přípravy a teplotě výpalu se zvýrazněnými píky signifikantními pro spinelovou složku

## 3.2 Výsledky velikosti částic

Sledování a měření velikostí částic je u charakterizace práškových materiálů jedna ze základních veličin. Velikost částic totiž ovlivňuje celou řadu vlastností daných materiálů, například určuje barevnost, tedy pro pigmenty stěžejní vlastnost. Má také vliv na aplikační možnosti částic. Příliš velké částice se vyznačují špatnou adhezí k materiálu a zároveň ve výsledném nátěru mají kolísavou sytost. Naopak příliš malé částice mají větší sklony sedimentovat v nádobě s barvou, nebo aglomerovat dohromady za vzniku nepravidelných shluků. Ani to není pro aplikace vhodné. Proto, jelikož lze velikost částic technologicky modifikovat, je vhodné směřovat práškové produkty k co nejvíce uniformním částicím o optimální velikosti.

V rámci měření a porovnávání velikostí částic připravených barevných pigmentů bez úpravy granulometrického složení byly zjištěny několikeré zajímavé trendy. Z většiny vzorků je například patrné, že s rostoucí teplotou výpalu daného vzorku roste i velikost jeho částic. To je způsobeno zejména tím, že při vyšší teplotě kalcinace dochází ke spékání částic dohromady. Vznikají tak aglomeráty, které snižují kvalitu získaných pigmentů. Tento trend je patrný napříč všemi složeními a metodami přípravy. Jako příklad jsou uvedeny distribuční křivky velikosti částic naměřené pro vzorek  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$  připravený mokrou mechanoaktivací a následnou kalcinací. V obrázku 6 je vidět, že s rostoucí teplotou výpalu se křivky posouvají vpravo, tedy k vyšším hodnotám velikostí částic. V místě vrcholů křivek se jedná o posuny velikosti jednotek  $\mu\text{m}$ .



Obrázek 6: Distribuční křivky  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$  připraveného metodou mokré mechanoaktivace

To potvrzují číselné hodnoty  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$  uvedené v tabulce 13 a tabulce 14. U pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  je u všech způsobů přípravy patrný nárůst hlavně hodnot  $d_{50}$  s teplotou kalcinace, v případě  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$  je to dobře viditelné právě u zmíněné mokré

mechanoaktivace. Dále pak lze u obou pigmentů jednoznačně pozorovat rozdíly ve velikostech částic v důsledku rozdílných metod přípravy. Pigmenty připravené srážením zde mají výrazně užší rozptyl velikosti částic než ostatní, protože mají nejvyšší hodnoty  $d_{10}$  a naopak nejnižší hodnoty  $d_{90}$  ze všech tří metod.

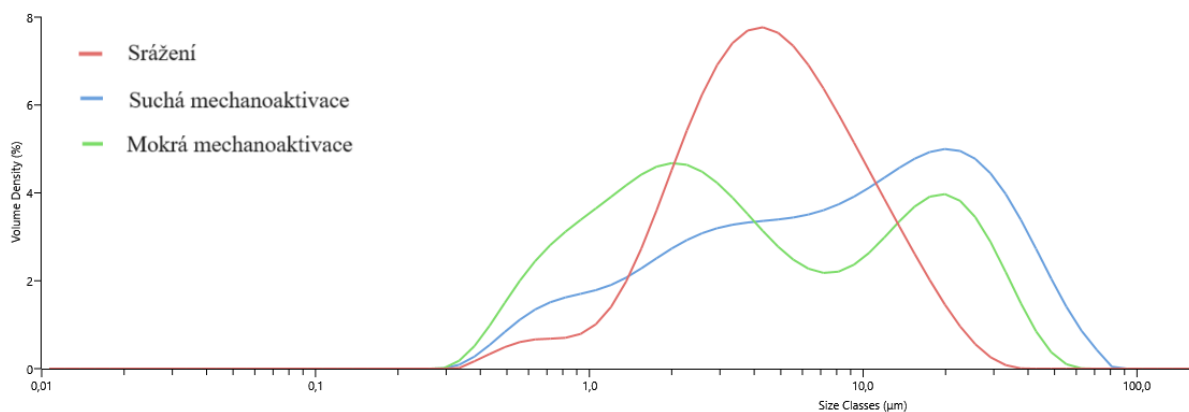
Tabulka 13: Velikosti částic  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace

$\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$									
T výpalu	suchá mechanoaktivace			mokrú mechanoaktivace			srážení		
[°C]	$d_{10}$ [μm]	$d_{50}$ [μm]	$d_{90}$ [μm]	$d_{10}$ [μm]	$d_{50}$ [μm]	$d_{90}$ [μm]	$d_{10}$ [μm]	$d_{50}$ [μm]	$d_{90}$ [μm]
1000	1,0	5,9	36,0	0,8	2,8	14,0	1,3	3,2	10,2
1100	0,7	3,9	28,4	0,9	3,3	11,2	1,5	3,4	11,6
1200	0,9	6,4	37,3	1,2	5,9	17,4	1,6	3,9	9,3

Tabulka 14: Velikosti částic  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$  v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace

$\text{CaSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$									
T výpalu	suchá mechanoaktivace			mokrú mechanoaktivace			srážení		
[°C]	$d_{10}$ [μm]	$d_{50}$ [μm]	$d_{90}$ [μm]	$d_{10}$ [μm]	$d_{50}$ [μm]	$d_{90}$ [μm]	$d_{10}$ [μm]	$d_{50}$ [μm]	$d_{90}$ [μm]
1000	1,2	10,0	40,4	0,7	2,3	10,0	1,2	3,3	14,3
1100	1,0	9,2	39,9	0,8	2,5	11,1	1,5	3,8	9,1
1200	1,6	9,9	34,5	1,0	3,8	15,5	1,2	2,9	9,5

Rozdíly v hodnotách  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$  a také tvarech distribučních křivek jednotlivých metod je zřejmý u všech připravovaných pigmentů. Z obrázku 7 ve kterém jsou znázorněny distribuční křivky pigmentu  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$  připraveného kalcinací na 1100 °C, je vliv metody přípravy na tvar a rozsah distribučních křivek pigmentů velmi zřetelný. Křivka odpovídající přípravě pigmentu srážením se odlišuje od ostatních dvou svou menší šíří i tvarem jednoho jasného vysokého vrcholu. Znamená to, že částice  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$  připravené pomocí srážení jsou poměrně homogenní s modusem asi 6 μm, což není tak vzdáleno od hodnoty  $d_{50}$ , která je 4,8 μm. O relativní homogenitě velikosti částic lze hovořit na základě distribuční křivky i hodnot  $d_{10}$  a  $d_{90}$ , které činí 1,8 μm a 13,0 μm.



Obrázek 7: Distribuční křivky  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$  připraveného různými metodami, teplota výpalu 1100 °C

Naproti tomu tvary distribučních křivek pigmentů, které byly připraveny mechanoaktivačními metodami jsou podstatně odlišné. V případě suché mechanoaktivace dochází k pomalému nárůstu velikosti částic až k hodnotě modusu kolem 20  $\mu\text{m}$ . Hodnota  $d_{50}$  však činí 9  $\mu\text{m}$ . O šířce celého spektra pak hovoří i čísla  $d_{10}$  a  $d_{90}$ , které jsou 1,2  $\mu\text{m}$  a 34  $\mu\text{m}$  (Tabulka 15). V případě mokré mechanoaktivace je pak křivka nejkomplikovanější. Už při hodnotách pod 1  $\mu\text{m}$  roste strmě vzhůru k maximu v oblasti kolem 2  $\mu\text{m}$ . Následuje pokles a od asi 7  $\mu\text{m}$  nárůst až po druhý vrchol v asi 20  $\mu\text{m}$  a opětovný pokles. Hodnota  $d_{10}$  je 0,8  $\mu\text{m}$ ,  $d_{50}$  je 3,5  $\mu\text{m}$  a hodnota  $d_{90}$  je 25,2  $\mu\text{m}$ . Distribuční křivka je tedy jako v předchozím případě značně široká, vykazující jednoznačně bimodální charakter.

Tyto skutečnosti odpovídají povaze mechanoaktivace jakožto mechanického procesu se zapojením mlecích tělísek, kdy jsou částice reakčních komponent vlivem mechanického působení zmenšeny, čímž dojde ke zvětšení povrchu částic, a tedy k vyšší reaktivnosti částic, což v konečném důsledku vede k intenzivnějšímu shlukování a slinování částic při relativně vysoké kalcinační teplotě. Z pohledu granulometrického složení vzorků se tedy jako nejvhodnější jeví metoda srážecí, neboť poskytuje nejhomogennější velikost částic o přijatelné velikosti. Výsledky velikostí částic kobaltu jsou shrnuty v tabulkách 15 a 16.

