

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

2022

Ing. Jan Hroch

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE

Syntéza a studium perovskitů

Disertační práce

AUTOR PRÁCE: Ing. Jan Hroch

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.

2022

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF INORGANIC TECHNOLOGY

Synthesis and investigation of perovskites

Thesis

AUTHOR: Ing. Jan Hroch

SUPERVISOR: doc. Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.

2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Syntéza a studium perovskitů jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 15.9.2022

Ing. Jan Hroch v. r.

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval své vedoucí práce, doc. Ing. Žanetě Dohnalové, Ph.D. za odborné a organizační vedení při zpracování této práce. Dále bych chtěl poděkovat všem zaměstnancům Katedry anorganické technologie. Mé dík patří také výzkumnému pracovišti CEMNAT, které mi umožnilo využít moderní vybavení pro analýzu vybraných perovskitových pigmentů.

Mé poděkování patří mé mamce, která měla se mnou trpělivost, a podporovala mě při studiu na Univerzitě Pardubice. A také bych rád poděkoval svému nevlastnímu tátovi a rád bych mu věnoval tuto práci in memoriam.

Anotace

Tato práce se zabývá studiem keramických pigmentů s perovskitovou strukturou. Výzkum je zaměřen na pigmenty typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, kde substituce x nabývá hodnot 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 a 0,5. Pigmenty byly připraveny klasickou keramickou metodou, srážecí metodou, suchou mechanoaktivací a mokrou mechanoaktivací. Připravené pigmenty byly charakterizovány nejen z hlediska jejich barevných vlastností, ale také fázového složení, granulometrického složení a odrazivosti v blízké infračervené oblasti.

Klíčová slova

Keramické pigmenty, struktura SrSnO_3 , perovskity, odrazivost v blízké infračervené oblasti, barevné vlastnosti

Annotation

This work deals with the investigation of ceramic pigments on the basis of perovskite structure. The research is focused on the pigments of $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ type, where substitution x moves in 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 and 0,5. The pigments were prepared by classical ceramic route, precipitation method, dry and wet mechanoactivation. The prepared pigments were characterized not only for their colour properties, but also in terms of phase composition, particle size distribution and reflectivity in near-infrared region.

Keyword

Ceramic pigments, SrSnO_3 , perovskites, NIR reflectivity, colour properties

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	9
SEZNAM TABULEK	12
Seznam použitých symbolů a zkratk	14
Úvod	15
1 Teoretická část	16
1.1 Anorganické pigmenty	16
1.1.1 Keramické pigmenty	18
1.1.1.1 Klasifikace keramických pigmentů	18
1.1.2 Perovskity	20
1.1.3 Popis perovskitové struktury	20
1.1.4 Defekty v perovskitové struktuře ASnO_3	23
1.1.5 Příprava perovskitových sloučenin ASnO_3	25
1.1.5.1 Reakce v pevné fázi	26
1.1.5.2 Hydrotermální metoda	29
1.1.5.3 Srážecí metoda	32
1.1.5.4 Sol – gel metoda	34
1.1.6 Hnědé pigmenty	36
2 Experimentální část	39
2.1 Použité chemikálie a zařízení	39
2.1.1 Použité chemikálie na syntézu pigmentů	39
2.1.2 Použitá zařízení	39
2.2 Příprava pigmentů typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ klasickou keramickou metodou	40
2.3 Příprava pigmentů typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ s využitím mokré mechanické aktivace	40
2.4 Příprava pigmentů typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ za pomoci suché mechanické aktivace	41
2.5 Příprava pigmentů typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ klasickou keramickou metodou s přidavkem mineralizátorů	41
2.6 Příprava pigmentů typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ metodou srážení	41
2.7 Zpracování kalcinátu	42
2.8 Aplikace pigmentů do organického pojivového systému	42
2.9 Měření barevných vlastností pigmentů	43
2.10 Měření distribuce velikosti částic	43
2.11 Měření rentgenové difrakční analýzy	44
2.12 Měření odrazivosti v oblasti NIR	44

2.13	Termická analýza.....	44
2.14	Skenovací elektronová mikroskopie.....	45
3	Výsledky a diskuse	46
3.1	Určení fázového složení pigmentů v závislosti na použité metodě přípravy	46
3.1.1	Fázová analýza pigmentů připravených metodou KKM.....	46
3.1.2	Fázová analýza pigmentů připravených s přidavkem mineralizátorů	49
3.1.3	Fázová analýza pigmentů připravených metodou MMA	50
3.1.4	Fázová analýza pigmentů připravených metodou SMA	53
3.1.5	Fázová analýza pigmentů připravených metodou srážení.....	56
3.2	Granulometrické složení připravených pigmentů v závislosti na použité metodě přípravy.....	59
3.2.1	Výsledky měření velikosti částic pigmentů připravených KKM.....	59
3.2.2	Výsledky měření velikosti částic pigmentů připravených s příměsí mineralizátorů	61
3.2.3	Výsledky měření velikosti částic pigmentů připravených MMA	62
3.2.4	Výsledky měření velikosti částic pigmentů připravených SMA.....	64
3.2.5	Výsledky měření velikosti částic pigmentů připravených metodou srážení... ..	65
3.3	Hodnocení barevných vlastností pigmentů po aplikaci do organického pojiva	66
3.3.1	Vliv kalcinační teploty a substituce x na barevné vlastnosti pigmentů připravených metodou KKM	66
3.3.2	Vliv mineralizátorů na barevnost pigmentů	70
3.3.3	Vliv kalcinační teploty a substituce x na barevné vlastnosti pigmentů připravených MMA	73
3.3.4	Vliv kalcinační teploty a substituce x na barevné vlastnosti pigmentů připravených SMA.....	77
3.3.5	Vliv kalcinační teploty a substituce x na barevné vlastnosti pigmentů připravených metodou srážení	81
3.4	Hodnocení odrazivosti pigmentů v NIR oblasti v závislosti na použitém způsobu přípravy.....	85
3.4.1	Odrazivost vzorků připravených metodou KKM.....	85
3.4.2	Vliv přidavku mineralizační složky na odrazivost pigmentů.....	87
3.4.3	Odrazivost pigmentů připravených MMA	88
3.4.4	Odrazivost vzorků připravených SMA	89
3.4.5	Odrazivost práškových materiálů připravených srážecí metodou.....	90
3.5	Hodnocení termické stability	92

3.6	Výsledky měření termické analýzy pigmentů	94
3.6.1	Termická analýza reakční směsi připravené metodou KKM	94
3.6.2	Termická analýza reakční směsi po SMA	95
3.7	Výsledky sledování perovskitových pigmentů za pomoci elektronového mikroskopu	96
3.7.1	Vliv syntézního postupu na morfologii částic před kalcinací	96
3.7.2	Vliv syntézního postupu na morfologii částic po kalcinaci	97
3.7.3	Vliv mineralizátorů na morfologii částic	98
4	Závěr	101
5	Literatura	104
6	Seznam autorových publikací	110
6.1	Seznam autorových publikací jako hlavního autora	110
6.2	Seznam autorových publikací jako spoluautora	111
7	Přílohy – vzorníky	112

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Ideální kubická krystalová struktura ABX_3	21
Obrázek 2: Schéma difúzních pochodů při reakci v pevné fázi	26
Obrázek 3: SEM snímky vzorků s různou koncentrací manganové sloučeniny: a) 0,02 M; b) 0,06 M a c) 0,1 M.....	31
Obrázek 4: SEM snímky perovskitů $SrSn_{1-x}Fe_xO_3$: a) $x = 0$; b) $x = 0,01$; c) $x = 0,05$	33
Obrázek 5: Fázové složení pigmentů $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ připravených KKM.....	48
Obrázek 6: Fázové složení pigmentů $SrSn_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ připravených KKM.....	48
Obrázek 7: Fázové složení pigmentů $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ připravených mokrou MA	52
Obrázek 8: Fázové složení pigmentů $SrSn_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ připravených MMA.....	53
Obrázek 9: Fázové složení pigmentů $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ připravených SMA	55
Obrázek 10: Fázové složení pigmentů $SrSn_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ připravených SMA	55
Obrázek 11: Difraktogramy vzorku $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ po vysrážení a následném výpalu na 1050 °C.....	56
Obrázek 12: Difraktogramy pigmentů $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ připravených srážecí metodou.....	58
Obrázek 13: Difraktogramy pigmentů $SrSn_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ připravených srážecí metodou.....	58
Obrázek 14: Vliv mletí na tvar distribučních křivek vzorku $SrSn_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ připravený KKM s kalcinační teplotou 1400 °C.....	59
Obrázek 15: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v plném tónu pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené KKM s kalcinačními teplotami 1200 °C a 1400 °C.....	67
Obrázek 16: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené KKM s kalcinačními teplotami 1200 °C a 1400 °C	69
Obrázek 17: Vliv použitých mineralizátorů na barevné vlastnosti vzorků $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ s teplotou kalcinace 1050 °C a 1300 °C aplikovaných do organického pojiva v plném tónu	71
Obrázek 18: Vliv použitých mineralizátorů na barevné vlastnosti vzorků $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ s teplotou kalcinace 1050 °C a 1300 °C aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1.....	72
Obrázek 19: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v plném tónu pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené MMA s kalcinačními teplotami 1200 °C a 1400 °C.....	74
Obrázek 20: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené MMA s kalcinačními teplotami 1200 °C a 1400 °C	76
Obrázek 21: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v plném tónu pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené SMA s kalcinačními teplotami 1200 °C a 1400 °C.....	78
Obrázek 22: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené SMA s kalcinačními teplotami 1200 °C a 1400 °C	80

Obrázek 23: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v plném tónu pro pigmenty $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravené metodou srážení s kalcinačními teplotami 700 °C a 1050 °C	82
Obrázek 24: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 pro pigmenty $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravené metodou srážení s kalcinačními teplotami 700 °C a 1050 °C	84
Obrázek 25: Spektra naměřené odrazivosti a solární odrazivosti pigmentů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ připravených za pomoci KKM	86
Obrázek 26: Spektra naměřené odrazivosti a solární odrazivosti pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ připravené s mineralizátory pro teplotu výpalu 1200 °C	88
Obrázek 27: Spektra naměřené odrazivosti a solární odrazivosti pigmentů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ připravených MMA	89
Obrázek 28: Spektra naměřené odrazivosti a solární odrazivosti pigmentů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ připravených SMA	90
Obrázek 29: Spektra solární R^* a naměřené odrazivosti vzorků $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ připravené za pomoci srážení	92
Obrázek 30: Termické chování vzorku $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ ($m = 49,42$ mg)	93
Obrázek 31: Termické chování vzorku $\text{SrSn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($m = 45,32$ mg)	94
Obrázek 32: DTA/TG křivky reakční směsi připravené KKM s obsahem MnO_2 ($m = 93,41$ mg)	95
Obrázek 33: DTA/TG křivky aktivované suchou mechanoaktivací pro přípravu $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ ($m = 102,73$ mg)	96
Obrázek 34: SEM snímky perovskitových prekurzorů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ před výpalem	97
Obrázek 35: SEM snímky perovskitových pigmentů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ po výpalu	98
Obrázek 36: SEM snímky perovskitových pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ po výpalu na 1200 °C	100
Obrázek 37: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených KKM a aplikovaných do organického pojiva v plném tónu	112
Obrázek 38: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených KKM a aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1	113
Obrázek 39: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ připravených za pomoci mineralizátorů a aplikovaných do organického pojiva v plném tónu	114
Obrázek 40: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ připravených za pomoci mineralizátorů a aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1	115
Obrázek 41: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených MMA a aplikovaných do organického pojiva v plném tónu	116
Obrázek 42: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených MMA a aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1	117
Obrázek 43: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených SMA a aplikovaných do organického pojiva v plném tónu	118
Obrázek 44: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených SMA a aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1	119
Obrázek 45: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených srážecí metodou a aplikovaných do organického pojiva v plném tónu	120

Obrázek 46: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených srážecí metodou a aplikovaných do organického pojiva v řaděm tónu 1:1	121
Obrázek 47: Barevné možnosti komerčního pigmentu Brown 20	121

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Indexy lomů pro vybrané anorganické pigmenty	17
Tabulka 2: Přehled hostitelských mřížek a jejich teploty tání	18
Tabulka 3: Klasifikace keramických pigmentů podle CPMA	19
Tabulka 4: Symbolika poruch podle Kröger-Vinka	24
Tabulka 5: Energetická bilance vzniku defektu ve struktuře ASnO_3	24
Tabulka 6: Reakční mechanismy nestechiometrie ASnO_3	25
Tabulka 7: Porovnání vybraných vlastností metod pro přípravu perovskitových sloučenin	26
Tabulka 8: Zastoupení fází získané Rietveldovou metodou pro vzorky s kalcinací $850\text{ }^\circ\text{C}$	28
Tabulka 9: Komerčně vyráběné hnědé pigmenty a jejich značení	38
Tabulka 10: Fázové složení pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených KKM.....	47
Tabulka 11: Fázové složení pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ připravených za pomoci mineralizačních přísad	50
Tabulka 12: Fázové složení pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených MMA	51
Tabulka 13: Fázové složení pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených SMA	54
Tabulka 14: Fázové složení pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených metodou srážením.....	57
Tabulka 15: Distribuce velikosti částic pigmentů připravených KKM.....	61
Tabulka 16: Distribuce velikosti částic pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ připravených s příspěvkem mineralizačních přísad.....	62
Tabulka 17: Distribuce velikosti částic pigmentů připravených MMA	63
Tabulka 18: Distribuce velikosti částic pigmentů připravených SMA	65
Tabulka 19: Distribuce velikosti částic pigmentů připravených metodou srážením	66
Tabulka 20: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených KKM aplikovaných do organického pojiva v plném tónu	68
Tabulka 21: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených KKM aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1.....	69
Tabulka 22: Vliv použitých mineralizátorů a kalcinační teploty na barevné vlastnosti vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ aplikovaných do organického pojiva v plném tónu	71
Tabulka 23: Vliv použitých mineralizátorů a kalcinační teploty na barevné vlastnosti vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1	73
Tabulka 24: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených MMA aplikovaných do organického pojiva v plném tónu	75
Tabulka 25: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených MMA aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1.....	77
Tabulka 26: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených SMA aplikovaných do organického pojiva v plném tónu	79

Tabulka 27: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených SMA aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1.....	81
Tabulka 28: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených metodou srážení aplikovaných do organického pojiva v plném tónu.....	83
Tabulka 29: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených metodou srážení aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1	85
Tabulka 30: Vypočítané solární odrazivosti R^* vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených KKM.....	86
Tabulka 31: Hodnoty solární odrazivosti R^* pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ připravených s mineralizačními přísadami	87
Tabulka 32: Solární odrazivosti R^* pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených MMA.....	89
Tabulka 33: Solární odrazivosti R^* vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených SMA	90
Tabulka 34: Kalkulované odrazivosti R^* pro vzorky $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravené srážecí metodou	91