Tabulka 15: Velikosti částic  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$  v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace

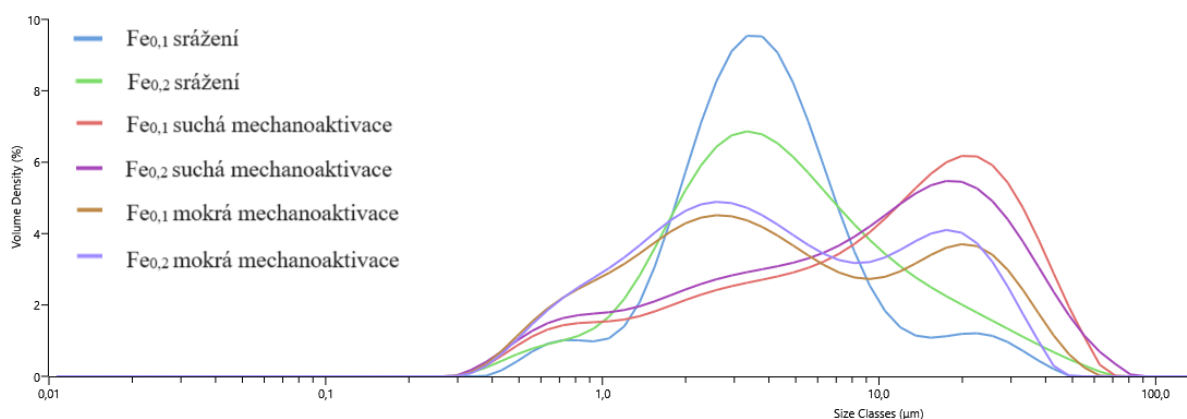
CaSn <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>									
T výpalu	suchá mechanoaktivace			mokrá mechanoaktivace			srážení		
[°C]	d <sub>10</sub> [µm]	d <sub>50</sub> [µm]	d <sub>90</sub> [µm]	d <sub>10</sub> [µm]	d <sub>50</sub> [µm]	d <sub>90</sub> [µm]	d <sub>10</sub> [µm]	d <sub>50</sub> [µm]	d <sub>90</sub> [µm]
1000	0,9	7,4	26,3	0,8	3,1	18,3	1,8	4,1	8,7
1100	1,2	9,0	34,5	0,8	3,5	25,2	1,8	4,8	13,0
1200	1,9	10,8	34,7	1,1	8,1	45,0	1,9	5,6	18,8

Z tabulky 15 je zároveň opět patrný narůst velikosti částic s teplotou výpalu, a to zejména hodnot  $d_{50}$ . Hodnoty velikostí částic jsou vždy nejvyšší u suché mechanoaktivace, nejmenší hodnoty  $d_{10}$  a  $d_{50}$  pak má při nižších teplotách mokrá mechanoaktivace, od 1200 °C má již nižší hodnoty  $d_{50}$  metoda srážecí. Totéž platí i pro pigmenty  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ , jejichž výsledky jsou v tabulce 16.

Tabulka 16: Velikosti částic  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace

CaSn <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>									
T výpalu	suchá mechanoaktivace			mokrý mechanoaktivace			srážení		
[°C]	d <sub>10</sub> [μm]	d <sub>50</sub> [μm]	d <sub>90</sub> [μm]	d <sub>10</sub> [μm]	d <sub>50</sub> [μm]	d <sub>90</sub> [μm]	d <sub>10</sub> [μm]	d <sub>50</sub> [μm]	d <sub>90</sub> [μm]
1000	1,1	8,0	30,5	0,8	3,3	17,7	1,8	4,6	16,3
1100	1,1	5,8	22,7	0,7	3,8	20,6	1,7	4,5	12,5
1200	1,8	9,8	30,9	0,9	4,2	34,7	1,3	3,9	17,8

I u dalších kovových dopantů zkoumaných v této práci došlo k podobným zjištěním. V obrázku 8 Obrázek 8 jsou uvedeny distribuční křivky pigmentů s železem kalcinované na 1200 °C. V tomto případě obrázek obsahuje distribuční křivky pro  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  i pro  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  připravené všemi třemi syntézními postupy. Kromě tedy již výše diskutovaných rozdílů mezi jednotlivými metodami příprav pigmentů lze na obrázku 8 sledovat i problematiku vlivu zastoupení množství cizího iontu ve struktuře perovskitu na velikost částic.



Obrázek 8: Distribuční křivky  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  a  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  připraveného různými metodami, teplota výpalu 1200 °C

V případě srážení je vidět, že pigment s vyšším zastoupením železa má širší distribuční křivku a obecně větší velikost částic. O tom svědčí i hodnoty  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$  uvedené v tabulce 17 a 18. Jsou to 1,6 μm, 3,7 μm a 10,5 μm pro  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  a 1,4 μm, 4,1 μm a 17,8 μm u

$\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ . U suché mechanoaktivace lze pozorovat také nižší hodnotu mediánu u vyššího zastoupení cizího iontu ve struktuře než u nižšího, avšak naměřené hodnoty  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$  jsou pro obě složení dost podobné. Pro případ suché mechanoaktivace nelze tedy tvrdit, že existuje souvislost mezi rostoucím množstvím vneseného Fe do perovskitové mřížky a distribucí velikosti částic.

Jiná je situace u mokré mechanoaktivace, zde obě křivky v zásadě kopírují stejný tvar, nicméně křivka  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  je mírně posunuta k vyšším hodnotám. Je tedy zřejmé, že v případě mokré mechanoaktivace mají pigmenty s vyšším zastoupením cizího kovu obecně menší částice než ty s menším zastoupením kovu. V soulasu s tím jsou hodnoty  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$ , které činí 1,2  $\mu\text{m}$ , 5,9  $\mu\text{m}$  a 17,4  $\mu\text{m}$  pro  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  a 1,0  $\mu\text{m}$ , 3,8  $\mu\text{m}$  a 15,5  $\mu\text{m}$  pro  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ . Výsledky jsou v tabulce 17 a 18. Tento trend je pozorovatelný u většiny připravených pigmentů.

U pigmentů s železem tedy opět dochází k rozdílům velikostí částic podle metody přípravy, kdy u  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  poskytuje nejmenší částice srážecí metoda a naopak největší částice suchá mechanoaktivace. U  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  je však situace složitější. Jak bylo diskutováno výše, s rostoucím množstvím železa ve struktuře perovskitu dochází ke zvětšení částic u metody srážení a naopak ke zmenšení částic v případě mokré mechanoaktivace. U pigmentu  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  tedy nejmenší částice poskytuje metoda mokré mechanoaktivace. V případě suché mechanoaktivace dochází navýšením množství Fe rovněž ke snížení hodnot  $d_{50}$ , avšak v menší míře než v případě mokré mechanoaktivace. U všech pigmentů je stále patrný růst rozměrů částic s teplotou kalcinace.

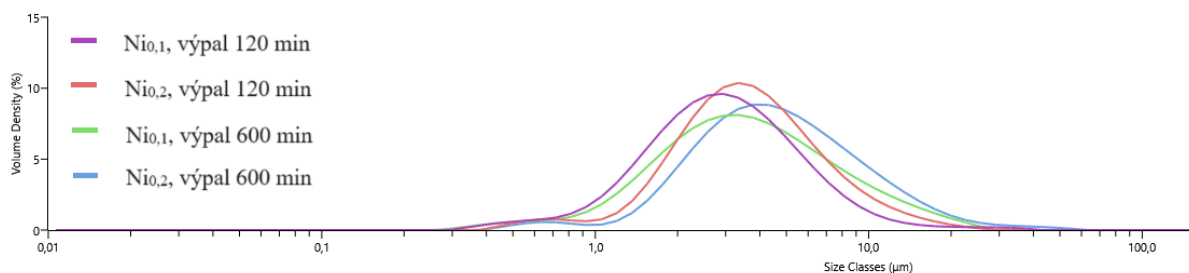
Tabulka 17: Velikosti částic  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace

$\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$									
T výpalu	suchá mechanoaktivace			mokrý mechanoaktivace			srážení		
[°C]	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1000	0,8	7,8	28,9	0,8	2,8	14,0	1,0	2,7	6,2
1100	1,0	9,9	28,7	0,9	3,3	11,2	1,0	2,5	5,8
1200	1,3	11,3	33,6	1,2	5,9	17,4	1,6	3,7	10,5

Tabulka 18: Velikosti částic  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace

$\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$									
T výpalu	suchá mechanoaktivace			mokrá mechanoaktivace			srážení		
[°C]	d <sub>10</sub> [μm]	d <sub>50</sub> [μm]	d <sub>90</sub> [μm]	d <sub>10</sub> [μm]	d <sub>50</sub> [μm]	d <sub>90</sub> [μm]	d <sub>10</sub> [μm]	d <sub>50</sub> [μm]	d <sub>90</sub> [μm]
1000	0,8	7,3	31,2	0,7	2,3	10	1,3	2,9	7,2
1100	0,9	7,9	28,9	0,8	2,5	11,1	1,5	3,8	9,1
1200	1,1	9,4	31,9	1,0	3,8	15,5	1,4	4,1	17,2

Připravené pigmenty obsahující nikl obecně splňují výše popsané trendy taktéž. V obrázku 9 jsou znázorněny distribuční křivky  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$  a  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  připravených srážením z roztoku a vypálených na 1200 °C. Opět je zde patrný mírný posun křivek s nižším obsahem niklu směrem vlevo, k menším částicím. To je v souladu se situací u výše diskutovaných pigmentů se železem. V případě přípravy srážením byl zároveň testován výpal na teplotu 1200 °C na nestandardní delší dobu 600 minut. Obrázek 9 pak rovněž zobrazuje porovnání obou časů výpalu, tedy 120 minut a 600 minut, a jejich vliv na granulometrické složení vzorků. Zde je možné pozorovat, že s delší teplotou výpalu se křivka poněkud zplošťuje a rozšiřuje. O tom svědčí i hodnoty d<sub>10</sub>, d<sub>50</sub> a d<sub>90</sub> uvedené v tabulkách 19 a 20, které se posunuly z hodnot 1,3, 2,9 a 6,6 μm na 1,4, 3,5 a 9,8 μm v případě  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$  a od 1,7, 3,5 a 8,1 μm po 2,0, 4,5 a 11,6 μm u  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ . Zdá se tedy, že delší doba výpalu má vliv na granulometrické složení pigmentu připraveného srážením, a to podobný jako by měla vyšší teplota výpalu.



Obrázek 9: Distribuční křivky  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$  a  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  připravených srážením, teplota výpalu 1200 °C, čas 120 min, respektive 600 min

V případě metody mokré mechanoaktivace jsou výsledky opačné, tedy že s delší dobou výpalu se částice zmenšují. To je však způsobeno tím, že produkt výpalu pigmentu  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  připraveného mokrou mechanoaktivací po dobu 600 minut byl po výpalu natolik



tvrdý a kompaktní, že musel být před dalším zpracováním pomlet ve vibračním mlýnu. To pak způsobuje toto neočekávané zmenšení částic s teplotou výpalu. Dále je možné pozorovat nárůst velikostí částic  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  oproti  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$  v případě přípravy srážením a naopak pokles velikosti částic v případě přípravy mokrou mechanoaktivací. Rovněž dochází k mírnému nárůstu velikostí částic s teplotou výpalu patrnému u přípravy mokrou mechanoaktivací. Zajímavé také je, že připravené sloučeniny niklu mají obecně menší částice než pigmenty ostatních kovů připravené stejným postupem, například  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$  připravený srážením a výpalem na 1200 °C má hodnoty  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$  1,3, 2,9 a 6,6  $\mu\text{m}$ , což je méně než 1,6, 3,7 a 10,5  $\mu\text{m}$  u  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , 1,6, 3,9 a 9,3  $\mu\text{m}$  u  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  a podstatně méně než 1,9, 5,6 a 18,8  $\mu\text{m}$  u  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ .

Tabulka 19: Velikosti částic  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$  v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace

$\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$						
T výpalu	mokrý mechanoaktivace			srážení		
[°C]	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1000	0,8	3,3	13,6	1,5	3,7	10,0
1100	0,8	3,0	13,3	1,8	4,5	9,5
1200	1,0	4,5	17,2	1,3	2,9	6,6
1200/600 min	0,9	3,8	12,4	1,4	3,5	9,8
1300	1,3	4,7	16,5	1,7	4,8	12,6

Tabulka 20: Velikosti částic  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  v závislosti na metodě přípravy a teplotě kalcinace

$\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$						
T výpalu	mokrý mechanoaktivace			srážení		
[°C]	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1000	0,8	2,8	10,1	2,4	5,3	13,0
1100	0,8	2,9	14,6	2,4	5,3	11,3
1200	0,9	4,1	14,8	1,7	3,5	8,1
1200/600 min	0,8	3,1	9,9	2,0	4,5	11,6
1300	1,4	4,9	14,7	2,5	6,2	14,3

Některé z popsaných pigmentů byly vybrány pro další zkoumání, zejména měření odrazivosti. Velikost částic těchto pigmentů však byla příliš vysoká pro měření odrazivosti a bylo proto provedeno další mletí v planetovém mlýnu Pulverisette 5 naplněného 80 g mlecích tělísek Silibeads typ ZY 2,0–2,5 mm a ethanolem, jak se uvedeno v části 2.5. Zvolenými pigmenty byly na základě výsledků fázového složení pigmenty  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  a  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ . Zmíněné mletí, po dobu 10 minut při intenzitě 200 otáček za minutu mělo zásadní vliv na velikost částic. Velikosti částic před tímto mletím jsou v tabulce 21, výsledky po pomletí jsou v tabulce 22.

Tabulka 21: Velikosti částic  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  a  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  před dalším mletí

metoda přípravy	vzorek, T výpalu	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
suchá mechanoaktivace	$\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ , 1200 °C	0,9	6,4	37,3
	$\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , 1100 °C	1,0	9,9	28,7
mokrá mechanoaktivace	$\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ , 1200 °C	1,0	3,2	17,5
	$\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , 1300 °C	0,8	2,6	18,1
srážení	$\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ , 1200 °C	1,9	4,7	15,1
	$\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , 1200 °C	1,6	3,7	10,5

Tabulka 22: Velikosti částic  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  a  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  po dalším mletí

metoda přípravy	vzorek, T výpalu	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
suchá mechanoaktivace	$\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ , 1200 °C	0,5	1,5	5,3
	$\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , 1100 °C	0,4	1,3	5,5
mokrá mechanoaktivace	$\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ , 1200 °C	0,6	1,6	4,0
	$\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , 1300 °C	0,7	1,7	4,5
srážení	$\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ , 1200 °C	0,7	2,2	5,2
	$\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , 1200 °C	0,6	2,0	5,0

Výsledky ukazují, že i toto poměrně krátké pomletí mělo zásadní vliv na všechny tři parametry velikosti částic,  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  i  $d_{90}$ . Největší rozdíly jsou patrné u suché mechanoaktivace, která poskytovala největší velikost částic, v případě  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  došlo ke zmenšení hodnoty  $d_{50}$  přibližně na čtvrtinu, v případě  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  se hodnota  $d_{50}$  snížila dokonce o 87 %. U zbylých dvou metod došlo k poklesu  $d_{50}$  asi na polovinu, hodnoty  $d_{90}$  se pak vždy pohybují okolo 5  $\mu\text{m}$ . Touto úpravou došlo k eliminaci rozdílů daných různými metodami přípravy pigmentů.

### 3.3 Výsledky barevnosti

Barevnost je pro pigment jedna z klíčových vlastností určujících jeho využití. Je do značné míry definována dříve diskutovanými vlastnostmi, tedy hlavně fázovým složením, dále pak také velikostí částic. Různé fáze mohou absorbovat a odrážet světlo odlišně, což může vést k různým odstínům a tónům barev. Například určité fáze přítomné v pigmentu mohou být schopny absorbovat určité barvy světla lépe než jiné fáze. Naopak ale vícefázové pigmenty mohou působit problémy při jejich aplikacích. Velikost částic ovlivňuje také optické vlastnosti pigmentu, jako je odrazivost a rozptyl světla, což může mít důsledky pro jeho vnímanou barvu.

Pigmenty  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  mají obecně hnědou barvu. Jejich odstíny se v závislosti na zastoupení manganu a teplotě výpalu pohybují od kaštanové, přes tmavou čokoládu až po šedo-černé. Všechny také vykazují podobné hodnoty jasu okolo 40, jak je možné vidět v Tabulka 23. Přesto je možné mezi nimi pozorovat určité diference. U pigmentů připravených srážením roste s teplotou výpalu hodnota souřadnice  $b^*$  od 16 při 1000 °C až po 21,7 při výpalu na 1200 °C po dobu 600 minut. V důsledku toho také nepatrně roste hodnota sytosti S. Pigmenty připravené suchou mechanoaktivací mají zase vyšší hodnoty  $a^*$ , než ostatní pigmenty připravené jinými metodami a vypálené na stejnou teplotu. Tato hodnota  $a^*$  však s teplotou výpalu lehce klesá. Metoda přípravy mokrou mechanoaktivací má obecně nejnižší hodnoty S ze tří testovaných metod. Příčinou jsou zejména nízké hodnoty souřadnice  $a^*$ , které ale s teplotou rostou od 3 při teplotě 1100 °C až po 7,2 při teplotě 1300 °C. S teplotou výpalu zároveň roste hodnota souřadnice  $b^*$ , stejně jako u srážení. V případě mokré mechanoaktivace byl realizován i výpal na 1000 °C, nátěry však byly vlivem nedoreagování vícefázové a vytvořit barevně homogenní, měřitelný nátěr nebylo možné. Vzorník barevných nátěrů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  a  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$  je podle realizovaných metod v obrázcích 10, 11 a 12.

U srážení a mokré mechanoaktivace byly zároveň realizovány i výpaly na teplotu 1200 °C po delší dobu, tj. 600, respektive 240 minut. Zajímavé je jejich porovnání, protože při srovnání s výpalem na 1200 °C po dobu 120 minut poskytují zcela odlišné výsledky. V případě srážení má pigment připravený delší kalcinací vyšší hodnoty všech parametrů;  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  a tedy i S. Naopak u mokré mechanoaktivace jsou výsledky opačné a s dobou kalcinace se hodnoty všech barevných parametrů snižují a ten jakoby vybledne. Kompletní výsledky měření barevnosti pro pigment  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  jsou v tabulce 23.