Seznam použitých symbolů a zkratek

a*	barevná souřadnice (zelená – červená)
a.u.	použitá jednotka intenzity u XRD – „arbitrary units“
b*	barevná souřadnice (žlutá – modrá)
CPMA	systém asociace výrobců barevných pigmentů
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	diferenční termická analýza
d ₁₀	mezní velikost částic pro 10 obj. % nejmenších částic
d ₅₀	střední velikost částic (medián)
d ₉₀	mezní velikost částic pro 90 obj. % nejmenších částic
E _g	energie zakázaného pásu [eV]
ENDO	endotermní
EXO	exotermní
IR	infračervené záření
KKM	klasická keramické metoda (reakce v pevné fázi)
L*	souřadnice jasu
MMA	mokrý mechanoaktivace
NIR	blízká infračervená oblast
PG17	zelený pigment 17 (Pigment green 17)
S	sytost barvy
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SMA	suchá mechanoaktivace
R	naměřená odrazivost [%]
REACH	legislativní nařízení Evropské unie o chemických látkách
R*	kalkulovaná solární odrazivost [%]
r _{ion}	iontový poloměr [nm]
T _{kalcinace}	kalcinační teplota [°C]
T _{pik}	teplotní minimum píku na DTA křivce [°C]
UV	ultrafialové záření
VIS	viditelné záření
XRD	rentgenová difrakční analýza
Y119	YELLOW 119
ΔE _{CIE*}	celková barevné difference mezi vzorkem a standardem
Δm	změna hmotnosti [%]

Úvod

Anorganické pigmenty jsou práškové materiály, které jsou schopny vybarvovat prostředí např. plasty, keramiku, nátěrové hmoty. Samotná chemická výroba těchto prášků se v dnešní době řídí hesly tří E, což znamená: efektivně řídit technologický proces s nízkou spotřebou energie, ekonomicky vést celý proces výroby s co možná nejmenšími náklady a být ekologicky ohleduplný k životnímu prostředí. S ekologickou stránkou výroby souvisí legislativní nařízení Evropské unie pod zkratkou REACH. Tato legislativa umožňuje povolit či zakázat používání chemických látek [1]. Zákazy se týkají také anorganických pigmentů, hlavně těch s těžkými kovy (např. Pb, Cr⁶⁺), ale také možného zákazu pigmentů s obsahem Cr³⁺. Trojmocný chrom je ovšem základním stavebním kamenem téměř všech hnědých pigmentů, proto je kladen důraz na výzkum možných náhrad v podobě hnědých perovskitových pigmentů.

S hodně diskutovaným nedostatkem energie a s globálním oteplováním jsou čím dál více studie zaměřeny na tzv. cool pigmenty. Tyto pigmenty mají za cíl snížit energetickou náročnost při klimatizování vnitřního prostoru v letním období. Nanesením fasádní barvy s cool pigmentem dochází k odražení slunečního infračerveného záření a tím je sníženo ohřívání povrchu stěny a současně proniká méně tepla do obytných prostor bydlení.

Jelikož nebyly možnosti přípravy perovskitové struktury SrSnO₃ s přídavkem Mn⁴⁺ detailněji studovány, staly se předmětem této práce. Kromě výzkumu přípravy práškových materiálů byla práce zaměřena na jejich následné testování z hlediska pigmentově aplikačních vlastností. Jednalo se o sledování barevných možností, distribuci velikosti částic, termické stability, odrazivosti v NIR oblasti a fázového složení. V neposlední řadě byl kladen důraz na ekologickou nezávadnost a na patřičnou ekonomickou stránku daných syntézních postupů.

1 Teoretická část

1.1 Anorganické pigmenty

Slovo pigment pocházelo z latinského výrazu pigmentum a označovalo barevnost materiálu. V období středověku tento výraz popisoval barevné varianty dekorací a také se uplatňoval v terminologii biologie k popisu rostlinného a živočišného extraktu [2]. V současnosti si pod tímto pojmem představíme práškové materiály, které mají po aplikaci do pojiva vybarvovací, krycí a případně jiné speciální vlastnosti např. vykazují vysokou termickou odolnost. Pigment není v pojivu rozpustný, ale je pouze dispergován a tvoří s pojivem heterogenní směs. Pod výrazem pojivo si můžeme představit např. nátěrové hmoty, plasty, pryže, stavební hmoty, smalty atd. Pigmenty tedy poskytují ochranu podkladového materiálu před slunečním zářením (UV, VIS, IR), současně dodávají pojivům barevné vlastnosti, zvyšují životnost a využitelnost výrobků z estetického hlediska [3, 4].

Kvalita pigmentu je dána fyzikálně-optickými vlastnostmi (barevností, kryvostí), podílem nečistot, strukturou, reaktivností, velikostí a tvarem částic. Kryvost pigmentu způsobuje zneprůchodnění světla prostředím a současně dodává danému podkladu neprůhlednost. Anorganické pigmenty lze rozdělit do třech skupin – základní, speciální pigmenty a plniva. Základní pigmenty dále můžeme podle mechanismu kryvosti rozdělit na bílé, barevné a černé. U bílých pigmentů (např. ZnO, ZnS, TiO₂) je absorpce velmi nízká oproti rozptylu světla. S tím také souvisí index lomu pigmentů případně rozdíl indexu lomu pigmentu a pojiva. Hranice indexu lomu dobře kryvého pigmentu je označována jako 1,7 a vyšší. Vysokých hodnot indexu lomu dosahují obě modifikace titanové běloby (anatas a rutil), jak je možné vidět v tabulce 1. Barevné pigmenty (např. Cr₂O₃, Fe₂O₃, BiVO₄) mají specifické vlastnosti při zakalování prostředí, u nich se projevuje tzv. selektivní absorpce. To znamená, že u těchto pigmentů probíhá absorpce světla pouze určitých vlnových délek a ostatní vlnové délky se odrážejí. U černých pigmentů (saze) převládá absorpce světla nad rozptylem. Barevnost pigmentů je dána vjemem lidského oka a odrazem světla od barevné vrstvy [5, 6].

Tabulka 1: Indexy lomů pro vybrané anorganické pigmenty [6]

Název	Chemický vzorec	Index lomu
Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2,98
Rutil	TiO_2	2,80
Anatas	TiO_2	2,55
Vanadičnan bismutitý	BiVO_4	2,45
Magnetit	Fe_3O_4	2,42
Zinková běloba	ZnO	2,00
Saze	C	1,97
Kobaltová modř	CoAl_2O_4	1,74
Ultramarín	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaS}_n)$	1,50

Druhou skupinou jsou speciální pigmenty, které mají kromě krycích schopností ještě speciální vlastnost. Tyto pigmenty můžeme podle vlastností rozdělit do pěti základních skupin, které se nazývají antikorozi, perleťové, luminiscenční, pigmenty odrazivé v NIR oblasti a keramické pigmenty [7, 8]. Jako antikorozi pigmenty se označují pigmenty aplikované do nátěrových hmot, které pak mají korozně – inhibiční vlastnosti. Hlavním úkolem těchto pigmentů je vytvořit ochranný povlak na povrchu kovu, omezit tvorbu koroze a současně pomáhat narušit chemickou reakci na rozhraní mezi kovem a korozivním prostředím. Dříve používaný fosforečnan zinečnatý a jeho substituční modifikace s přidavkem Mo, Fe, Ca, Ba jsou v současné době nahrazovány orthofosforečnany (hydroxyapatity) nebo modifikovanými polyfosforečnany (fosforečnan hlinitý s přidavkem křemičitanu vápenatého nebo s fosforečnanem strontnatým). [9, 10, 11]. Perleťové pigmenty vytváří perleťový vzhled prostředí. Mezi tyto pigmenty patří slídy s povlakem oxidu titaničitého, případně chlorid-oxid bismutitý. Pigmenty jsou využívány jako přísady do kosmetických výrobků, nátěrových hmot tzv. metalíz, bižuterie [12]. Luminiscenční pigmenty jsou další skupinou speciálních pigmentů, které jsou využívány v průmyslu. Mezi velmi známé luminiscenční pigmenty patří sulfid zinečnatý a jeho různé modifikace vzniklé dopováním dalšími kovy [13]. Čtvrtou skupinou speciálních pigmentů jsou pigmenty s odrazivostí v NIR oblasti, které jsou také často nazývány jako cool pigmenty – chladivé pigmenty. Tyto pigmenty se vyznačují vysokou schopností odrazet sluneční záření v NIR oblasti (780 – 2500 nm). Tato oblast představuje přibližně 50 % z celkového slunečního záření, které má za následek ohřev povrchu předmětů. Vytvořené reflexní vrstvy z NIR pigmentů snižují akumulaci povrchového tepla a spotřebu energie spojenou s chlazením vnitřních prostorů. Díky tomu nacházejí tyto pigmenty uplatnění v podobě fasádních barev, vybarvení střešních krytin či plastů v automobilovém průmyslu [8, 14]. Příkladem komerčně vyráběného cool pigmentu je oxid chromitý s přidavkem hematitu, který je označován jako „Cool colour PG17“ [15]. Do poslední skupiny speciálních

anorganických pigmentů jsou řazeny keramické pigmenty, které jsou blíže uvedeny v následující kapitole.

Poslední skupinou anorganických pigmentů jsou plniva. Jedná se o práškové materiály, které nemají potřebné krycí schopnosti (index lomu menší než 1,7) a jsou přidávány do systému za účelem změny technologických vlastností (např. rychlejší schnutí nátěrové hmoty) nebo snížení ceny výsledných produktů [4].

1.1.1 Keramické pigmenty

Keramické pigmenty se odlišují od základních pigmentů vysokou termickou a chemickou odolností. Vysoká stabilita pigmentů umožňuje aplikaci za vysokých teplot do roztavených nebo částečně roztavených sklovin bez ztráty barevné stálosti. Barevnost, termická a chemická stabilita keramických pigmentů je závislá na krystalové struktuře. Přehled termické odolnosti, v podobě teploty tání, vybraných hostitelských mřížek je uveden v tabulce 2. Hostitelská mřížka je tvořena z vysoce stabilního minerálu a v čisté podobě je bezbarvá, proto je nutné pro získání barevných odstínů začlenit do mřížky chromoforovou příměs. Začlenění chromoforu do mřížky je podmíněno kalcinací výchozích surovin při vysokých teplotách (až 1600 °C) [16, 17]. Jako výchozí suroviny se používají oxidy nebo sloučeniny, které při vysokých teplotách na oxidy přechází např. hydroxidy, uhličitany, šťavelany. Chromofor je tvořen ionty s nezaplněnými d nebo f orbitaly, jedná se tak o ionty přechodných d – prvků případně lanthanoidů (Fe, Mn, V, Sm, Pr, Tb, atd.) [17, 18].

Tabulka 2: Přehled hostitelských mřížek a jejich teploty tání [19]

Hostitelská mřížka	Chemický vzorec	T _{tání} [°C]
Baddeleyit	ZrO ₂	2700
Rutil	TiO ₂	1870
Spinel I.	MgAl ₂ O ₄	1850
Kassiterit	SnO ₂	1800
Zirkon	ZrSiO ₄	1750
Spinel II.	TiZn ₂ O ₄	1750
Sfén	CaO·SnO ₂ ·SiO ₂	1250
Granát	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	1220

1.1.1.1 Klasifikace keramických pigmentů

V současné době se pro třídění keramických pigmentů používá systém podle CPMA. Tento systém třídí pigmenty na základě krystalické mřížky do 14 tříd. Pigmenty lze popsat

třemi číselnými symboly, kde první číslo popisuje třídu zařazení podle krystalové struktury (viz. Tabulka 3), druhé číslo určuje pořadí pigmentu a třetí číslo značí barevný odstín.

Číselné třídění barevného odstínu podle CPMA:

- | | |
|-----------------------------------|----------------|
| 1 – fialový až červeno-modrý | 6 - žlutohnědý |
| 2 – modrý až modrozelený | 7 - hnědý |
| 3 – zelený | 8 – šedý |
| 4 – žlutý až petrklíčový | 9 - černý |
| 5 – růžový, korálový až broskvový | |

Keramické pigmenty jsou členěny také podle jejich termické odolnosti a s tím spojené aplikace v průmyslu do tří skupin. První skupina, označována jako kategorie A, se zabývá suspendovanými pigmenty ve sklovině, u kterých je vyžadována nejvyšší termická a chemická odolnost (přes 1000 °C). Používají se převážně k barvení keramických glazur, hmot a smaltů. Druhou skupinou je kategorie B, která se soustředí na suspendované pigmenty v polymerech a plastech. Je na ně kladen střední stupeň na termickou odolnost (kolem 500 °C). Uplatňují se převážně k barvení termoplastů, vysokoteplotních pryskyřic, automobilových komponentů. Do poslední kategorie C jsou řazeny pigmenty, u kterých je vyžadována velmi malá nebo téměř žádná termická odolnost. Pigmenty jsou využitelné pro barvení inkoustů a organických povlaků [20, 21, 22].

Tabulka 3: Klasifikace keramických pigmentů podle CPMA [22]

Třída CPMA	Jméno struktury	Kategorie aplikace	Třída CPMA	Jméno struktury	Kategorie aplikace
I.	Baddeleyit	A	VIII.	Fosfát	B, C
II.	Boritan	B	IX.	Priderit	A, B, C
III.	Korund, Hematit	A, B	X.	Pyrochlor	A
IV.	Granát	A	XI.	Rutil, Kasiterit	A, B, C
V.	Olivín	A	XII.	Sfén	A
VI.	Periklas	A	XIII.	Spinel	A, B, C
VII.	Fenakit	A	XIV.	Zirkon	A

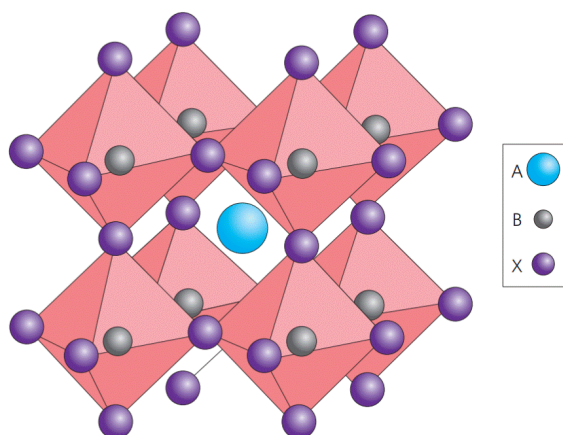
Ovšem je nutné podotknout, že v uvedených klasifikacích chybí zařazení netradičních keramických pigmentů jako např. anortitové, willemitové nebo perovskitové pigmenty.

1.1.2 Perovskity

První zmínky o perovskitových sloučeninách se datují od roku 1839, kdy byla poprvé popsána struktura odvozená od minerálu CaTiO_3 . Z chemického hlediska je popsán jako podvojný oxid titaničito-vápenatý, který za pokojové teploty tvoří ortorombickou strukturu s parametry mřížky $a = 5,367 \text{ \AA}$; $b = 5,443 \text{ \AA}$; $c = 7,644 \text{ \AA}$. Při teplotě okolo $597 \text{ }^\circ\text{C}$ přechází na tetragonální strukturu, která je stabilní do teploty $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě nastává přechod na kubickou strukturu [23, 24]. Barva minerálu se pohybuje od hnědožluté do černé a je zapříčiněna přítomností nečistot (např. Zr, Ce). Tvrdost minerálu je podle Mohsovy stupnice hodnocena jako středně tvrdá (5,5-6,0). Je dobře rozpustný v silných kyselinách např. H_2SO_4 , HF. Mezi významná naleziště patří oblasti v Kanadě, Německu, České republice, Rusku a Slovensku [25].