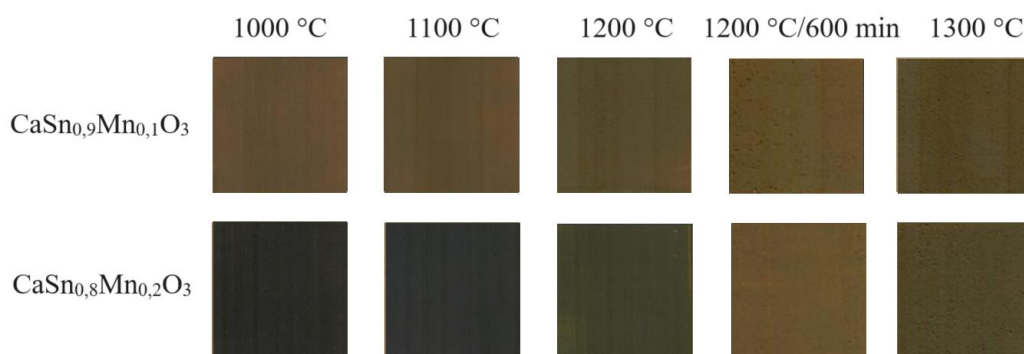
Tabulka 23: Barevné parametry pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  podle metody přípravy a teploty kalcinace

$\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$					
metoda	T výpalu [°C]	L*	a*	b*	S
srážení	1000	41,3	6,0	16,0	17,0
	1100	39,5	5,3	16,3	17,2
	1200	37,8	4,3	17,9	18,4
	1200/600 min	40,0	5,0	21,7	22,3
	1300	37,7	4,2	18,0	18,5
suchá mechanoaktivace	1000	39,8	7,7	14,4	16,4
	1100	41,1	7,2	17,4	18,9
	1200	37,8	6,9	16,4	17,8
mokrú mechanoaktivace	1100	39,7	3,0	11,4	11,8
	1200	40,6	5,0	16,0	16,7
	1200/240 min	39,8	4,7	12,9	13,7
	1300	40,4	7,2	17,0	18,4

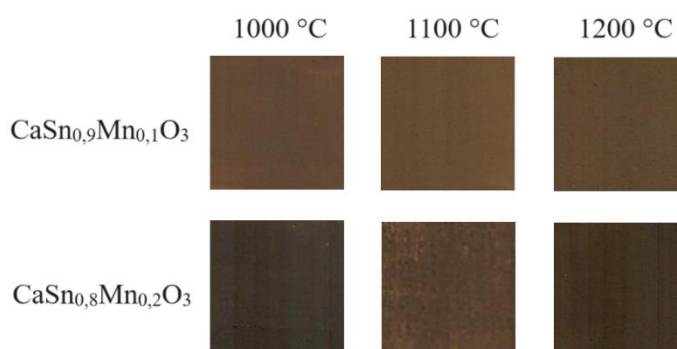
Tabulka 24: Barevné parametry pigmentů  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$  podle metody přípravy a teploty kalcinace

$\text{CaSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$					
metoda	T výpalu [°C]	L*	a*	b*	S
srážení	1000	32,6	1,6	5,2	5,4
	1100	32,4	0,8	5,6	5,7
	1200	36,0	1,4	10,8	10,9
	1200/600 min	41,2	4,9	20,4	21,0
	1300	37,7	3,0	15,1	15,4
suchá mechanoaktivace	1000	33,2	4,5	7,9	9,1
	1100	38,3	7,3	13,7	15,5
	1200	32,4	5,9	10,9	12,3
mokrú mechanoaktivace	1100	34,3	1,9	6,4	6,7
	1200	35,7	3,2	9,8	10,3
	1200/240 min	35,3	3,2	10,3	10,8
	1300	35,1	4,3	11,2	12,0

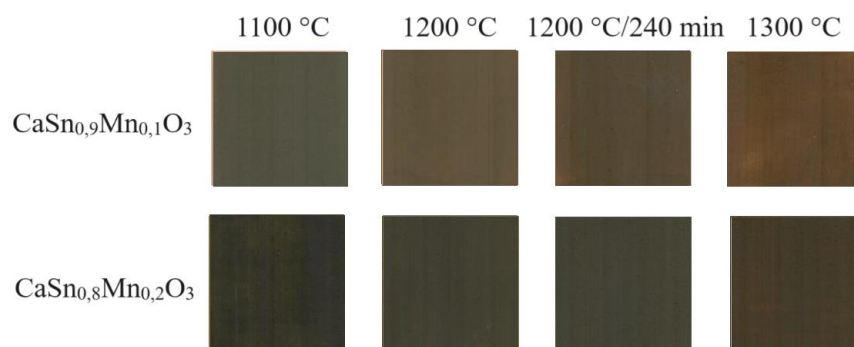
Pigmenty  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$  jsou obecně tmavší než pigmenty  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ , mají nižší hodnoty  $L^*$ , mezi 30 a 35. Zároveň jsou i méně syté, o čemž svědčí hodnoty  $S$ . Nejnižší teploty výpalu jsou opravdu velmi tmavé, a to u všech postupů výroby. U srážení rostou s teplotou výpalu i hodnoty jasů a barevných parametrů, zejména pak  $b^*$ . Z tabulky 24 jasně vyplývá, že prodloužená kalcinace při teplotě  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  u pigmentu připraveného srážením má pozitivní vliv na barevné parametry pigmentu. Tento pigment má výrazně vyšší hodnotu souřadnice  $b^*$ , obsahuje tedy větší podíl žlutého odstínu, a tím dostává výsledná barva znatelně sytější barevný odstín. Vzorky připravené suchou mechanoaktivací pak mají nejvyšší hodnoty  $a^*$ , obsahují tedy největší podíl červeného odstínu. Pigmenty připravené mokrou mechanoaktivací pak s rostoucí teplotou rovněž získávají vyšší hodnoty  $a^*$  a  $b^*$  a tím i sytosti  $S$ . Výsledky měření barevných souřadnic jsou v tabulce 24. Vzorník nátěrů  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$  je spolu s nátěry  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  v obrázcích 10, 11 a 12.



Obrázek 10: Vzorník pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  připravených srážením



Obrázek 11: Vzorník pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  připravených suchou mechanoaktivací



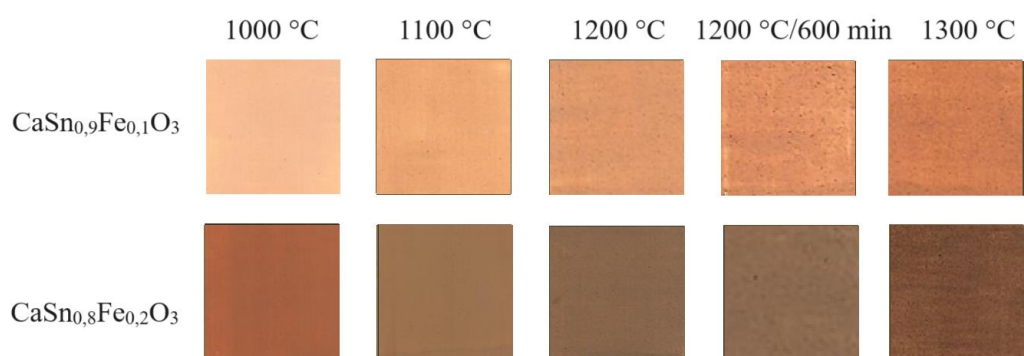
Obrázek 12: Vzorník pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  připravených mokrou mechanoaktivací

Mezi pigmenty  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  jsou velké rozdíly právě podle metody jejich přípravy, jak se patrné z tabulky 25 a obrázků 13, 14 a 15. Barvy se subjektivně pohybují od pleťové, přes béžovou, po hřibově hnědou. Pigmenty připravené srážením se výrazně liší od ostatních. Mají výrazně vyšší hodnoty jasů, i hodnot  $a^*$  a  $b^*$ . Jas je nejvyšší při teplotě výpalu 1000 °C a to 78,3, s teplotou výpalu klesá až k hodnotě 62,8 u 1300 °C. Hodnoty  $a^*$  a  $b^*$  s teplotou výpalu naopak rostou od 12,1 až po 21,6 v případě  $a^*$ , od 29,9 po 34,9 v případě  $b^*$ . Výše těchto hodnot je napříč všemi připravenými pigmenty tohoto výzkumu zcela výjimečná.

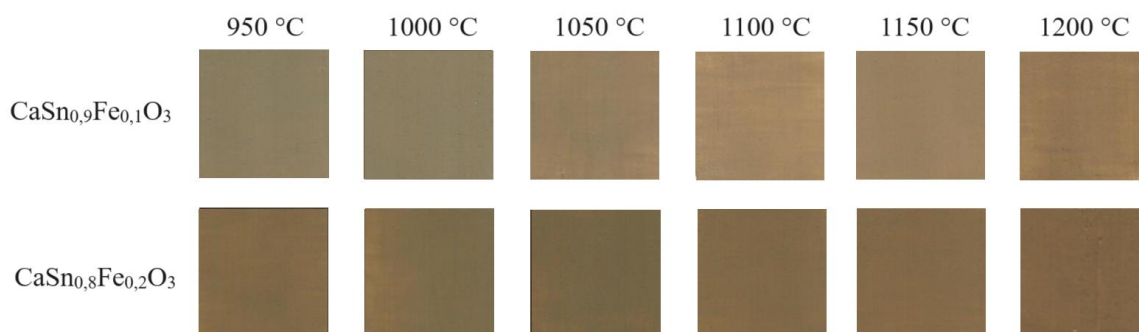
U suché mechanoaktivace se jas všech pigmentů pohybuje okolo hodnoty 50. Barevná souřadnice  $a^*$  s teplotou mírně roste od 2,6 po 5,5, souřadnice  $b^*$  s teplotou rovněž rostou a to od 14,8 po 20,3. S tím úměrně rostou i hodnoty sytosti S, které však zásadně nepřekračují hodnotu 20. Mokrý mechanoaktivace poskytuje o něco sytější pigmenty než suchá mechanoaktivace. Tato metoda poskytuje nejen o něco lepší hodnoty  $L^*$ , ale také obou barevných souřadnic. Jejich úroveň s teplotou nejprve roste, po dosažení 1200 °C však znovu klesá. Kompletní výsledky měření barevnosti pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  jsou v tabulce 25.