1.1.3 Popis perovskitové struktury

Obecné označení struktury je ABX_3 , kde A, B jsou kationty s rozdílným iontovým poloměrem. V ideální kubické krystalové struktuře s prostorovou grupou $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, která je zobrazena na obrázku 1, má kationt A koordinační číslo 12 a s anionty tvoří kubické uspořádání. Kationt B má koordinační číslo rovno 6 a s anionty tvoří oktaedry BX_6 . Většinou je aniontové místo X zaplněno kyslíkem, ale může být obsazeno také halogenidem, sírou nebo dusíkem. Kombinací substitucí na místě kationtů A, B a za podmínky, že suma oxidačních čísel kationtů musí být rovna 6 pro zachování elektroneutality, lze připravit tyto kyslíkaté perovskity: $\text{A}^{1+}/\text{B}^{5+}$ - např. KNbO_3 ; $\text{A}^{2+}/\text{B}^{4+}$ - např. SrSnO_3 ; $\text{A}^{3+}/\text{B}^{3+}$ - např. LaFeO_3 . V případě halogenidů je substituce omezena pouze na $\text{A}^{1+}/\text{B}^{2+}$ - např. KCaCl_3 [26, 27].



Obrázek 1: Ideální kubická krystalová struktura ABX_3 [27]

Trojrozměrná kubická struktura je tvořena vrstvami ZYZ, kde vrstva Z je popsána jako AO a vrstva Y je BO_2 . Těsné uspořádání těchto vrstev a hexagonální symetrie umožňují smykové posunutí rovin. Tím může dojít k vytvoření jinak směrově orientovaných sekvencí oktaedru BO_6 a k následné změně struktury nejčastěji na ortorombickou nebo trigonální [28]. K deformaci struktury může docházet těmito způsoby:

- 1) zkreslením oktaedru při elektronové nestabilitě kationtu B, která má za následek tvorbu Jahn-Tellerova oktaedru BO_6 např. $LaMnO_3$;
- 2) vytěsněním kationtu z oktaedru, které je způsobeno elektronovou nestabilitou např. $BaTiO_3$;
- 3) rotací nebo nakloněním oktaedru, jenž vznikají při kompenzaci vzdálenosti vazby A-O a při současném zachování koordinace okolo kationtu B např. $MgSiO_3$ [29].

Stabilita a předpoklad vzniku ideální kubické struktury je popsána Goldschmidtovým tolerančním faktorem (t) a je definován rovnicí (1):

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \cdot (R_O + R_B)} \quad (1)$$

kde R_A , R_B a R_O jsou iontové poloměry kationtů A a B, respektive kyslíkového aniontu. V případě ideální kubické perovskitové struktury nabývá toleranční faktor hodnoty 1. Pro kubické perovskity se t nachází v rozmezí 0,8 – 0,97, ale i v tomto intervalu lze nalézt sloučeniny, které netvoří idealizovanou strukturu. Stabilitu a vznik kubické struktury ovlivňují také teplota, tlak a složení. Kromě tolerančního faktoru se udává i poměr iontových poloměrů kationtu B a kyslíkového aniontu ($\mu = \frac{R_B}{R_O}$), který se nazývá oktaedrický faktor. Hodnota μ se u

kubických struktur pohybuje v rozmezí 0,4 – 0,7. Vynesením vypočtených hodnot obou faktorů v závislosti $f(t) = \mu$ lze získat grafické znázornění kubické a nekubické struktury [27, 30].

Toleranční faktor t má přesnost určení vzniku stabilní struktury oxidických perovskitů 83 %. Při studiu sloučenin s těžkými halogenidy dochází k rapidnímu poklesu přesnosti určení stabilní formy perovskitu (33 % - jodidy, 51 % - chloridy). Tento nedostatek informací o halogenidových perovskitech omezuje objev nových materiálů. Bylo proto nutné upravit rovnici (1) pro výpočet tolerančního faktoru podle Goldschmidta na výsledný tvar (2):

$$\tau = \frac{r_X}{r_B} - n_A \cdot \left(n_A - \frac{\frac{r_A}{r_B}}{\ln \frac{r_A}{r_B}} \right) \quad (2)$$

kde n_A odpovídá oxidačnímu číslu kationtu A; r_A , r_B a r_X jsou iontové poloměry iontu. Podle podmínky, že platí $r_A > r_B$, pak platí pro vznik kubické struktury $\tau < 4,18$. Uvedená úprava rovnice zvýšila přesnost určení např. 91 % - jodidy, 90 % - chloridy a 92 % - oxidy [31].

Uvedené rovnice (1) a (2) byly použity pro predikci struktury cíničitanů s kovy alkalických zemin $ASnO_3$ ($A = Ca, Sn, Ba$). K výpočtu tolerančních faktorů t , τ byly použity tyto iontové poloměry: $Ca^{2+} - 1,00 \text{ \AA}$; $Sn^{4+} - 0,69 \text{ \AA}$; $O^{2-} - 1,4 \text{ \AA}$; $Sr^{2+} - 1,18 \text{ \AA}$; $Ba^{2+} - 1,35 \text{ \AA}$ [32, 33]. Výpočtem bylo zjištěno, že faktor t přesně určil strukturu jen u $BaSnO_3$ ($t = 0,93$). Kubická struktura $BaSnO_3$ má parametry mřížky $a = 4,139 \text{ \AA}$ a prostorovou grupu $Pm3m$. U $SrSnO_3$ ($t = 0,87$) a $CaSnO_3$ ($t = 0,81$) došlo k nesprávnému přiřazení idealizované struktury. V případě $SrSnO_3$ je struktura ortorombická s prostorovou grupou $Pbnm$ a s pseudokubickými parametry mřížky $a = 5,709 \text{ \AA}$; $b = 5,703 \text{ \AA}$; $c = 8,065 \text{ \AA}$. $CaSnO_3$ také podle určení není kubická, ale vyskytuje se v ortorombické struktuře s parametry mřížky $a = 5,681 \text{ \AA}$; $b = 5,517 \text{ \AA}$; $c = 7,934 \text{ \AA}$. V případě studovaných cíničitanů alkalických zemin upravená rovnice (2) umožnila určit správné struktury [33, 34].

1.1.4 Defekty v perovskitové struktuře ASnO_3

Struktura ASnO_3 může obsahovat bodové, čárové, plošné a objemové defekty. Významnými poruchami ve struktuře jsou bodové defekty, mezi které patří:

- vakance – chybí atomy v mřížkové pozici - V_A'' , V_{Sn}'''' , V_O'' ;
- intersticiály – atomy se nenachází v mřížkovém uzlu, ale mimo něj - Sn_i'''' , O_i'' , A_i'' ;
- příměsi – atomy jsou nahrazeny v uzlovém bodě cizími atomy - Sn_A'' , A_{Sn}'' [28].

Uvedené poruchy jsou značeny podle Kröger-Vink symboliky a jsou uvedeny v tabulce 4. Bodové poruchy jsou nejčastěji tvořeny v párech a jejich mechanismy jsou popsány takto:

1) Frenkelovy defekty – intersticiály a vakance vzniknou současně:
 $\text{Sn}_{\text{Sn}} \leftrightarrow V_{\text{Sn}}'''' + \text{Sn}_i''''$ (3)



2) Schottkyho defekty – současný vznik vakance kationtů a aniontu:
 $0 \leftrightarrow V_A'' + V_{\text{Sn}}'''' + 3V_O'' + \text{ASnO}_3$ (6)

3) Antisite defekty – současná výměna pozic iontů bez nutnosti kompenzace náboje:



[35, 36].

Tabulka 4: Symbolika poruch podle Kröger-Vinka [36]

Symbol defektu	Popis defektu	Symbol defektu	Popis defektu
V_{Sn}''''	vakance kationtu Sn^{4+}	A_{Sn}''	kationt A^{2+} v pozici iontu Sn^{4+}
Sn_i''''	intersticiální kationt Sn^{4+}	Sn_A''	kationt Sn^{4+} v pozici iontu A^{2+}
O_i''	intersticiální poloha kyslíku	A_i''	intersticiální kationt A^{2+}
V_O''	kyslíková vakance	V_A''	vakance kationtu A^{2+}

Energie potřebné pro vznik Frenkelovy, Schottkyho a Antisite poruchy jsou zobrazeny v tabulce 5. Pro struktury $CaSnO_3$, $SrSnO_3$ je energetické upořádání tvorby defektů: Antisite < Schottky < O Frenkel < A Frenkel < Sn Frenkel. U struktury $BaSnO_3$ je energetická situace defektů odlišná a je v následujícím pořadí: Schottky < O Frenkel < Antisite < Sn Frenkel < A Frenkel. Z výsledků je zřejmé, že nejpriznivějšími defekty pro strukturu $ASnO_3$ jsou Schottkyho poruchy. U struktur $CaSnO_3$ a $SrSnO_3$ jsou také velmi významné Antisite defekty, kdy dochází k výměnám pozic Ca-Sn a Sr - Sn. Frenkelovy poruchy se ve strukturách $ASnO_3$ příliš nevyskytují kvůli kovalentnímu charakteru vazeb v A-O a Sr-O, případně díky deficitu A^{2+} při vyšších teplotách a následně omezené tvorbě intersticiálních pozic. [36, 37].

Tabulka 5: Energetická bilance vzniku defektu ve struktuře $ASnO_3$ [36]

Defekty	Značení	Energie defektu [eV]		
		$CaSnO_3$	$SrSnO_3$	$BaSnO_3$
Frenkelovy	Sn Frenkel	4,89	4,37	5,50
	O Frenkel	3,95	3,52	3,85
	A Frenkel	4,17	3,73	5,64
Schottkyho	Schottky	2,91	2,29	2,02
Antisite	$A_A + Sn_{Sn}$	2,15	2,28	5,04

Při přípravě $ASnO_3$ hraje také nesmírnou roli složení dvou binárních reaktantů, tj. AO a SnO_2 . Tyto výchozí suroviny mohou tvořit nestechiometrické oxidy a lze tak předpokládat, že vzniknou také nestechiometrické struktury $ASnO_3$. Nestechiometrie se projevuje nepřesným poměrem kationtů A^{2+} , Sn^{4+} s kyslíkovým aniontem a je vyjádřena parametrem nestechiometrie δ . Pokud je tento parametr větší než 0, nachází se ve struktuře větší množství kationtových vakancí s nadbytkem kyslíku. Záporné hodnoty δ naznačují nedostatek kyslíku ve struktuře, které se projevují intersticiálními pozicemi kationtů nebo vakancemi kyslíku [17, 36].

Nstechiometrické sloučeniny mohou být tvořeny dvěma způsoby: buď přebytkem AO nebo SnO_2 . Možné reakční mechanismy a reakční entalpie jsou popsány v tabulce 6. Z uvedených výsledků je patrné, že v případě přebytku AO, budou převládat reakční

mechanismy 2 a 3. Mechanismus 2 je popsán vznikem kyslíkových vakancí a polohou kationtu A^{2+} v místě kationtu Sn^{4+} . Rovnice 3 popisuje nestechiometrii vznikem intersticiální polohy A^{2+} a umístění kationtu A^{2+} v mřížkovém uzlu kationtu Sn^{4+} . Ostatní mechanismy jsou málo pravděpodobné, jelikož jejich entalpie je velmi vysoká 5 – 14 eV. Pokud je v nadbytku SnO_2 je energeticky velmi přívětivá rovnice č. 8. Při tomto mechanismu vznikají vakance kationtu A^{2+} a kationt Sn^{4+} se nachází v pozici A^{2+} . Naopak nejméně pravděpodobný výsledek je rovnice 6, u které je energetické náročnost v rozmezí 15 – 20 eV se současným vznikem intersticiálních poloh kyslíku a Sn^{4+} [36].

Tabulka 6: Reakční mechanismy nestechiometrie $ASnO_3$ [36]

Nadbytek	Č. rovnice	Rovnice mechanismu	ΔH [eV]		
			BaSnO ₃	SrSnO ₃	CaSnO ₃
AO	1	$AO \leftrightarrow A_i^{\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime}$	14,3	10,1	10,2
	2	$2 AO + Sn_{Sn} + O_O \leftrightarrow ASnO_3 + V_O^{\bullet\bullet} + A_{Sn}^{\prime\prime}$	2,2	1,8	2,4
	3	$3 AO + Sn_{Sn} \leftrightarrow ASnO_3 + A_{Sn}^{\prime\prime} + A_i^{\bullet\bullet}$	3,7	2,2	2,4
	4	$AO + Sn_{Sn} + 2 O_O \leftrightarrow ASnO_3 + V_{Sn}^{\prime\prime\prime\prime} + 2 V_O^{\bullet\bullet}$	5,5	7,0	8,5
	5	$3 AO + Sn_{Sn} \leftrightarrow ASnO_3 + V_{Sn}^{\prime\prime\prime\prime} + 2 A_i^{\bullet\bullet}$	6,2	4,3	4,4
SnO ₂	6	$SnO_2 \leftrightarrow 2 O_i^{\prime\prime} + Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	19,6	15,0	16,5
	7	$2 SnO_2 + A_A \leftrightarrow ASnO_3 + Sn_A^{\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime}$	5,4	3,3	3,2
	8	$3 SnO_2 + 2 A_A \leftrightarrow 2 ASnO_3 + Sn_A^{\bullet\bullet} + V_A^{\prime\prime}$	2,1	1,0	1,3
	9	$SnO_2 + A_A + O_O \leftrightarrow ASnO_3 + V_A^{\prime\prime} + V_O^{\bullet\bullet}$	3,3	3,6	5,5
	10	$3 SnO_2 + 2 A_A \leftrightarrow 2 ASnO_3 + Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2 V_A^{\prime\prime}$	3,6	2,7	3,9

1.1.5 Příprava perovskitových sloučenin $ASnO_3$

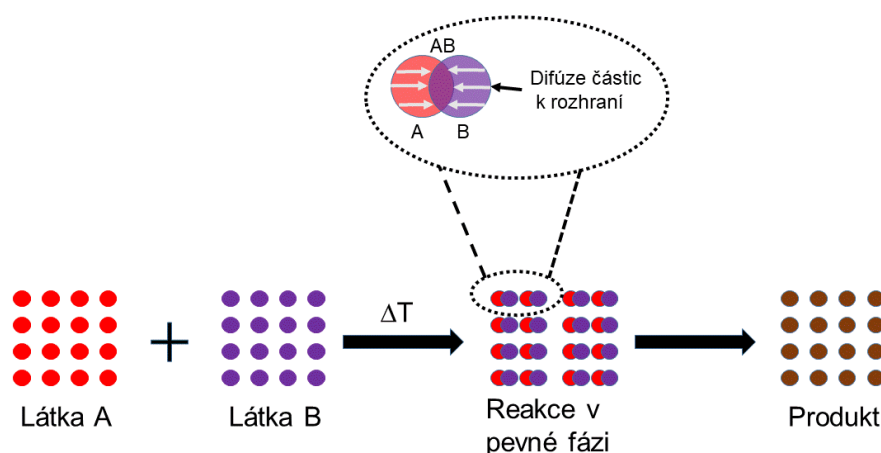
V literatuře lze nalézt mnoho poznatků o přípravě perovskitových cíničitanů s obecným vzorcem $ASnO_3$. Některé významné metody přípravy jsou popsány v následujících kapitolách. Shrnutí charakteristických vlastností vybraných syntézních postupů je zobrazeno v tabulce 7.

Tabulka 7: Porovnání vybraných vlastností metod pro přípravu perovskitových sloučenin [38, 39]

Metoda syntézy	Velikost částic [nm]	Čistota produktu	Kontrola složení	Teplota kalcinace [°C]
Reakce v pevné fázi	>1000	malá	žádná	>1100
Mechanická aktivace	>1000	malá	žádná	>1000
Hydrotermální	>100	velmi vysoká	velmi dobrá	600-800
Srážecí	>10	vysoká	dobrá	700-800
Sol-gel	>10	velmi vysoká	velmi dobrá	700-1000

1.1.5.1 Reakce v pevné fázi

Často používanou a velmi dobře známou metodou je příprava reakcemi v pevné fázi, která je zejména v oblasti výroby anorganických pigmentů označována jako klasická keramická metoda. Jako výchozí suroviny pro tuto metodu lze použít oxidy kovů anebo sloučeniny, které tepelným rozkladem přejdou na oxidy např. uhličitany, hydroxidy. Metoda je založená na homogenizaci výchozích surovin a následné kalcinaci za vyšších teplot až 1600 °C. Kalcinace je obvykle provedena s délkou zadržky na dané teplotě několika hodin, aby byla umožněna migrace kationtů krystalickými zrny za vzniku požadovaných produktů. Reakce probíhají na rozhraních pevných látek, když ionty difundují z objemu na rozhraní mezi částicemi [39, 40]. Celý tento difúzní proces je popsán schematicky na obrázku 2. Nesmírnými výhodami této metody je dobrá reprodukovatelnost, jednoduchost a dostatek experimentálních dat v literatuře [41, 42, 43].



Obrázek 2: Schéma difúzních pochodů při reakci v pevné fázi [39]

Použití této metody bylo publikováno při přípravě keramických pigmentů na bázi SrSnO_3 dopovaných ionty Cr^{3+} . Příprava těchto pigmentů byla založena na částečném nahrazení iontů Sn^{4+} ionty chromu. Tato substituce byla vybrána z hlediska získání termicky stabilních pigmentů s růžovo – červeným odstínem. Pro přípravu zmiňovaného pigmentu byly použity jako výchozí suroviny SrCO_3 , SnO_2 a Cr_2O_3 , které byly následně homogenizovány ve hmoždířovém mlýnu. Poté byla provedena kalcinace směsi v teplotním rozsahu $900 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodin. Výsledky rentgenové difrakční analýzy prokázaly jednofázový produkt při teplotě kalcinace $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě vznikl pevný roztok SrSnO_3 , který vykrytalizoval v kubické struktuře s mřížkovým parametrem $a = 4,034\text{ \AA}$. V literatuře je také uvedeno, že připravené pigmenty dosahovaly velmi dobré odrazivosti v blízké infračervené oblasti, konkrétně se jednalo o solární odrazivosti podle standardu ASTM G173-03 v rozmezí $R^* = 49 - 61\%$ [41].

Za účelem získání luminiscenčních pigmentů s červeno – oranžovým odstínem byly připraveny sloučeniny na bázi SrSnO_3 dopované ionty samaria. V tomto případě byly jako výchozí suroviny použity SrCO_3 , SnO_2 a Sm_2O_3 . Tyto sloučeniny byly důkladně homogenizovány v hmoždířovém mlýnu po dobu 1 hodiny. Homogenizované směsi byly poté vypalovány při teplotě kalcinace $1350\text{ }^\circ\text{C}$ s dobou zádrže 4 hodiny. Rentgenová prášková difrakce detekovala difrakční linie, které odpovídaly pouze kubické struktuře SrSnO_3 s mřížkovými parametry $a = 0,8079\text{ nm}$. Luminiscenční vlastnosti těchto pigmentů byly vysvětleny dvěma teoriemi, které souvisí se zavedením Sm^{3+} do struktury SrSnO_3 . První teorie předpokládá, že ionty Sm^{3+} by měly mít vyšší tendenci se začleňovat do perovskitové struktury místo iontů Sr^{2+} [$2\text{Sm}^{3+} + 3\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Sm}^{3+}_{\text{Sr}^{2+}} + V''_{\text{Sr}^{2+}}$]. Tím by byly vyvolány dva kladné ($\text{Sm}^{3+}_{\text{Sr}^{2+}}$) defekty a jeden záporný defekt ($V''_{\text{Sr}^{2+}}$) pro zachování elektro neutrality. Druhou možností je, že by došlo k nahrazení iontů Sn^{4+} , a tím by vznikl negativní defekt ($\text{Sm}^{3+}_{\text{Sn}^{4+}}$). Současně s tím by se vytvořila volná kyslíková místa (V_{O_2}'') pro kompenzaci záporných nábojů. V souladu s uvedenými teoriemi se defekty $\text{Sm}^{3+}_{\text{Sn}^{4+}}$ a $V''_{\text{Sr}^{2+}}$ chovaly jako tzv. děrové pasti, zatímco defekty $\text{Sm}^{3+}_{\text{Sr}^{2+}}$ a V_{O_2}'' mohly fungovat jako tzv. elektronové pasti. Ionty Sm^{3+} neměly v tomto perovskitu pouze roli aktivátoru, který poskytoval červeno – oranžové světlo, ale také funkci poskytovatele pastí [42].

Pro usnadnění a urychlení difúzních pochodů při reakci v pevné fázi je možné k výchozím surovinám přidávat tzv. mineralizátory. Tyto sloučeniny fungují jako taviva v systému a umožňují lepší dotyk částic v pevné fázi. Současně však mohou fungovat jako katalyzátory snížením aktivační energie reakce. Mezi nejčastěji používané mineralizátory lze

zařadit: H_3BO_3 , Li_2CO_3 , LiF , NaF , NaCl , Na_2CO_3 [43, 44]. Klasická keramická metoda s využitím mineralizátorů byla například použita pro přípravu čistého CaSnO_3 , který se zpracovává pro výrobu senzorů, případně pro fotokatalytické reformování ethanol-vodného roztoku na vodík [45]. V tomto případě byl studován vliv typu mineralizátoru (NaCl , KCl , LiCl , NaCl-KCl , NaCl-LiCl a KCl-LiCl) na čistotu produktu. V prvním kroku byly výchozí suroviny SnO_2 a CaCO_3 homogenizovány v achátové třecí misce s požadovaným mineralizátorem po dobu 5 minut. Následně byla směs kalcinována při teplotách 850 a 1000 °C s dobou zádrže 3 hodiny. Po kalcinaci byly vodorozpustné chloridové soli odstraněny z produktu promýváním horkou vodou. Poté byla sledována čistota vzorku za pomoci rentgenové difrakční analýzy a zastoupení nečistot s přispěním Rietveldovy metody. Výsledky jsou zobrazeny v tabulce 8. Bylo zjištěno, že nejvyšší intenzita a čistota fáze CaSnO_3 byla detekována u mineralizační směsi KCl-LiCl . V případě této mineralizační směsi došlo ke snížení teploty kalcinace o 300 °C a snížení doby kalcinace až o 20 hodin oproti klasické keramické metodě bez použití mineralizátorů [46].

Tabulka 8: Zastoupení fází získané Rietveldovou metodou pro vzorky s kalcinací 850 °C [46]

Mineralizátor	Fázové složení [% hm.]		
	CaSnO_3	SnO_2	CaSn(OH)_6
KCl-LiCl	87,7	12,3	0
NaCl-LiCl	82,6	17,4	0
LiCl	70,1	29,9	0
NaCl	66,0	26,2	7,8
KCl	47,3	32,3	20,4
NaCl-KCl	45,5	37,1	17,4

Metoda mechanické aktivace je založena na kulovém mletí výchozích směsí. Při zachycení a rozdrčení částic směsi mezi mlecími tělesy dojde k akumulaci přebytečné potenciální energie. Ta, je následně využita k rozrušení vazeb mezi částicemi, tvorbě defektů a k povrchovým změnám částic. Při vysoce energetickém mletí tak nedochází pouze ke zmenšování velikosti částic, ale také ke generování aktivních míst na povrchu částic, které souvisí se zvýšením reaktivity sloučenin. Vznik a koncentraci aktivních center lze ovlivnit navázkou reaktantů, velikostí a materiálem mlecí nádoby, množstvím, průměrem a hustotou mlecích těles, rychlostí otáčení, dobou mletí a prostředím [47].

Perovskity s krystalovou strukturou SrSnO_3 dopované ionty Mo^{6+} a $\text{Tb}^{3+,4+}$ byly studovány z hlediska použití jako barevné pigmenty. Sloučeniny SnO_2 , Tb_4O_7 , SrCO_3 a MoO_3 byly navázeny v požadovaném stechiometrickém poměru a za pomoci achátové misky

s tloučkem byla provedena homogenizace. Vysoce energetické mletí homogenizované směsi bylo provedeno v planetovém mlýnku s rychlostí otáčení 200 otáček za minutu po dobu 6 hodin s využitím 1 cm achátových kuliček v mlecím poměru 20:1. Aktivované směsi byly dvoustupňově kalcinovány. První stupeň probíhal při teplotě 1000 °C s dobou kalcinace 3 hodiny a poté byl proveden druhý stupeň výpalu při teplotách 1100 – 1500 °C se stejnou dobou kalcinace jako v prvním stupni. U výsledných práškových materiálů byl zkoumán vliv substituce a teploty kalcinace na barevný odstín. Nejzajímavější zelený pigment byl připraven při teplotě 1500 °C s označením $\text{SrO}-0.65\text{SnO}_2-0.05\text{MoO}_3-0.075\text{Tb}_4\text{O}_7$. Kromě zajímavé zelené barvy poskytl jako jediný jednu fázi, a to konkrétně SrSnO_3 s kubickou strukturou. V ostatních případech nedošlo buď k doreagování výchozích surovin, nebo nebyly dopující ionty začleněny do struktury. Za pomoci žárového mikroskopu byla vyhodnocena termická stabilita připravených pigmentů, která byla vyšší než 1400 °C. Takto vysoká hodnota z nich dělá velmi kvalitní keramické pigmenty [48].

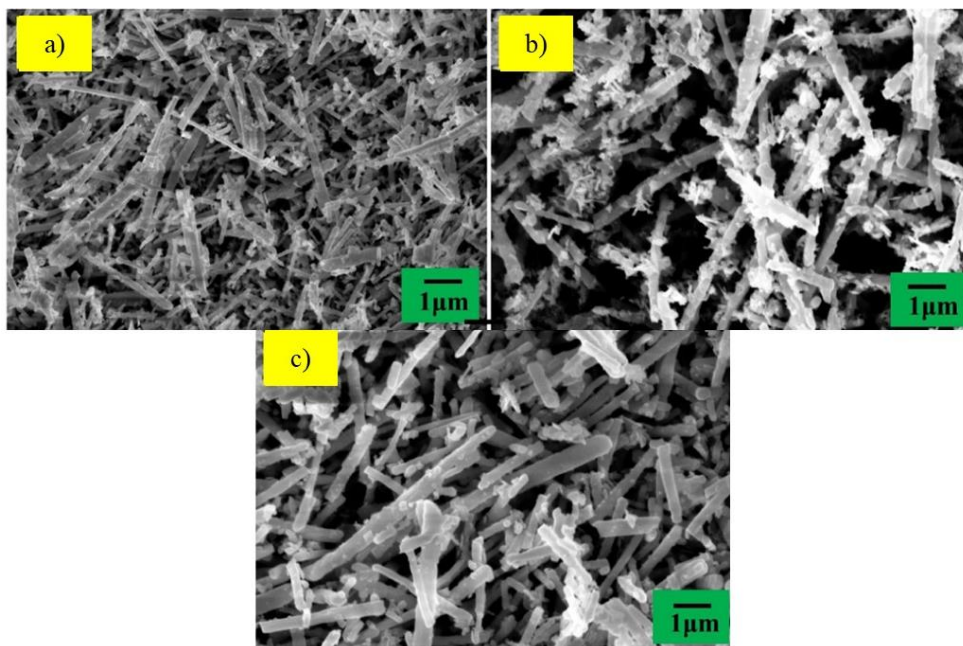
Dielektrické částice BaSnO_3 byly připraveny mechanickou aktivací výchozích surovin BaCO_3 a SnO_2 ve stechiometrickém poměru 1:1. Mechanická aktivace byla provedena mokrou cestou v prostředí toluenu. Aktivace proběhla s podmínkami mletí: 200 otáček za minutu po dobu 8 hodin, mlecí poměr 10:1 a jako mlecí tělíska sloužily zirkon oxidové kuličky. Směs po aktivaci byla kalcinována při teplotě 1350 °C po dobu 2 hodin. Podle XRD analýzy jsou parametry kalcinace dostačující pro vznik jednofázové kubické struktury BaSnO_3 s velikostí krystalitů 50 nm. Cínicitan barnatý při měření absorpčních spekter v rozsahu vlnových délek 200 – 700 nm vykazoval výrazné absorpční píky v oblasti 200 – 300 nm, v oblasti viditelného spektra neprobíhala absorpce a jeví se tak bezbarvě. Z absorpčního maxima v UV oblasti byla spočítána šířka zakázaného pásu, která je rovna $E_g = 2,8$ eV (literatura uvádí $E_g = 3,1$ eV). Připravené částice cínicitanu barnatého jsou vhodné pro výrobu nano polovodičových součástek [49].

1.1.5.2 Hydrotermální metoda

V současné době, kdy je kladen vysoký důraz na snížení energetické náročnosti a odpadů z výroby, je tato metoda intenzivně zkoumána. Hydrotermální metoda používá speciálně uzavřenou nádobu – autokláv pro udržení specifických podmínek reakce. Zahřátím autoklávu s vodným roztokem v teplotním rozsahu 150 – 300 °C dochází ke zvýšení tlaku až na 15 MPa. Těmito specifickými podmínkami je umožněno rozpuštění a rekrytalizování látek, které jsou za normálních podmínek velmi málo rozpustné nebo nerozpustné ve vodě. Princip tvorby krystalů je popsán čtyřmi kroky. Nejprve se reaktanty rozpustí při hydrotermálních podmínkách

a současně vstupují do roztoku v podobě iontů. V druhém kroku jsou tyto ionty odděleny teplotním rozdílem v autoklávu. Následně dojde k jejich transportu do nízkoteplotní oblasti autoklávu a k přesycení roztoku. V třetím kroku následuje adsorpce, desorpce a případné rozklady iontů na růstovém rozhraní krystalů prekursoru. Poslední krok je založen na finální tvorbě krystalů prekursorů. Tento krok je hodně ovlivněn dobou zadržky, pH a teplotou prostředí [50, 51].