Tabulka 25: Barevné parametry pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  podle metody přípravy a teploty kalcinace

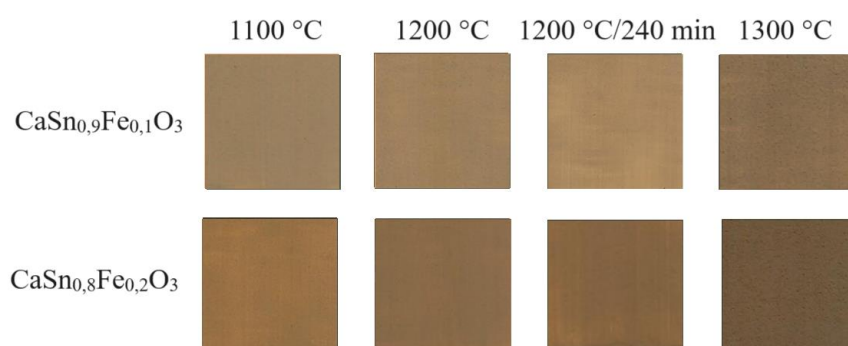
$\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$					
metoda	T výpalu [°C]	L*	a*	b*	S
srážení	1000	78,3	12,1	29,9	32,3
	1100	73,5	16,0	37,8	41,0
	1200	68,9	17,0	34,5	38,4
	1200/600 min	67,1	20,1	34,4	39,8
	1300	62,8	21,6	34,9	41,1
suchá mechanoaktivace	950	49,2	2,6	14,8	15,0
	1000	51,5	2,8	16,1	16,4
	1050	49,0	3,5	16,1	16,5
	1100	53,1	4,3	19,2	19,7
	1150	50,3	3,5	17,9	18,3
	1200	50,3	5,5	20,3	21,0
mokrú mechanoaktivace	1100	55,1	4,9	19,6	20,2
	1200	56,9	6,9	22,9	23,9
	1200/240 min	56,9	6,6	22,4	23,3
	1300	50,2	5,7	18,4	19,3



Obrázek 13: Vzorník pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  připravených srážením



Obrázek 14: Vzorník pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  připravených suchou mechanoaktivací



Obrázek 15: Vzorník pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  připravených mokrou mechanoaktivací

U vzorků s vyšším zastoupením železa jsou už výsledky méně odlišné. Výsledky srážení už zdaleka tak nevybočují od ostatních, stále však mají nejvyšší hodnoty sytosti S, a to zejména díky vysokým hodnotám  $a^*$ . Hodnoty  $b^*$  a  $i$  celkově hodnoty sytosti s teplotou však v tomto případě klesají. U suché mechanoaktivace lze sledovat vyšší úroveň barevných souřadnic  $a^*$  a  $b^*$  než u pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , a to hlavně při nižších teplotách výpalu. V případě obou metod mechanoaktivace s teplotou výpalu klesá hodnota jasnosti  $L^*$ , ty jsou také vždy nižší než u pigmentů s menším zastoupením Fe ve struktuře. Mokrá mechanoaktivace poskytuje při nižších teplotách sytější pigmenty než suchá mechanoaktivace. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 26.



Tabulka 26: Barevné parametry pigmentů  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  podle metody přípravy a teploty kalcinace

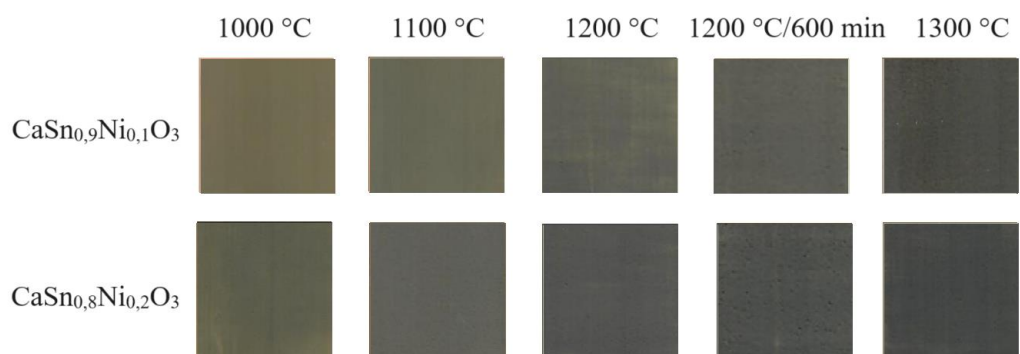
$\text{CaSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$					
metoda	T výpalu [°C]	L*	a*	b*	S
srážení	1000	48,5	20,9	27,1	34,3
	1100	50,7	9,8	24,7	26,5
	1200	47,1	9,1	18,3	20,4
	1200/600 min	49,0	9,0	18,5	20,6
	1300	42,6	12,0	18,1	21,6
suchá mechanoaktivace	950	50,7	9,8	24,7	26,5
	1000	47,1	9,1	18,3	20,4
	1050	41,9	3,4	15,0	15,4
	1100	45,6	5,0	18,3	19,0
	1150	44,7	5,3	18,3	19,0
	1200	44,2	6,0	18,8	19,7
mokrý mechanoaktivace	1100	50,6	8,0	23,7	25,0
	1200	47,8	6,9	20,3	21,5
	1200/240 min	47,4	8,1	20,6	22,2
	1300	42,9	6,6	16,6	17,8

Co se týče pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ , zde už nejsou pozorovány tak významné změny napříč různými metodami. Barvy se pohybují od šedo-běžové při nejnižších teplotách výpalu po šedo-černé. Většina pigmentů se vyznačuje sytostí do 10. U metody srážení jsou hodnoty vyšší pouze při nižších teplotách výpalu, s teplotou se ale souřadnice  $a^*$  a zejména  $b^*$  snižují. V případě mokré mechanoaktivace naopak lze nejvyšší intenzitu pozorovat při nejvyšší teplotě výpalu. Pigmenty připravené suchou mechanoaktivací mají nižší sytost než ostatní metody a ta s teplotou výpalu dále klesá. Zároveň také mají pigmenty ze suché mechanoaktivace nižší hodnoty jasů  $L^*$  než ostatní dvě metody. Výsledky měření barevného prostoru  $L^*$ ,  $a^*$  a  $b^*$  jsou v tabulce 27. Vzorník pigmentů je v obrázcích 16, 17 a 18.

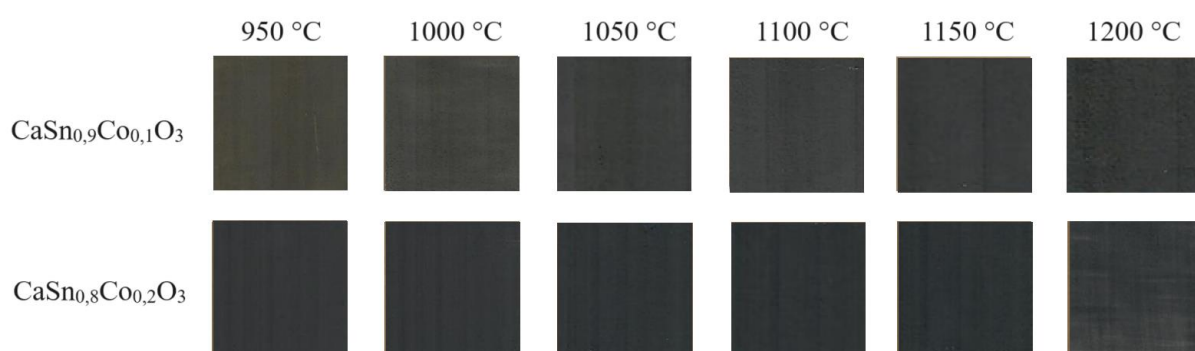
Tabulka 27: Barevné parametry pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$  podle metody přípravy a teploty kalcinace

$\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$					
metoda	T výpalu [°C]	L*	a*	b*	S
srážení	1000	45,8	3,3	13,8	14,2
	1100	44,9	2,5	10,3	10,6
	1200	44,5	1,9	7,5	7,7
	1200/600 min	44,4	1,5	6,4	6,6
	1300	38,4	2,2	6,7	7,0
suchá mechanoaktivace	950	37,1	2,5	6,7	7,2
	1000	37,4	1,8	5,1	5,4
	1050	34,9	1,1	3,3	3,4
	1100	34,4	0,7	3,2	3,2
	1150	32,6	0,6	2,4	2,4
	1200	32,9	0,9	2,6	2,7
mokrý mechanoaktivace	1100	45,7	1,3	6,1	6,3
	1200	42,3	1,2	5,1	5,3
	1200/240 min	45,6	1,1	5,5	5,6
	1300	41,9	3,3	9,4	10,0

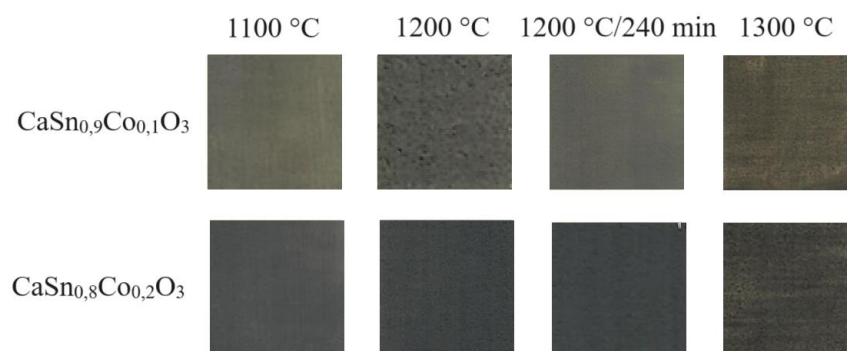
Pigmenty s vyšším zastoupením kobaltu nepřinesly výsledky o mnoho zajímavější. Jas pigmentů s vyšším zastoupením kobaltu je nižší než u  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$  pigmentů, zároveň došlo i ke snížení hodnot barevnosti, které s teplotou výpalu dále klesají. Nejvyšší hodnoty barevnosti je možné pozorovat u nejnižších teplot výpalu pigmentů připravených srážecí metodou, dále se pak trochu vymyká nejvyšší teplota výpalu pigmentů připravených mokrou mechanoaktivací. V případě suché mechanoaktivace jsou hodnoty barevných souřadnic tak nízké, že lze připravené pigmenty označit za čistě šedé. Podrobné výsledky barevných souřadnic jsou v tabulce 28.



Obrázek 16: Vzorník pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  připravených srážením



Obrázek 17: Vzorník pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  připravených suchou mechanoaktivací



Obrázek 18: Vzorník pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  připravených mokrou mechanoaktivací

Tabulka 28: Barevné parametry pigmentů  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  podle metody přípravy a teploty kalcinace

$\text{CaSn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$					
metoda	T výpalu [°C]	L*	a*	b*	S
srážení	1000	41,9	2,3	10,4	10,6
	1100	43,5	1,8	7,5	7,7
	1200	41,6	1,1	5,2	5,3
	1200/600 min	41,1	0,8	4,3	4,3
	1300	37,7	0,6	3,5	3,5
suchá mechanoaktivace	950	30,6	0,9	2,5	2,7
	1000	29,9	0,5	1,2	1,3
	1050	30,0	0,2	0,7	0,8
	1100	28,9	0,1	0,1	0,1
	1150	28,9	0,0	0,2	0,2
	1200	33,3	0,2	1,0	1,0
mokrý mechanoaktivace	1100	40,6	0,7	3,5	3,5
	1200	35,7	0,5	2,1	2,2
	1200/240 min	35,5	0,2	1,7	1,7
	1300	38,0	2,2	5,4	5,8

Pigmenty na bázi  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$  mají světle šedou barvu. U vzorků připravených srážením se jas pohybuje mezi 60 a 70 a s teplotou výpalu roste. Zároveň s teplotou klesá hodnota barevného parametru  $a^*$  od 5,9 při 1000 °C po 0,8 při 1200 °C, naopak však s teplotou roste hodnota barevného parametru  $b^*$  a tedy nakonec mírně i hodnota sytosti S. Jen pigment kalcinovaný na nejvyšší teplotu 1300 °C vykazuje výsledky, které neodpovídají tomuto trendu. Pigmenty připravené mokrou mechanoaktivací jsou velmi světlé, v intervalu 75–85. Hodnota jasu v tomto případě na rozdíl od srážecí metody s teplotou klesá. Hodnoty  $a^*$  se pohybují okolo 0, hodnoty  $b^*$  do 10. Více výsledků ukazuje Tabulka 29. Vzorník pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$  a  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  připravených srážením a mokrou mechanoaktivací je v obrázcích 19 a 20.

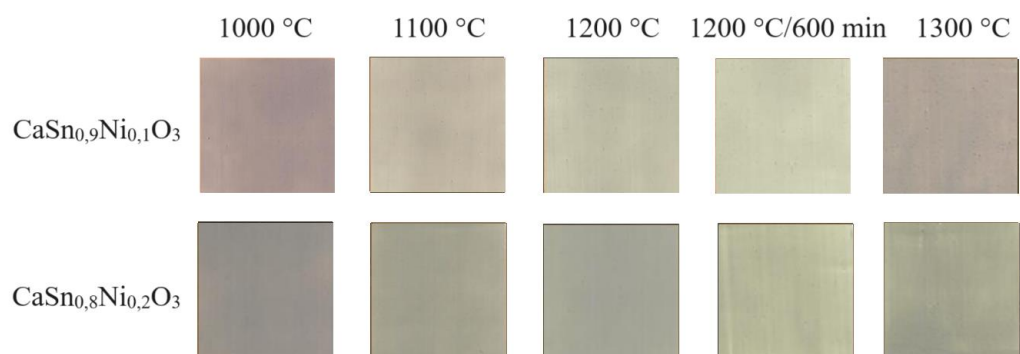
Tabulka 29: Barevné parametry pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$  podle metody přípravy a teploty kalcinace

$\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$					
metoda	T výpalu [°C]	L*	a*	b*	S
srážení	1000	60,7	5,9	5,8	8,3
	1100	69,7	2,9	8,9	9,3
	1200	70,9	1,5	9,0	9,1
	1200/600 min	74,4	0,8	10,3	10,3
	1300	66,5	3,4	7,3	8,1
mokrý mechanoaktivace	1100	86,3	-0,1	9,3	9,3
	1200	84,9	0,9	9,2	9,2
	1200/240 min	82,9	0,7	9,9	9,9
	1300	75,0	3,2	9,0	9,6

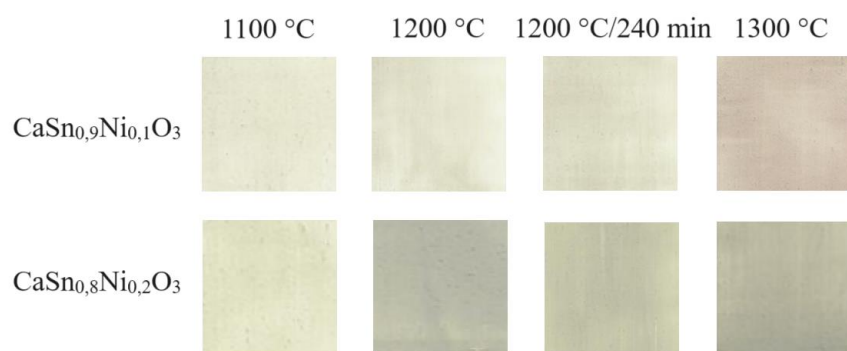
Tabulka 30: Barevné parametry pigmentů  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  podle metody přípravy a teploty kalcinace

$\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$					
metoda	T výpalu [°C]	L*	a*	b*	S
srážení	1000	59,5	4,0	6,8	7,9
	1100	62,3	2,3	8,5	8,8
	1200	64,5	0,5	8,1	8,1
	1200/600 min	70,6	-1,0	12,6	12,7
	1300	63,8	0,5	10,3	10,3
mokrý mechanoaktivace	1100	79,2	-1,8	12,1	12,3
	1200	72,4	-0,5	9,5	9,5
	1200/240 min	73,6	-0,7	11,3	11,3
	1300	68,5	1,1	10,2	10,2

Pigmenty  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  jsou o něco tmavší než  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ . Hodnoty jasu L\* jsou nižší přibližně o 5, výsledky a\* se rovněž o něco snížily, v případě srážení k nule, u mokré mechanoaktivace pak do záporných hodnot. Naopak výsledky b\* se oproti  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$  pigmentům nepatrně zvýšily. Kompletní výsledky zkoumání barevných parametrů pigmentu  $\text{CaSn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  lze nalézt v tabulce 30,



Obrázek 19: Vzorník pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  připravených srážením



Obrázek 20: Vzorník pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  připravených mokrou mechanoaktivací

### 3.4 Výsledky odrazivosti

Pro měření odrazivosti byly vybrány pouze některé vzorky a to ty, které měly slibné výsledky na základě rentgenové analýzy fázového složení. Měřeny tedy byly pigmenty o složení  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  a  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  připravené všemi metodami příprav. Teploty výpalu byly voleny ty, které přinášely nejlepší fázové složení. Výsledky hodnot odrazivosti jsou v tabulce 31 a 32.