Hydrotermální syntézou s následnou kalcinací prekursorů byl připraven perovskitový materiál SrSnO_3 dopovaný ionty manganu. Jako zdroje cínu, stroncia a manganu byly vybrány tyto sloučeniny: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Vodné roztoky $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ [$c = 0,18 \text{ M}$] a $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [$c = 0,2 \text{ M}$] byly připraveny odděleně za stálého míchání po dobu 15 minut. Poté byly roztoky smíchány a za stálého míchání byl přidán roztok $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o požadované koncentraci [$c = 0,02$; $0,06$ nebo $0,1 \text{ M}$]. Následně bylo nutné upravit pH do bazické oblasti za pomoci 2 M NaOH , aby vznikla sraženina, která byla přenesena do autoklávu. Nádoba se sraženinou byla ohřáta v peci na teplotu $160 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 15 hodin. Usazený prekursor byl poté promyt, vysušen a rozemlet. Granulometricky upravený práškový prekursor byl kalcinován při teplotě $900 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 7 hodin. Výsledné nanotyčinky s tloušťkou v rozmezí $180 - 280 \text{ nm}$ (Obrázek 3) byly testovány z hlediska fotoluminiscenčních, optických a magnetických vlastností. Vyšší koncentrace Mn^{2+} iontů způsobila zvýšení intenzity luminiscence při vlnové délce 461 nm , která odpovídá d-d přechodu Mn^{2+} iontu [${}^4\text{T}_1 - {}^6\text{A}_1$] ve struktuře SrSnO_3 . Dopováním struktury došlo také k výrazné změně magnetického chování sloučeniny, která se může uplatňovat ve spintronických aplikacích. Kromě těchto uvedených vlastností byla sledována i optická absorbance v rozmezí vlnových délek $250 - 900 \text{ nm}$, která byla použita pro výpočet zakázaného pasu. Šířka zakázaného pasu (E_g) se pohybovala okolo $2,25 \text{ eV}$, což je výrazné snížení oproti $4,1 \text{ eV}$ u nedopované struktury. Slibné výsledky tohoto výzkumu poukázaly na možné použití jako modré LED diody do LCD obrazovek [52].



Obrázek 3: SEM snímky vzorků s různou koncentrací manganové sloučeniny: a) 0,02 M; b) 0,06 M a c) 0,1 M [52]

Nanostruktury se zabudovanými ionty železa ve struktuře CaSnO_3 byly zkoumány z hlediska optických, magnetických a strukturních vlastností. K přípravě těchto struktur byly použity $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a NaOH , který podpořil tvorbu prekurzoru $\text{Fe}:\text{CaSn}(\text{OH})_6$. Pro přípravu tohoto prekurzoru byly nejprve připraveny roztoky $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. K roztoku dusičnanu za stálého míchání byl po kapkách přidán roztok dusičnanu železitého o koncentracích 1, 3 nebo 5 %. Dusičnanová směs byla poté pomalu smíchána s cíničitanem a za stálého míchání byl přidán polyethylen glykol o koncentraci 0,1 M. K vytvoření prekurzorové suspenze bylo pH upraveno na hodnotu 10 za pomoci NaOH a směs byla nepřetržitě míchána po dobu 1 hodiny. Výsledná suspenze byla přenesena do autoklávu a ohřívána při teplotě $180\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin. Zreagovaná prekurzorová směs byla přečištěna acetonem, ethanolem a vodou a následně vysušena. K přetvoření prekurzoru na požadovaný produkt byla provedena kalcinace při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$ s dobou zádrže 5 hodin. Stejný postup byl použit i pro přípravu CaSnO_3 bez přídavku železa. Výsledky XRD analýzy potvrdily začlenění iontů železa do struktury CaSnO_3 a také zvýšení velikosti krystalitů z 32 nm (0 % Fe) na 39 nm (5 % Fe). K určení vlivu dopantů na šířku zakázaného pásu byla použita spektra absorpance v rozsahu vlnové délky 200 – 600 nm. Se zvyšujícím obsahem dopantu Fe došlo k poklesu hodnot E_g , konkrétně ze 4,27 eV (0 % Fe) na 3,04 eV (5 % Fe). Přítomnost kyslíkových vakancí a defektů s rostoucím množstvím dopantu Fe v krystalové struktuře cíničitanu byly také podpořeny nalezením emisních píků při vlnových

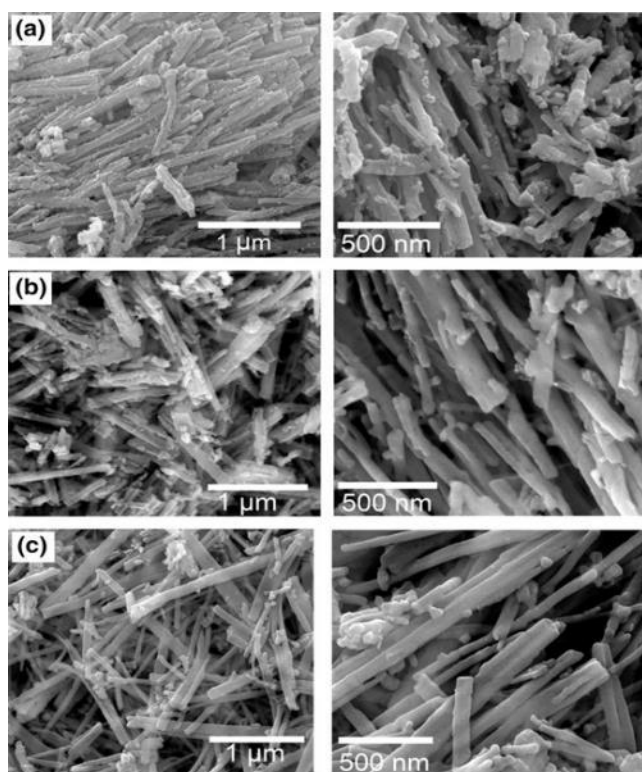
délkách 401 nm a 467 nm za pomoci fotoluminiscenční spektroskopie. Sloučeniny by se tak mohly uplatnit v optoelektronice či spintronice [53].

Další studie zkoumá optické, luminiscenční, magnetické a elektrochemické vlastnosti dopované struktury CaSnO_3 ionty manganu a ceru. Pro přípravu nedopovaného CaSnO_3 byly ve stechiometrickém poměru naváženy $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a CaCl_2 . Obě sloučeniny byly odděleně rozpuštěny v destilované vodě za pomoci ultrazvuku po dobu 10 minut. Po rozpuštění byly roztoky pomalu smíchány a nepřetržitě míchány. Pro tvorbu bílé sraženiny bylo nutné upravit pH na hodnotu okolo 10 pomocí NaOH a také bylo přidáno pár kapek 0,1 M polyethylen glykolu. Reakční směs byla intenzitě míchána po dobu 2 hodin a poté předána do 100 ml autoklávu, který byl zaplněn do cca 75 % svého objemu. Ohřev autoklávu probíhal při teplotě 180 °C po dobu 24 hodin. Následně byl vzniklý prekurzor $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ přečištěn ethanolem, vodou a acetonem. Přečištěný prekurzor byl usušen a následně kalcinován při teplotě 950 °C po dobu 6 hodin. Stejný postup byl použit pro přípravu dopovaných vzorků (1 – 10 % mol.), kde jako zdroj manganu posloužil $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a zdroj ceru CeCl_2 . Výsledky XRD analýzy ukázaly, že dopanty nezpůsobily posuny difrakčních linií ortorombické struktury CaSnO_3 . Mimo hlavní fáze CaSnO_3 byla nalezena stopová množství nečistot v podobě SnO_2 , CaO a Ce_2O_3 . Optickou absorbcí bylo zjištěno snížení hodnot zakázaného pásu z 4,3 eV (čistý CaSnO_3) na 2,4 eV v případě manganu a v případě ceru na 2,3 eV. Při použití excitačního světla o vlnové délce 240 nm byla u vzorku s manganem zjištěna výrazná emise při $\lambda = 500$ nm, která odpovídá přechodu Mn^{2+} iontu [${}^4\text{T}_1 - {}^6\text{A}_1$]. U vzorku s cerem byly zjištěny dva emisní píky. První pík s vrcholem 360 nm byl způsoben přechodem [${}^5\text{d} - {}^2\text{F}_{5/2}$] a druhý při 460 nm vznikl v důsledku kyslíkových vakancí vytvořených CeO_2 . Z toho vyplývá, že dopanty podporují vznik zelené – mangan a modré – cer luminiscence. Navíc v důsledku přítomnosti dopantů ve struktuře CaSnO_3 způsobilo feromagnetické chování, které lze využít ve spintronice [54].

1.1.5.3 Srážecí metoda

Srážecí metoda patří mezi velmi složité syntézní postupy z hlediska dosažení reprodukovatelných podmínek reakce. Na fyzikální vlastnosti požadovaného produktu má vliv pH, teplota srážení, koncentrace sloučenin, ale také rychlost míchání reakční směsi. Jako výchozí suroviny jsou používány dobře rozpustné soli kovů např. dusičnany, chloridy. Se srážecími činidly (NaOH , KOH , vodný roztok amoniaku) tvoří sraženiny v podobě meziproduktů, které jsou poté zpracovány filtrací, promytím a kalcinací na konečný produkt. Teplota a doba kalcinace bývá výrazně nižší než v případě tradičních reakcí v pevné fázi [39, 55].

U nanostrukturálních sloučenin typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,01; 0,03$ a $0,05$) byl pozorován vliv dopantu železa na strukturní, optické a magnetické vlastnosti. Syntéza vycházela z roztoků $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ a Na_2SnO_3 , které reagovaly ve stechiometrickém poměru pro všechny substituční kroky x . Roztoky cínčitanu sodného a dusičnanu železitého byly opatrně smíchány a následně k nim byl za neustálého míchání po kapkách přidán roztok dusičnanu strontnatého. Vzniklá sraženina byla ponechána zrát po dobu 12 hodin. Poté byla sraženina odstředěna, promyta, vysušena a namleta. Upravená sraženina byla následně kalcinována při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$ za vzniku ortorombické krystalové struktury $\text{Fe}:\text{SrSnO}_3$. Začlenění Fe^{3+} iontů do mřížky SrSnO_3 byla potvrzena XRD analýzou. Se začleněním iontů železa došlo ke změně magnetického chování z diamagnetismu na ferromagnetismus. S rostoucí substitucí Fe^{3+} také dochází k posunu šířky zakázaného pásu z $3,8\text{ eV}$ ($x = 0,01$) na $2,9\text{ eV}$ ($x = 0,05$). Přítomnost železitých iontů způsobuje výraznou luminiscenci v blízké infračervené oblasti, konkrétně s maximem 930 nm . Všechny uvedené vlastnosti jsou přisuzovány přítomností kyslíkových vakancí, které vznikají v důsledku kompenzace nábojů při výměně $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Indukované ferromagnetické chování a emise záření v blízké infračervené oblasti naznačily možnou aplikaci v magnetoelektronických zařízeních [56]. Výsledná velikost částic a jehličkovité tvary částic po kalcinaci jsou zobrazeny na obrázku 4.



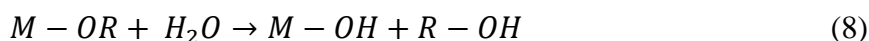
Obrázek 4: SEM snímky perovskitů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$: a) $x = 0$; b) $x = 0,01$; c) $x = 0,05$ [56]

Nanoluminiscenční materiály $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0,01 - 0,06$) byly připraveny srážením přes prekurzor $\text{SrSn}(\text{OH})_6\text{:Nd}$. Při přípravě prekurzoru byl nejprve uhličitán strontnatý rozpuštěn ve zředěné kyselině chlorovodíkové. Do tohoto roztoku byly přidány roztoky chloridu cíničitého a dusičnanu neodymitého. K vysrážení prekurzoru byl použit roztok hydroxidu sodného. Sraženina byla promyta a dvoustupňově kalcinována při teplotě $750\text{ }^\circ\text{C}$ a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ s dobou kalcinace 5 hodin. Dvoustupňová kalcinace prekurzoru je podle výsledků XRD analýzy plně dostatečná pro přípravu jednofázových produktů v celém rozsahu substitucí Nd^{3+} . Při studiu luminiscenčního chování v oblasti vlnových délek $800 - 1500\text{ nm}$ byla zjištěna výrazná emise záření v oblasti vlnových délek $1060 - 1070\text{ nm}$. Z těchto výsledků vyplývá, že by připravené prášky mohly sloužit jako biologické sondy či součást snímačů teploty [57].

1.1.5.4 Sol – gel metoda

Metoda sol – gel umožňuje vytvořit nanokrystalické práškové produkty při použití nižších teplot s kratší dobou kalcinace než v případě tradičních metod v pevné fázi. Metoda je založená na tvorbě prekurzorů v podobě viskózní kapaliny nebo gelu. Vznik výsledného produktu lze popsat následujícími kroky:

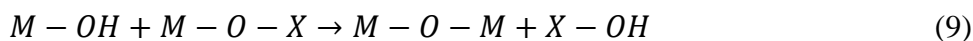
- 1) V přítomnosti vodného nebo alkoholového prostředí (figurují jako nosiče kyslíku pro konečnou tvorbu oxidů kovu) dochází k hydrolyze výchozích kovových prekurzorů. Hydrolytickou reakci lze také urychlit přítomností zásad nebo kyselin. Na výsledné zesítnění gelu v průběhu kondenzace má zásadní vliv množství vody, respektive $-\text{OH}$ skupin. Hydrolyza je popsána následující rovnicí:



$M = \text{kov}; R = \text{alkylová skupina}$

- 2) Na hydrolyzu navazuje proces kondenzace, u které je odstraněna voda nebo alkohol z prekurzoru. Dochází k tvorbě vazeb mezi oxidy kovů a k růstu polymerní sítě. Kondenzace probíhá za pomoci dvou procesů: olace a oxolace. Při procesu olace je vytvořen hydroxylový můstek mezi dvěma kovy (kov-OH-kov). Vznik oxo můstku mezi dvěma kovy (kov-O-kov) se nazývá oxolace. Kondenzační reakce vede

ke zvýšení viskozity kapalného média a k tvorbě gelové sítě. Kondenzační reakce jsou popsány touto rovnicí:



$M = kov; X = vodík\ nebo\ alkylová\ skupina$

- 3) Při procesu zrání pokračují polykondenzační reakce a jsou tvořeny změny ve struktuře gelu.
- 4) Pro vznik gelu je nezbytné odstranit vodu a organické složky z reakčního média. Podle způsobu provedení sušení se výsledný produkt nazývá xerogel, aerogel nebo kryogel.
- 5) Nakonec je provedena kalcinace pro odstranění a přetvoření reakčních zbytků na požadovaný produkt [58, 59].