Tabulka 31: Výsledky měření odrazivosti pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$

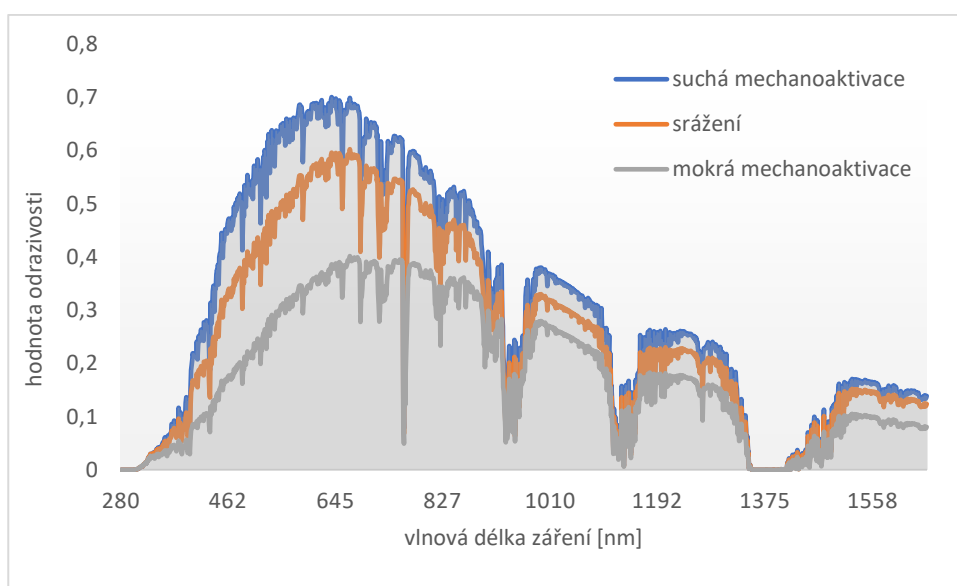
$\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$					
metoda	Suchá mechanoaktivace			Mokrá mechanoaktivace	Srážení
T výpalu [°C]	1050	1100	1150	1300	1200
R* [%]	41,5	44,1	47,3	42,1	37,2

Tabulka 32: Výsledky měření odrazivosti pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$

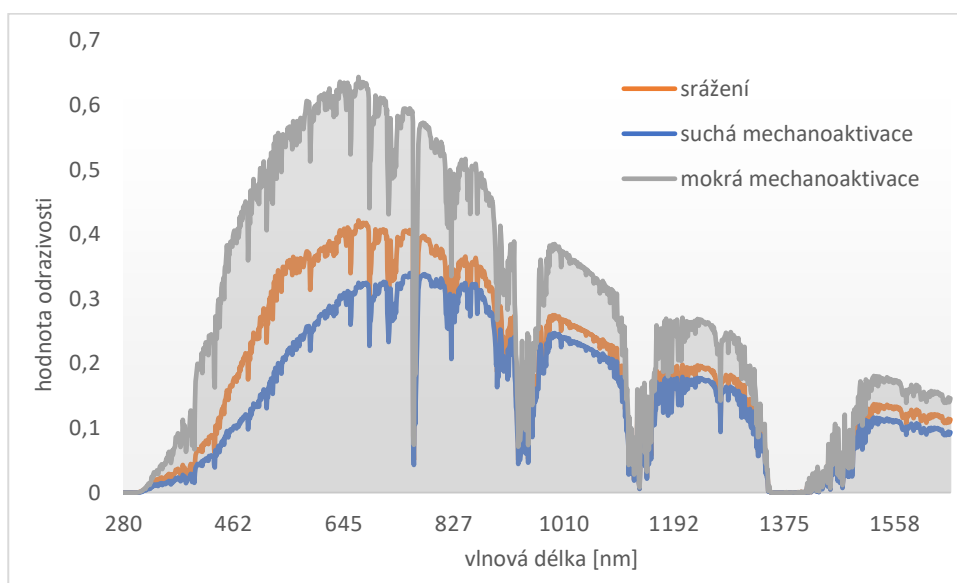
$\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$			
metoda	Suchá mechanoaktivace	Mokrá mechanoaktivace	Srážení
T výpalu [°C]	1200	1300	1200
R* [%]	22,5	26,3	27,8

Z tabulek je patrné, že pigmenty  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  mají obecně vyšší hodnoty solární odrazivosti než pigmenty  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ , což koresponduje s jejich hodnotou jasů, pigmenty s Fe jsou vždy světlejší, než pigmenty s Mn. Nicméně tyto dvě veličiny nelze dávat do jednoznačných souvislostí, v tom smyslu, že jas pigmentu určuje také jeho schopnost solární reflektivity. Jas pigmentů je parametr získaný měřením odrazivosti ve VIS oblasti a neznamena, že tmavší pigmenty vykazují nižší hodnoty solární odrazivosti. Všechny testované pigmenty vykazují hodnoty solární odrazivosti vyšší než 20 %, lze je tedy zařadit mezi takzvané chladivé pigmenty, to znamená, že omezují zvyšování teploty probarveného povrchu, ke kterému dochází vlivem absorpce NIR záření. U suché mechanoaktivace byla realizována měření tří různých pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , lišících se teplotou výpalu. Zde, je jednoznačné, že s rostoucí teplotou výpalu hodnota odrazivosti roste, alespoň tedy v rámci dané metody. Pigmenty

připravené mokrou mechanoaktivací byly vypáleny dokonce na 1300 °C, avšak hodnoty jejich odrazivosti jsou spíše průměrné. U železa mají nejvyšší hodnoty odrazivosti právě pigmenty připravené suchou aktivací, nejmenší je naopak odrazivost u pigmentu připraveného srážením. Porovnání hodnot jejich solární odrazivosti v závislosti na vlnové délce ukazuje Obrázek 21. Jiná situace je u pigmentů  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ , kde je trend opačný (Obrázek 22). Nejvyšší hodnoty odrazivosti má pigment připravený srážením, naopak nejnižší ten připravený suchou mechanoaktivací. Pigment připravený mokrou aktivací reakční směsí má hodnoty střední, blíže hodnotám srážení.



Obrázek 21: Porovnání hodnot solární odrazivosti  $R^*$  pigmentu  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  podle způsobu přípravy



Obrázek 22: Porovnání hodnot solární odrazivosti  $R^*$  pigmentu  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  podle způsobu přípravy



## 4 Závěr

Tato práce navazuje na předchozí výzkumy barevných pigmentů perovskitové struktury provedených na pracovišti katedry anorganické technologie. V části praktické byl realizován výzkum pigmentů  $\text{CaSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ . Jako dopující kov M byl vybrán mangan, a dále kovy triády železa, tedy železo, kobalt a nikl. Množství iontu dopovaného do struktury na pozici cínu bylo 0,1 a 0,2 stechiometrického množství. Po kalcinaci na rozličné teploty v intervalu 950 až 1300 °C byly realizovány analýzy některých vybraných vlastností.

Snímání rentgenové difrakce odhalilo, že většina pigmentů je vícefázových. Kromě perovskitové fáze se ve vzorcích nacházel buď spinel, nezreagovaný oxid, nebo druhý perovskit. Byly však připraveny i čisté jednofázové pigmenty o složení  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  a  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , a to metodou srážecí i metodou suché mechanoaktivace. V případě mokré mechanoaktivace se podařilo připravit téměř čistý perovskit o složení  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  při kalcinaci na vyšší teploty. Z vybraných složení se tedy jako nejslibnější jeví právě pigmenty s manganem a železem, a to vždy v nižším zastoupení tohoto cizího iontu ve struktuře.

Sledování velikostí částic odhalilo, že srážecí metoda přípravy poskytuje užší distribuci částic než metody suché i mokré mechanoaktivace, a částice takto připravené jsou většinou také nejmenší. Příčinou je, že příliš malé částice získávané třecími procesy v mechanoaktivačních zařízeních pak snáze podléhají spékání za vzniku větších aglomerátů. Další mletí za účelem snížení velikosti pak tyto rozdíly mezi jednotlivými metodami smazalo a částice o různém složení či metodě přípravy byly od sebe dále dle rozměrových parametrů nerozeznatelné.

U většiny pigmentů kromě těch připravených při okrajových podmínkách nebyl problém s aplikací do pojivového systému. Vyhotovené barevné nátěry měly barvy od béžové a hnědé u pigmentů s železem a manganem, přes šedou patřící nátěrům s Ni, až po šedo-černé vznikuvší u pigmentů s kobaltem. Na základě spektrofotometrických měření byly dále provedena měření barevných souřadnic  $L^*$ ,  $a^*$  a  $b^*$ . Z nich se jako nejzajímavější jeví nátěry  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  připravené srážením. Ty mají růžovo-béžové odstíny, které se svými barevnými parametry i vizuálním dojmem liší od pigmentů ostatních.

Kromě zajímavých barevných vlastností mají také pigmenty  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  a  $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  vysoké hodnoty odrazivosti v NIR oblasti. Právě tato vlastnost, je jednou ze slibných pro další využití připravených perovskitových pigmentů, protože takzvané chladivé pigmenty jsou moderní skupinou anorganických materiálů, která se poslední roky těší rostoucímu zájmu vědců z nejrůznějších odvětví.

## 5 Literatura

---

- [1] TITE, M.; PRADELL, T.; SHORTLAND, A. Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the late iron age onwards: a reassessment. *Archaeometry*. **2007**, doi: 10.1111/j.1475-4754.2007.00339.x.
- [2] CERRO, S.; LLUSAR, M.; GARGORI, C.; MONRÓS, G. Cool and photocatalytic yellow ceramic pigments; from lead-tin to Cr doped scheelite pigments. *Ceramics International*. **2018**, doi: /10.1016/j.ceramint.2018.11.150.
- [3] SANDALINAS, C.; RUIZ-MORENO, S. Lead–Tin–Antimony Yellow - Historical Manufacture, Molecular Characterization and Identification in Seventeenth-Century Italian Paintings. *Studies in Conservation*. **2004**, 49 (1), 41–52. doi:10.1179/sic.2004.49.1.41.
- [4] CLARK, R. J. H.; CRIDLAND, L.; KARIUKI, B. M.; HARRIS, K. D. M.; WITHNALL, R. Synthesis, structural characterisation and Raman spectroscopy of the inorganic pigments lead tin yellow types I and II and lead antimonate yellow: their identification on medieval paintings and manuscripts. *Journal of the Chemical Society*. **1995**, (16), 2577. doi:10.1039/dt9950002577.
- [5] HRADIL, D.; GRYGAR, T.; HRADILOVÁ, J.; BEZDIČKA, P.; GRUNWALDOVÁ, V.; FOGAŠ, I.; MILIANI, C. Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows. *Journal of Cultural Heritage*. **2007**, 8 (4), 377–386. doi:10.1016/j.culher.2007.07.001.
- [6] AGRESTI, G.; BARALDI, P.; PELOSI, C.; SANTAMARIA, U. Yellow pigments based on lead, tin, and antimony: Ancient recipes, synthesis, characterization, and hue choice in artworks. *Color Research & Application*. **2016**, 41(3), 226–231. doi:10.1002/col.22026.
- [7] HECK, M.; HOFFMANN, P. Analysis of Early Medieval Glass Beads - The Raw Materials to Produce Green, Orange and Brown Colours. *Microchimica Acta*. **2002**, 139 (1-4), 71–76. doi:10.1007/s006040200042.
- [8] HOFFMANN, P.; BICHLMEIER, S.; HECK, M.; THEUNE, C.; CALLAMER, J. Chemical composition of glass beads of the Merovingian period from graveyards in the Black Forest. Germany, *X-Ray Spectrometry*. **2000**, 29 (1), 92–100. doi:10.1002/(sici)1097-4539(200001/02)29:1<92::aid-xrs417>3.0.co;2-k.
- [9] Lead(II) oxide. *Merck*. online. Darmstadt: Merck, ©2019. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sigald/211907>. [cit. 10.12.2023].
- [10] Pretiox. *Precheza*. online. Přerov: Precheza ©2020. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/cz/produkty/pretiox>. [cit. 14.2.2024].
- [11] GHOSH, M.; PRALONG, V.; WATTIAUX, A.; SLEIGHT, A. W.; SUBRAMANIAN, M. A. Tin(II) Doped Anatase (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles: A Potential Route to “Greener” Yellow Pigments. *Chemistry – An Asian Journal*. **2009**, 4 (6), 881–885. doi:10.1002/asia.200900028.
- [12] ASHRAF, U.; KANU, A. S.; DENG, Q.; MO, Z.; PAN, S.; TIAN, H.; TANG, X. Lead (Pb) Toxicity; Physio-Biochemical Mechanisms, Grain Yield, Quality, and Pb Distribution Proportions in Scented Rice. *Frontiers in Plant Scienc*. **2017**, 8. doi:10.3389/fpls.2017.00259.

- 
- [13] WEIBEL, A.; BOUCHET, R.; SAVIN, S. L. P.; CHADWICK, A. V.; LIPPENS, P. E.; WOMES, M.; KNAUTH, P. Local Atomic and Electronic Structure in Nanocrystalline Sn-Doped Anatase TiO<sub>2</sub>. *ChemPhysChe.* **2006**, *7* (11), 2377–2383. doi:10.1002/cphc.200600370.
- [14] WEIBEL, A.; BOUCHET, R.; KNAUTH, P. Electrical properties and defect chemistry of anatase (TiO<sub>2</sub>). *Solid State Ionics.* **2006**, *177* (3-4), 229–236. doi:10.1016/j.ssi.2005.11.002.
- [15] LINISEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews.* **1995**, *95* (3), 735–758.
- [16] ZHENG, S. K.; WANG, T. M.; HAO, W. C.; SHEN, R. Improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin film by Sn ion implantation. *Vacuum.* **2002**, *65* (2), 155–159. doi:10.1016/s0042-207x(01)00424-9.
- [17] SNAITH, H. J.; DUCATI, C. SnO<sub>2</sub>-Based Dye-Sensitized Hybrid Solar Cells Exhibiting Near Unity Absorbed Photon-to-Electron Conversion Efficiency. *Nano Letters.* **2010**, *10* (4), 1259–1265. doi:10.1021/nl903809r.
- [18] DAGAR, J.; CASTRO-HERMOSA, S.; LUCARELLI, G.; CACIALLI, F.; BROWN, T. M. Highly efficient perovskite solar cells for light harvesting under indoor illumination via solution processed SnO<sub>2</sub> /MgO composite electron transport layers. *Nano Energy.* **2018**, *49*, 290–299. doi:10.1016/j.nanoen.2018.04.027.
- [19] JULIÁN, B.; BELTRÁN, H.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; FOLGADO, J. V.; VALLET-REGÍ, M.; REAL, R. P. A Study of the Method of Synthesis and Chromatic Properties of the Cr-SnO<sub>2</sub> Pigment. *European Journal of Inorganic Chemistry.* **2002**, *2002* (10), 2694–2700. doi:10.1002/1099-0682(200210)2002:10<2694::aid-ejic2694>3.0.co;2-n.
- [20] CORDONCILLO, E.; DEL RÍO, F.; CARDA, J.; LLUSAR, M.; ESCRIBANO, P. Influence of some mineralizers in the synthesis of sphene-pink pigments. *Journal of the European Ceramic Society.* **1998**, *18* (8), 1115–1120. doi:10.1016/s0955-2219(98)00010-7.
- [21] MIZOGUCHI, H.; WATTIAUX, A.; KYKYNESHI, R.; TATE, J.; SLEIGHT, A. W.; SUBRAMANIAN, M. A. Synthesis and characterization of Sn<sup>2+</sup> oxides with the pyrochlore structure. *Materials Research Bulletin.* **2008**, *43* (8-9), 1943-1948. doi:10.1016/j.materresbull.2008.03.011.
- [22] BIRCHALL, T.; SLEIGHT, A. W. Nonstoichiometric phases in the Sn-Nb-O and Sn-Ta-O systems having pyrochlore-related structures. *Journal of Solid State Chemistry.* **1975**, *13* (1-2), 118–130. doi:10.1016/0022-4596(75)90089-4.
- [23] WEST, R. A. *Basic solid state chemistry.* 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1999. ISBN 0-471-98755-7.
- [24] PAUDEL, T. R.; ZAKUTAYEV, A.; LANY, S.; D' AVEZAC, M.; ZUNGER, A. Doping Rules and Doping Prototypes in A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> Spinel Oxides. *Advanced Functional Materials.* **2011**, *21* (23), 4493–4501. doi:10.1002/adfm.201101469.
- [25] MASLENNIKOVA, G. N. Pigments of the spinel type. *Glass and Ceramics,* **2001**, *58* (5/6), 216–220. doi:10.1023/a:1012347200136.

- 
- [26] RAJ, A. K. V.; PRABHAKAR RAO, P.; DIVYA, S.; AJUTHARA, T. R. Terbium doped  $\text{Sr}_2\text{MO}_4$  [M = Sn and Zr] yellow pigments with high infrared reflectance for energy saving applications. *Powder Technology*, **2017**, *311*, 52–58. doi:10.1016/j.powtec.2017.01.089.
- [27] GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*. **2014**, *8* (7), 506–514. doi:10.1038/nphoton.2014.134.
- [28] ŠNAJDAROVÁ, M. *Aplikační možnosti perovskitových sloučenin typu  $\text{SrSnO}_3$* . Pardubice, 2018. Univerzita Pardubice, Fakulta Chemicko-technologické. Katedra anorganické technologie.
- [29] FIERRO, J. L. G. *Metal Oxides: Chemistry and Application*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. ISBN 0-8247-2371-6.
- [30] ZHU, J.; LI, H.; ZHONG, L.; XIAO, P.; XU, X.; YANG, X.; LI, J. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catalysis*. **2014**, *4* (9), 2917–2940. doi:10.1021/cs500606g.
- [31] DOHNALOVÁ, Ž.; ŠULCOVÁ, P.; TROJAN, M. Preparation and selected properties of pigments on base of Ln-doped  $\text{CaSnO}_3$ . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2008**, *93* (3), 857–861. doi:10.1007/s10973-008-9305-7.
- [32] HROCH, J.; DOHNALOVÁ, Ž.; ŠULCOVÁ, P. Impact of synthesis method on the properties of near-infrared region-reflective  $\text{SrSn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$  brown pigment, *Ceramics International*, **2023**, *49* (15), 25246–25252. doi: 10.1016/j.ceramint.2023.05.058.
- [33] DOHNALOVÁ, Ž.; ŠULCOVÁ, P.; BĚLINA, P. Pink NIR pigment based on Cr-doped  $\text{SrSnO}_3$ . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2019**, doi:10.1007/s10973-019-08522-z.
- [34] LUŇÁKOVÁ, P.; TROJAN, M.; LUXOVÁ, J.; TROJAN, J.  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ : A new yellow pigment based on a perovskite structure. *Dyes and Pigments*. **2013**, *96* (1), 264–268. doi:10.1016/j.dyepig.2012.07.022.
- [35] DOHNALOVÁ, Ž.; GORODYLOVA, N.; ŠULCOVÁ, P.; VLČEK, M. Synthesis and characterization of terbium-doped  $\text{SrSnO}_3$  pigments. *Ceramics International*, **2014**, *40* (8), 12637–12645. doi:10.1016/j.ceramint.2014.04.110.
- [36] ZHANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of  $\text{SrSnO}_3$  perovskite. *Chemical Physics Letters*, **2006**, *418* (1-3), 174–178. doi:10.1016/j.cplett.2005.10.122.