Nanočástice Fe:SrSnO₃ s použitím povrchově aktivní látky cetyltrimethyl ammonium bromidem (CTAB) byly připraveny následujícím postupem. K roztoku Sr(NO₃)₂ za stálého míchání byl po kapkách přidán roztok SnCl₂·2H₂O a pak Fe(NO₃)₃·9H₂O. Po rozmíchání byl přidáván roztok CTAB tak, aby se udržovala koncentrace v roztoku 0,03 mM. Pro získání gelu byl výsledný roztok ohříván na teplotu 80 °C a nepřetržitě míchán po dobu 4 hodin. Prekurzorový gel byl poté sušen po dobu 2 hodin při teplotě 100 °C. Před kalcinací byly odstraněny povrchové nečistoty a polymerní zbytky ve sloučenině promytím ethanolem. Finální kalcinace byla provedena při teplotě 650 °C a 2 hodin. Velikost připravených nanočástic byla pozorována elektronovým mikroskopem a velikost se pohybovala pod 20 nm. U nanočástic byla zjištěna silná absorpce v UV oblasti s šířkou zakázaného pásu 4,17 eV (0 % Fe), 3,81 eV (2 % Fe) a 3,51 eV (4 % Fe). Kromě šířky zakázaného pásu ovlivňuje substituce Fe³⁺ i dielektrické vlastnosti. Uvedené vlastnosti předurčují použití dopovaného SrSnO₃ jako součást elektronických zařízení např. kondenzátorů, termistorů [60].

Hnědé pigmenty s označením BaSn_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25) byly syntetizovány ze směsi SnC₂O₄, Ba(CH₃COO)₂ a Fe(NO₃)₃·9H₂O. Syntézní postup pigmentu je následující. Nejprve byl rozpuštěn SnC₂O₄ v 15 ml H₂O₂ za stálého míchání a ohřevu na 80 °C za vzniku čirého roztoku. Po ochlazení byla do nepřetržitě míchaného roztoku přidána kyselina citronová v poměru 1:3 (Sn²⁺/kyselina), která byla poté zneutralizována roztokem amoniaku na pH 7. Druhý roztok byl připraven rozpuštěním Ba(CH₃COO)₂ a Fe(NO₃)₃·9H₂O v kyselině citrónové v poměru 1:3 (Ba²⁺ + Fe³⁺/kyselina). Následně byly oba roztoky smíchány a ohřívány na vodní lázni na teplotu 80 °C za tvorby homogenního gelu. Práškový prekurzor byl získán po vysušení při teplotě 120 °C, který byl granulometricky upraven a kalcinován při

teplotě 900 °C po dobu 3 hodin. Vzniklé pigmenty byly testovány pro možné použití do „cool“ ochranných a barvicích vrstev tkanin oblečení. V práškové podobě dosahovala jejich solární odrazivost hodnoty v rozmezí 73 – 80 % (standard ASTM G173-03). Nanesením pigmentu do syntetické tkaniny došlo ke zvýšení tepelně-izolačních vlastností oproti tkanině bez „cool“ pigmentu až o téměř 8 °C. Potažené tkaniny pigmentem měly dobrou chemickou odolnost i vůči pracím cyklům, kdy nedocházelo k velké změně barevné difference ($\Delta E_{CIE}^* = 1 - 3$) [61].

1.1.6 Hnědé pigmenty

Průmyslově vyráběné hnědé pigmenty jsou založeny na třech významných strukturách, tj. hematitové, rutilové a spinelové. Chemické a pigmentové značení podle CPMA je uvedeno v tabulce 9.

Hematitové pigmenty jsou odvozeny od klencové struktury $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Pigmenty na této bázi jsou velmi odolné vůči povětrnostním vlivům – vlhkosti, atmosférickým plynům – CO_2 , SO_2 s velmi dobrou světlostalostí. Využívají se pro pigmentaci plastických hmot, nátěrů, betonových materiálů a skel. Výroba pigmentů vychází z „bezodpadové technologie“ výroby titanové běloby, kde vzniká prekurzor v podobě zelené skalice – $\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Výhradní výrobce hematitových pigmentů v České republice je firma Precheza a.s., která červenohnědé pigmenty distribuuje pod označením „FEPREN“, případně pod označením „RED 101“ a „RED 102“. Výrobce udávaná teplotní odolnost těchto pigmentů je 600 – 800 °C [22, 62].

Rutilové pigmenty jsou odvozeny od minerálu rutilu – TiO_2 , ve kterém je část iontů Ti^{4+} nahrazena barevnými ionty. V případě hnědých pigmentů se jedná o kombinaci oxidačních stavů manganu – $\text{Mn}^{2+}, 3+, 4+$ a chromu – Cr^{3+} . Jelikož jsou chromofory vnášeny do struktury v jiném oxidačním stavu než $4+$, je nutné přidávat nábojově kompenzační prvek v podobě Sb^{5+} nebo Nb^{5+} . Při dodržení elektroneutality dojde k dosažení potřebného hnědého zabarvení a zlepšení technologických vlastností pigmentu. Tvorba hnědých rutilových pigmentů je spojena s Hedvallovým efektem při teplotě okolo 900 °C, při které dochází k fázové přeměně struktury anatasu na rutil. Tyto pigmenty jsou hojně využívány k vybarvení venkovních nátěrových hmot a smaltů [22, 63]. Předním výrobcem rutilových pigmentů je americká společnost Mason Color Works, která ve svém katalogu pigmentů prodává „BROWN 40“ s deklarovanou termickou odolností přes 1000 °C [64].

Nejpočetnější skupinou hnědých pigmentů jsou spinely, které jsou popsány obecným vzorcem AB_2O_4 . Struktura je odvozena od minerálu MgAl_2O_4 , který krystalizuje v kubické struktuře. Hnědé spinely jsou nejčastěji tvořeny kombinací iontů železa, chromu a manganu.

Z hlediska termické odolnosti se jedná o velmi kvalitní keramické pigmenty, u kterých je deklarovaná teplotní stabilita 1000 °C a více. Jsou proto široce používány jako žáruvzdorné pigmenty k barvení keramiky a glazur [22, 65]. V katalogu amerického výrobce Ferro Corporation je možné nalézt pigmenty „BLACK 12“ a „YELLOW 119“. Pigment Y119 je výrobcem prodáván pod označením „Nubifer Y-805-K“ a „Nubifer Y-905-K“ s termickou odolností do teploty 300 °C [66]. Hnědé pigmenty s označením „BROWN 33“, „BROWN 35“ a „BROWN 39“ vyrábí firma Mason Color Works s termickou odolností více než 1000 °C [67, 68, 69]. Pigment „BROWN 33“ produkuje také firma Shepherd Color Company, která pigment prezentuje jako cool pigment pod označením „BROWN 30C888“ s termickou odolností do 800 °C [70].

Tabulka 9: Komerčně vyráběné hnědé pigmenty a jejich značení [22]

Typ struktury	Chemický vzorec	Značení podle CPMA	Obchodní název
Hematit	Fe_2O_3	3-06-7	RED 101
	Fe_2O_3	3-06-7	RED 102
Rutil	$(\text{Ti, Mn, Cr, Sb})\text{O}_2$	11-46-7	BROWN 40
	$(\text{Ti, Mn, Nb})\text{O}_2$	11-47-7	BROWN 37
Spinel	$\text{Fe}(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$	13-33-7	BROWN 35
	Fe_2TiO_4	13-34-7	BLACK 12
	NiFe_2O_4	13-35-7	BROWN 34
	$(\text{Zn, Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$	13-36-7	YELLOW 119
	$(\text{Zn, Fe})(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$	13-37-7	BROWN 33
	$(\text{Fe, Mn})(\text{Fe, Cr, Mn})_2\text{O}_4$	13-48-7	BROWN 46
	$(\text{Zn, Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$	13-51-7	BROWN 39

Uvedené hnědé a červenohnědé pigmenty jsou většinou spojeny s problematickým chromoforem Cr^{3+} nebo z termicky labilními částicemi hematitu. Ekologický problém chromoforů Cr^{3+} spočívá v jejich výrobě, kde se vychází z karcinogenních dichromanů. Proto je kladen důraz na nové hnědé pigmenty s ekologickou nezávadností celého výrobního procesu, dobré termické stability – alespoň 1000 °C a odrazivosti v blízké infračervené oblasti. Slibnými kandidáty jsou pigmenty na bázi ortoferitů BiFeO_3 , PrFeO_3 , u kterých jsou hnědé odstíny upraveny dopujícími prvky např. La^{3+} . Termická stabilita se u těchto ortoferitů pohybuje v rozmezí 1000 – 1370 °C [71, 72]. Dalšími slibnými hnědými pigmenty jsou spinely s obecným označením $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ se solární odrazivostí 40 – 46 % podle Standardu JG/T 235-2014 a $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ s vypočítanou solární odrazivostí 52 – 63 % podle standardu ASTM E903-96 [73, 74].

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie a zařízení

2.1.1 Použité chemikálie na syntézu pigmentů

Oxid mangančitý	MnO ₂	čistý; Lachema, a.s., ČR
Oxid cíničitý	SnO ₂	99 %; Shepherd Color Company, USA
Uhličitan strontnatý	SrCO ₃	99,9 %; Sigma-Aldrich, s.r.o., USA
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Penta, s.r.o., ČR
Destilovaná voda	H ₂ O	Univerzita Pardubice, ČR
Stlačený vzduch: 78,5 % N ₂ ; 21,5 % O ₂		Linde GAS a.s., ČR
Cíničitan sodný	Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O	95 %, Sigma-Aldrich, s.r.o., USA
Dusičnan manganatý	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	čistý; Lach-Ner, s.r.o., ČR
Dusičnan strontnatý	Sr(NO ₃) ₂	99,9 %; Sigma-Aldrich, s.r.o., Indie
Hydroxid sodný	NaOH	čistý, Penta, s.r.o, ČR
Srovnávací pigment	Brown 20	čistý, Shepherd Color Company, USA

Mineralizátory

Chlorid sodný	NaCl	čistý; Lachema, a.s., ČR
Fluorid sodný	NaF	čistý; Lachema, a.s., ČR
Uhličitan lithný	Li ₂ CO ₃	čistý; Lachema, a.s., ČR
Chlorid draselný	KCl	čistý; Lachema, a.s., ČR
Uhličitan draselný	K ₂ CO ₃	čistý; Lach-Ner, s.r.o., ČR
Hexafluorohlinitan sodný	Na ₃ AlF ₆	99 %; Lachema, a.s., ČR

Použité materiály na aplikaci pigmentu

Akrylátový lak	Akzo Nobel Coatings, a.s., ČR
Titanová běloba (TiO ₂ , RGX)	>99 %; Precheza, a.s., ČR
Lesklý bílý neabsorbující papír	Silueta, spol. s.r.o. ČR
Pyrofosforečnan sodný (Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O)	čistý; Lachema, a.s., ČR
Běžné laboratorní vybavení	

2.1.2 Použitá zařízení

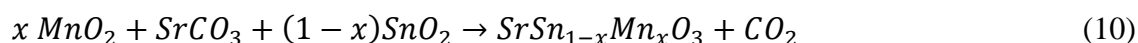
Birdův aplikátor (100 μm)	Cerdec Corp., USA
Mlecí tělíska SiLibeads typ ZY, Ø 1,6-1,8 mm	Sigmund-Lindner, SRN
Laboratorní sušárna UNB 400	Memmert, SRN
Ultrazvuková lázeň Sonorex DL 510H	Maneko, ČR
Difraktometr MiniFlex 600	Rigaku, JPN
Granulometr MasterSizer 2000/MU	Malvern Instruments, Ltd., VB

Spektrofotometr UltraScan VIS	Hunter Lab, USA
Laboratorní váhy KERN EG 420	Kern&Sohn, SRN
Elektronový mikroskop Lyra 3	Tescan, ČR
Spektrofotometr UV 3600 Plus	Shimadzu, JPN
Planetární laboratorní mlýn Pulverisette 5	Fritsch, SRN
Vysokoteplotní elektrická pec 0517S	Clasic CZ, ČR
Vibrační mlýn VM-4	OPS, ČR
Jupiter STA 449 F1	Netzsch, SRN
LabSys EVO	Setaram, USA
pH metr S220-Std-Kit	Mettler Toledo, Švýcarsko

2.2 Příprava pigmentů typu $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ klasickou keramickou metodou

Pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$, kde $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$, byly získány ze směsí tvořených $SrCO_3$, SnO_2 a MnO_2 . Pro tyto směsi byly vypočteny stechiometrická množství jednotlivých výchozích surovin tak, aby vzniklo 15 g produktu. Suroviny byly naváženy s přesností na dvě desetinná místa na analytických vahách a následně homogenizovány v porcelánové třecí misce. Homogenizované směsi byly poté kalcinovány v korundových kelímcích při teplotách 950 °C, 1050 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min.

Tvorbu perovskitových pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ lze popsat následující chemickou rovnicí:



2.3 Příprava pigmentů typu $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ s využitím mokré mechanické aktivity

Při přípravě pigmentů mokrou mechanoaktivací (MMA) byly jako vstupní suroviny použity $SrCO_3$, SnO_2 a MnO_2 . Suroviny byly naváženy s přesností na dvě desetinná místa tak, aby vzniklo 15 g produktu. Homogenizace byla provedena v třecí misce. Tyto směsi byly vloženy do achátových misek s mlecími kuličkami o velikosti 1 cm v hmotnostním poměru 1:10. Misky byly naplněny ethanolem tak, aby směs s kuličkami byly zcela zalité. Mletí probíhalo po dobu 5 hodin s rychlostí 200 otáček za minutu. Vzniklé suspenze s kuličkami byly převedeny do odpařovacích misek a sušeny při teplotě 70 °C. Namleté směsi byly homogenizovány v třecí misce a vloženy do korundových kelímků. Kalcinace probíhala při teplotách 950 °C, 1050 °C, 1200 °C, 1300 °C a 1400 °C po dobu 4 hodin s rychlostí náběhu 10 °C/min.

2.4 Příprava pigmentů typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ za pomoci suché mechanické aktivity

Pro přípravu pigmentů za použití suché mechanoaktivace (SMA) byly jako výchozí suroviny použity SrCO_3 , SnO_2 a MnO_2 . Navážené suroviny byly homogenizovány v keramické třecí misce. Následně byly směsi přeneseny do achátových mlecích misek s mlecími kuličkami o velikosti 1 cm v hmotnostním poměru 1:10. Poté následovalo mletí v planetovém mlýnku Pulverisette 5 po dobu 5 hodin při 200 otáčkách za minutu. Aktivované směsi byly homogenizovány v keramické misce tloučkem a poté byly směsi přeneseny do korundových kelímků na výpal. Kalcinace směsi proběhla při teplotách 950 °C, 1050 °C, 1200 °C, 1300 °C a 1400 °C po dobu 4 hodin s rychlostí ohřevu 10 °C/min.

2.5 Příprava pigmentů typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ klasickou keramickou metodou s přidavkem mineralizátorů

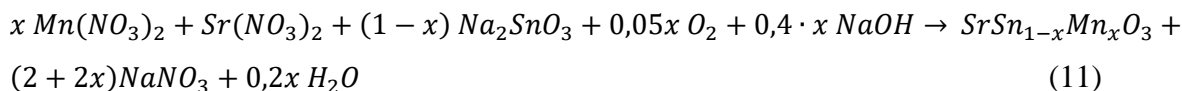
Pro přípravu vzorků s mineralizátory byl vybrán pigment $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$, který byl připraven z SrCO_3 , SnO_2 a MnO_2 . Jako mineralizační látky byly použity Li_2CO_3 , Na_3AlF_6 , KCl, směs NaF:NaCl v poměru 1:1 a směs K_2CO_3 :KCl v poměru 1:1. Výchozí suroviny byly naváжены ve stechiometrickém poměru tak, aby vzniklo 15 g produktu. Mineralizátory byly přidávány k reakční směsi v množství 5 hm. %. Následně byly směsi s mineralizátory homogenizovány za pomoci keramické třecí misky a tloučku. Zhomogenizované směsi byly vloženy do korundových kelímků a poté byly kalcinovány při teplotách 950 °C, 1050 °C, 1200 °C a 1300 °C po dobu 4 hodin. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/min.

2.6 Příprava pigmentů typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ metodou srážení

Za pomoci srážení a modifikovaného postupu podle literatury [75] byly připraveny pigmenty o složení $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. K přípravě byla použita stechiometrická množství výchozích surovin $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tak, aby vznikly 4 g produktu. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ byl rozpuštěn ve 400 ml destilované vody a za současného míchání byla do roztoku přidána navážka $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Po 10 minutách intenzivního míchání bylo upraveno pH roztoku za pomoci 5M NaOH na hodnotu 10,0 – 10,2. K zalkalizovanému roztoku dusičnanů byl přidán roztok Na_2SnO_3 , který byl připraven rozpuštěním cíničitanu ve 300 ml destilované vody s intenzivním mícháním po dobu 10 minut. Při slití roztoků vznikla hnědá sraženina prekurzoru $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_6$ s houbovým charakterem, která byla ponechána intenzivnímu míchání – 400 otáček za minutu po dobu 10 minut. Následně byla sraženina zfiltrována, promyta 800 ml destilované vody a sušena do konstantní hmotnosti při teplotě 80 °C. Vysušený

prekurzor byl poté homogenizován a podroben výpalu při teplotách 700 °C, 800 °C, 950 °C a 1050 °C s rychlostí náběhu pece 10 °C/min a s dobou zádrže 4 hodiny.

Tvorba pigmentu $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ srážecí metodou je popsána následující rovnicí:



2.7 Zpracování kalcinátu

Po kalcinaci byly připravené vzorky rozetřeny a homogenizovány v keramické třecí misce. Vzorky připravené za použití mineralizátorů nebylo možné rozetřít ručně, a proto byly rozdrčeny za pomoci vibračního mlýnu VM-4. Při použití mineralizátorů bylo nutné ještě odstranit zbytky vodorozpustných látek. Vymytí mineralizátorů bylo provedeno na Büchnerově nálevce s použitím 400 ml horké destilované vody. Poté byly vzorky sušeny v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 4 hodin.

Pro optimalizaci velikosti částic byly připravené sloučeniny podrobeny intenzivnímu mletí za pomoci planetového mlýnku. Vlastní mletí bylo provedeno v achátových mlecích miskách s mlecími kuličkami SiLibeads Typ ZY o průměru 1,6 – 1,8 mm v poměru 1:8 – vzorek:kuličky. Mlecí misky byly poté doplněny do $\frac{3}{4}$ ethanolem, uzavřeny víčky a upevněny v mlýnku. Vzorky pigmentů byly mlety po dobu 10 minut při 200 otáčkách za minutu. Po skončení byly pigmenty odděleny od mlecích kuliček a vloženy do odpařovacích porcelánových misek. Misky s pigmenty byly vloženy do předem vyhřáté sušárny při teplotě 100 °C do druhého dne. Vysušené pigmenty byly rozetřeny a homogenizovány v třecí misce tloučkem a poté byly připraveny pro další analýzy.

2.8 Aplikace pigmentů do organického pojivového systému

K hodnocení pigmentově aplikačních vlastností připravených prášků byla použita stahovací zkouška, která dostatečně vypovídá o vybarvovacích a krycích schopnostech pigmentů. Navážené množství pigmentu (přibližně 0,5 g) bylo rozetřeno v achátové třecí misce. K rozetřenému pigmentu bylo přidáno 0,85 – 0,9 g akrylátového disperzního laku. Tento systém byl za pomoci tloučku homogenizován za vzniku optimální konzistence pasty. Za pomoci špachtle byla pasta přenesena na lesklý bílý neabsorbující papír tak, aby byla vytvořena tenká linie na okraji papíru. Pomocí Birdova aplikátoru o šířce štěrby 100 μm byl nanesen

pigmentový nátěr. Tenký film byl ponechán k samovolnému schnutí na vzduchu po dobu 2 hodin. Poté bylo možné objektivně změřit vlastnosti barevné vrstvy.

Barevné vlastnosti pigmentů byly zkoumány i v řadě tónů v poměru 1:1 s titanovou bělobou. V tomto případě bylo naváženo 0,25 g pigmentu a 0,25 g TiO₂. Homogenizace byla provedena v achátové třecí misce, kde posléze bylo naváženo cca 0,9 g organického pojiva. Poté byl postup stejný jako v případě plného tónu.

2.9 Měření barevných vlastností pigmentů

Barevné vlastnosti pigmentů byly měřeny v podobě nátěru. Vlastní měření proběhlo za pomoci spektrofotometru UltraScan VIS s měřicí štěrbinou o průměru 9,5 mm. Při měření byly použity tyto podmínky: geometrie měření v režimu d/8°, normalizované bílé denní světlo pod označením D65, doplňkový pozorovatel 10° a v rozsahu vlnových délek 360 – 780 nm. Barevnost byla stanovena podle kolorimetrického prostoru CIE L*a*b*. Před každým měřením byla provedena kalibrace spektrofotometru na bílou kachli s cejchovanými trichromatickými složkami X, Y, Z (X = 93,16; Y = 98,34; Z = 105,37) a světelnou past v podobě černého standardu. Poté byly připravené vzorky přiloženy k měřicímu otvoru a změřeny 3x pro získání průměrných hodnot souřadnic L*, a*, b*. Z těchto barevných souřadnic byly vypočteny hodnoty sytosti S podle rovnice 12 a barevná diference ΔE_{CIE^*} podle rovnice 13.

$$S = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (12)$$

$$\Delta E_{CIE^*} = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (13)$$

2.10 Měření distribuce velikosti částic

Distribuce velikosti částic byla zkoumána laserovým granulometrem Mastersizer 2000/MU. Pigmentové částice byly naváženy v množství 0,2 g a dispergovány ve 40 ml roztoku Na₄P₂O₇ o koncentraci 0,15 g/l za pomoci ultrazvukového generátoru po dobu 2 minut. Poté byla připravená suspenze převedena do transportní kádinky, která obsahovala 800 ml destilované vody a 4,8 ml Na₄P₂O₇ o koncentraci 3 g/l. Vhodná koncentrace pigmentu v transportní kádince byla upravena tak, aby hodnota parametru „obscuration“ byla v rozmezí hodnot 12 – 13 %. Suspenze byla poté automaticky dopravena čerpadlem do měřící cely, kde proběhlo vlastní měření. Naměřené údaje byly poté zobrazeny v podobě hodnot d₁₀, d₅₀, d₉₀ a také ve frekvenční a kumulativní funkci.

2.11 Měření rentgenové difrakční analýzy

Všechny připravené pigmenty byly podrobeny rentgenové difrakční analýze za pomoci difraktometru MiniFlex 600 s vertikálním goniometrem 15 cm v uspořádání $\theta - 2\theta$. K analýze bylo využito rentgenové záření mědi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, $U = 40 \text{ kV}$ a $I = 15 \text{ mA}$) a polovodičový detektor D/TEX Ultra High Speed 1D. Měření probíhalo v rozsahu úhlu 2θ od $10 - 80^\circ$ s krokem $0,02^\circ$ a rychlostí měření $10^\circ/\text{min}$. Výsledné difraktogramy byly vyhodnoceny podle databáze PDF2.

2.12 Měření odrazivosti v oblasti NIR

Difúzní odrazivost pigmentů v práškové podobě v oblasti vlnových délek $700 - 1650 \text{ nm}$ byla změřena spektrofotometrem UV-3600 Plus. Přístroj byl vybaven bílou integrační koulí s označením ISR-603 a kalibrace byla provedena za pomoci standardu v podobě nalisované tablety BaSO_4 . Vzorky byly napěchovány v křemenných kyvetách o objemu $4,2 \text{ ml}$ a změřeny s krokem vlnové délky 1 nm . V dané oblasti vlnových délek byl použit detektor v podobě InGaAs . Naměřené údaje odrazivosti byly použity na kalkulaci solární odrazivosti R^* podle standardu ASTM G173-03 [76]. Použitý vztah k výpočtu je uveden v následující rovnici:

$$R^* = \frac{\int_{700}^{1650} r(\lambda) \cdot i(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{700}^{1650} i(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (14)$$

kde $r(\lambda)$ je hodnota experimentálně změřené odrazivosti [%], $i(\lambda)$ je standardní spektrální součinitel slunečního svitu [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mm}^{-1}$], R^* je vypočtená solární odrazivost [%].

2.13 Termická analýza

Teplné chování reakčních směsí bylo zkoumáno přístrojem Jupiter STA 449 F1, který je vybaven simultánní diferencíální termickou analýzou a termogravimetrií. Reakční směsi byly naváženy na analytických vahách v rozmezí $80 - 100 \text{ mg}$ a umístěny do korundových kelímků. Teplotní rozsah analýzy byl volen od 25 do 1250°C s rychlostí ohřevu $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Atmosféra pece byla tvořena stlačeným vzduchem s průtokem $50 \text{ ml}/\text{min}$. Jako standard pro analýzu byl použit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Z naměřených dat byly zjištěny charakteristické teploty dílčích dějů.

Termická odolnost pigmentů byla analyzována na diferenčním skenovacím kalorimetru LabSys EVO se simultánně zapojenou termogravimetrií. Nejdříve byla změřena základní linie – baseline prázdného korundového kelímku v teplotním režimu $30 - 1500^\circ\text{C}$ s rychlostí ohřevu $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pecní atmosféru tvořil stlačený vzduch s průtokem $50 \text{ ml}/\text{min}$. Poté k analýze byly vybrány pigmenty, které byly kalcinovány při teplotě 1200°C . Vzorky byly naváženy na analytických vahách v rozmezí $45 - 50 \text{ mg}$ a poté umístěny do korundových kelímků. Podmínky měření byly stejné jako v případě měření baseline.

2.14 Skenovací elektronová mikroskopie

Pro zjištění vlivu způsobu přípravy na morfologické vlastnosti byly pořízeny snímky vybraných pigmentů s využitím skenovací elektronové mikroskopie. Pozorování bylo provedeno jako servisní měření Ing. Stanislavem Šlangem, Ph.D. na pracovišti Centra materiálů a nanotechnologií Univerzity Pardubice. Mikro snímky byly získány elektronovým mikroskopem Lyra 3, který využívá ke svému měření vysokého vakua a umožňuje měřit sekundární i zpětně odražené elektrony s vysokým rozlišením. Před vlastním měřením byly na vzorky nanášena 15 nm vrstva zlata pro zvýšení elektronové vodivosti. Urychlovací napětí bylo nastaveno na 10 kV.

3 Výsledky a diskuse

V následujících kapitolách disertační práce jsou hodnoceny některé vlastnosti perovskitových pigmentů typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, které byly připraveny podle kapitol 2.2 – 2.6.

3.1 Určení fázového složení pigmentů v závislosti na použité metodě přípravy

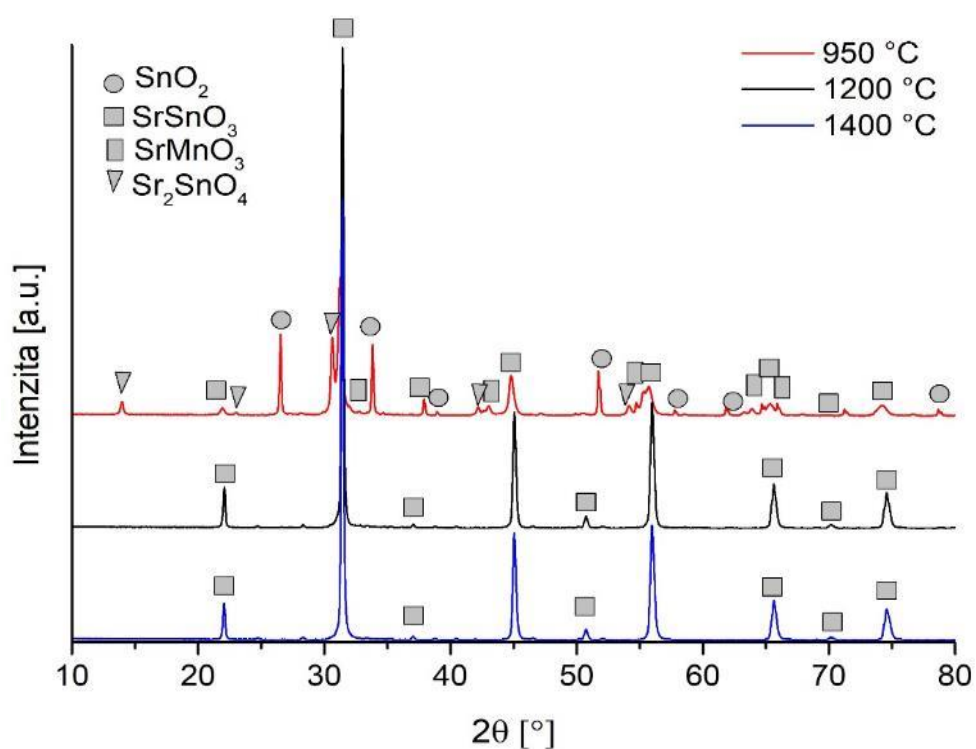
3.1.1 Fázová analýza pigmentů připravených metodou KKM

Tabulka 10 popisuje zjištěné fázové složení pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, které byly připraveny klasickou keramickou metodou (KKM). Při teplotě kalcinace $950\text{ }^\circ\text{C}$ vznikají v celém rozsahu substituce 4 fáze: perovskitové fáze SrSnO_3 (JPDF 01-081-2514) a SrMnO_3 (JPDF 01-072-019), spinelová fáze Sr_2SnO_4 (JPDF 01-089-037) a výchozí SnO_2 (JPDF 00-021-1250). Z tabulky dále vyplývá, že ani kalcinační teplota $1050\text{ }^\circ\text{C}$ nepřináší výraznou změnu fázového složení, pouze u substituce $x = 0,1$ není detekována fáze SrMnO_3 . Lze tak předpokládat, že dochází k začlenění iontů manganu do struktur nalezených fází. Kompletní zreagování fáze SnO_2 je potvrzeno kalcinací při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a vyšší u všech substitucí. Při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$ je nalezen jednofázový pigment při substituci $x = 0,1$, což je potvrzeno kalcinací při $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Při substitucích $x \geq 0,2$ jsou vzorky dvoufázové i při teplotě $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

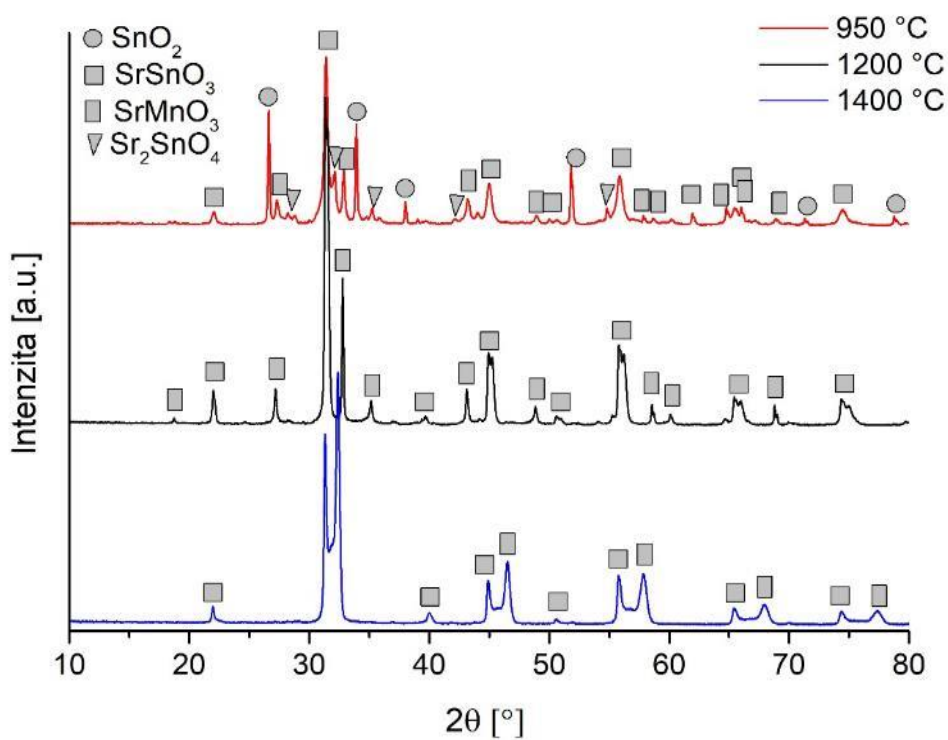
Tabulka 10: Fázové složení pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených KKM

$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	x	Detekované fáze
950	0,1	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,2	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,3	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,4	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,5	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
1050	0,1	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4$
	0,2	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,3	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,4	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,5	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
1200	0,1	$SrSnO_3$
	0,2	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,3	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,4	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,5	$SrSnO_3, SrMnO_3$
1300	0,1	$SrSnO_3$
	0,2	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,3	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,4	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,5	$SrSnO_3, SrMnO_3$
1400	0,1	$SrSnO_3$
	0,2	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,3	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,4	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,5	$SrSnO_3, SrMnO_3$

Na obrázku 5 (substituce $x = 0,1$) a obrázku 6 (substituce $x = 0,5$) je ilustrován vliv kalcinační teploty na počet fází. Z obrázku 5 je patrný úbytek počtu fází s rostoucí kalcinační teplotou a současný vznik jednofázového produktu od teploty 1200 °C. Na obrázku 6 je možné pozorovat vysoký podíl intenzit výchozí suroviny SnO_2 při teplotě 950 °C a také růst intenzity fáze $SrMnO_3$ na úkor fáze $SrSnO_3$ s rostoucí teplotou výpalu. Při teplotě 1200 °C je určena jako majoritní fáze $SrSnO_3$, ovšem při teplotě 1400 °C již podle intenzit převládá fáze $SrMnO_3$.



Obrázek 5: Fázové složení pigmentů $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ připravených KKM



Obrázek 6: Fázové složení pigmentů $SrSn_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ připravených KKM

3.1.2 Fázová analýza pigmentů připravených s přidavkem mineralizátorů

Výsledky fázového složení pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$, které byly připraveny s přispěním mineralizátorů, jsou zobrazeny v tabulce 11. Pigment připravený s mineralizátorem Li_2CO_3 obsahuje při teplotě 950 °C a 1050 °C dvě fáze, které jsou popsány jako SrSnO_3 (JPDF 01-081-2514) s ortorombickou strukturou a spinelová fáze Li_2MnO_3 (JPDF 01-081-1953) s monoklinickou strukturou. Vzorek obsahující mineralizátor Na_3AlF_6 při teplotách 950 °C a 1050 °C stále obsahuje nezreagovanou výchozí surovinu SnO_2 (JPDF 00-021-1250), a dvě perovskitové fáze: SrSnO_3 a SrMnO_3 (JPDF 00-024-1213). U pigmentů, které byly připraveny s mineralizátorem KCl a mineralizační směsí K_2CO_3 : KCl, jsou při teplotách 950 °C a 1050 °C detekovány stejné 4 fáze: perovskitové fáze SrSnO_3 a SrMnO_3 , stále nezreagovaný SnO_2 a fáze Mn_3O_4 (JPDF 01-080-0382). Mineralizační směs NaF:NaCl v pigmentech způsobuje při teplotě 950 °C a 1050 °C vznik dvou fází, konkrétně se jedná o perovskitové fáze SrSnO_3 a SrMnO_3 . U všech vzorků při zvýšení kalcinační teploty z 950 °C na 1050 °C dochází ke snížení intenzit vedlejších fází vůči SrSnO_3 . Při vyšších teplotách tj. 1200 °C a 1300 °C dochází u všech vzorků s mineralizátory k doreagování a začlenění zjištěných fází při nižších teplotách do struktury SrSnO_3 .

Tabulka 11: Fázové složení pigmentů $SrSn_{0,8}Mn_{0,2}O_3$ připravených za pomoci mineralizačních přísad

Mineralizátor	$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	Detekované fáze
Li_2CO_3	950	$SrSnO_3$, Li_2MnO_3
	1050	$SrSnO_3$, Li_2MnO_3
	1200	$SrSnO_3$
	1300	$SrSnO_3$
Na_3AlF_6	950	$SrSnO_3$, SnO_2 , $SrMnO_3$
	1050	$SrSnO_3$, SnO_2 , $SrMnO_3$
	1200	$SrSnO_3$
	1300	$SrSnO_3$
KCl	950	$SrSnO_3$, $SrMnO_3$, SnO_2 , Mn_3O_4
	1050	$SrSnO_3$, $SrMnO_3$, SnO_2 , Mn_3O_4
	1200	$SrSnO_3$
	1300	$SrSnO_3$
NaF:NaCl	950	$SrSnO_3$, $SrMnO_3$
	1050	$SrSnO_3$, $SrMnO_3$
	1200	$SrSnO_3$
	1300	$SrSnO_3$
K_2CO_3 :KCl	950	$SrSnO_3$, $SrMnO_3$, SnO_2 , Mn_3O_4
	1050	$SrSnO_3$, $SrMnO_3$, SnO_2 , Mn_3O_4
	1200	$SrSnO_3$
	1300	$SrSnO_3$

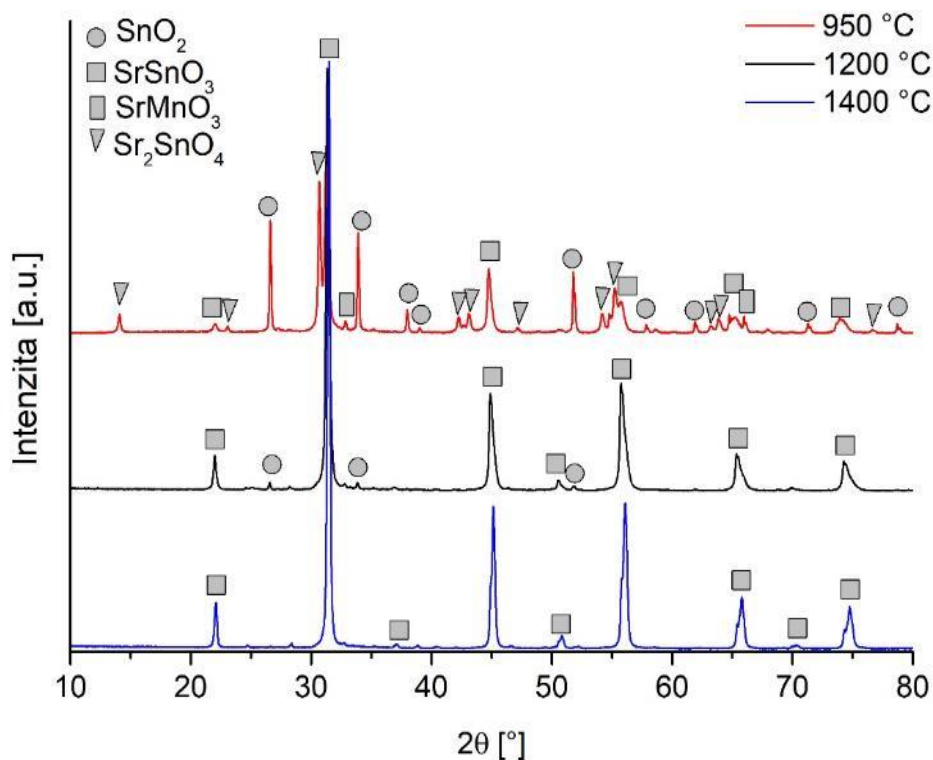
3.1.3 Fázová analýza pigmentů připravených metodou MMA

V tabulce 12 jsou zaznamenány identifikované fáze pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$, které byly připraveny mokrou mechanoaktivací (MMA). Vzorky kalcinované při teplotě $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ obsahují čtyři fáze u všech substitucích x . Nalezené fáze jsou popsány jako $SrSnO_3$ (JPDF 01-081-2514), SnO_2 (JPDF 01-072-1147), Sr_2SnO_4 (JPDF 00-024-1241) a $SrMnO_3$ (JPDF 00-024-1213). Zvýšením kalcinační teploty na $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází ke snížení intenzit fází SnO_2 a Sr_2SnO_4 . Dále při této teplotě u substituce $x = 0,1$ není detekována fáze $SrMnO_3$. Ani kalcinační teplota $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ neposkytuje jednofázové produkty. Při této teplotě dochází u všech substitucí x k vymizení fáze Sr_2SnO_4 a u substitucí $x \geq 0,3$ také k úplnému doreagování výchozí sloučeniny SnO_2 . Jednofázový produkt je připraven při teplotě $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ u $x = 0,1$. Substituce $x \geq 0,2$ poskytují při těchto teplotách dvoufázové produkty složené ze $SrSnO_3$ a $SrMnO_3$.

Tabulka 12: Fázové složení pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených MMA

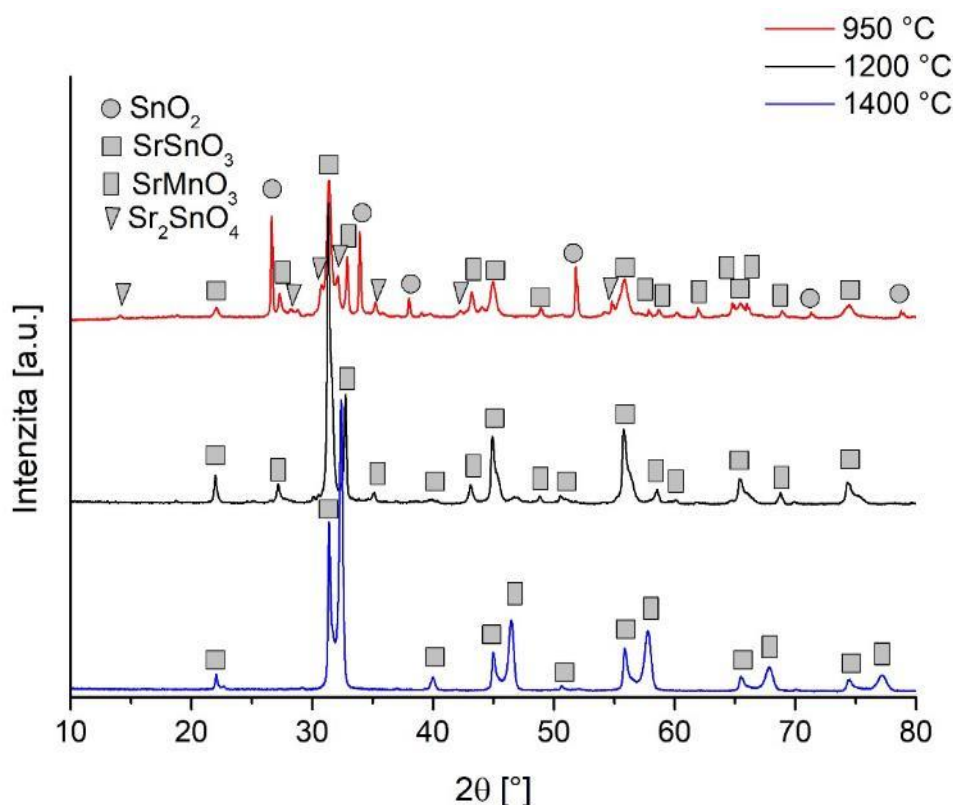
$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	x	Detekované fáze
950	0,1	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,2	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,3	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,4	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,5	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
1050	0,1	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4$
	0,2	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,3	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,4	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
	0,5	$SrSnO_3, SnO_2, Sr_2SnO_4, SrMnO_3$
1200	0,1	$SrSnO_3, SnO_2$
	0,2	$SrSnO_3, SnO_2, SrMnO_3$
	0,3	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,4	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,5	$SrSnO_3, SrMnO_3$
1300	0,1	$SrSnO_3$
	0,2	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,3	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,4	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,5	$SrSnO_3, SrMnO_3$
1400	0,1	$SrSnO_3$
	0,2	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,3	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,4	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	0,5	$SrSnO_3, SrMnO_3$

Na obrázku 7 je možné pozorovat vliv rostoucí teploty na změnu počtu fází pro pigmenty $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$. Při teplotě 950 °C je patrná vysoká intenzita výchozí sloučeniny SnO_2 , kterou je možné vidět v malé intenzitě ještě u teploty 1200 °C. Dobře pozorovatelný je i zánik spinelové fáze Sr_2SnO_4 , případně potvrzení vzniku jednofázového produktu při teplotě 1400 °C.



Obrázek 7: Fázové složení pigmentů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ připravených mokrou MA

Difraktogramy pro pigmenty $\text{SrSn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ jsou znázorněny na obrázku 8. Z obrázku je možné vidět, jak dochází s rostoucí teplotou kalcinace ke změně fázového složení. Při 950 °C jsou dobře patrné vysoké intenzity nezreagované fáze SnO_2 , která na difraktogramu při teplotě 1200 °C již není viditelná. Dále je dobře pozorovatelná změna intenzit píků fáze SrSnO_3 a SrMnO_3 , kde s rostoucí teplotou dochází ke změně majoritní fáze. Při teplotách 950 °C a 1200 °C lze konstatovat, že majoritní fází je SrSnO_3 , u vyšších teplot toto tvrzení neplatí a majoritní fází se stává SrMnO_3 .



Obrázek 8: Fázové složení pigmentů $\text{SrSn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ připravených SMA

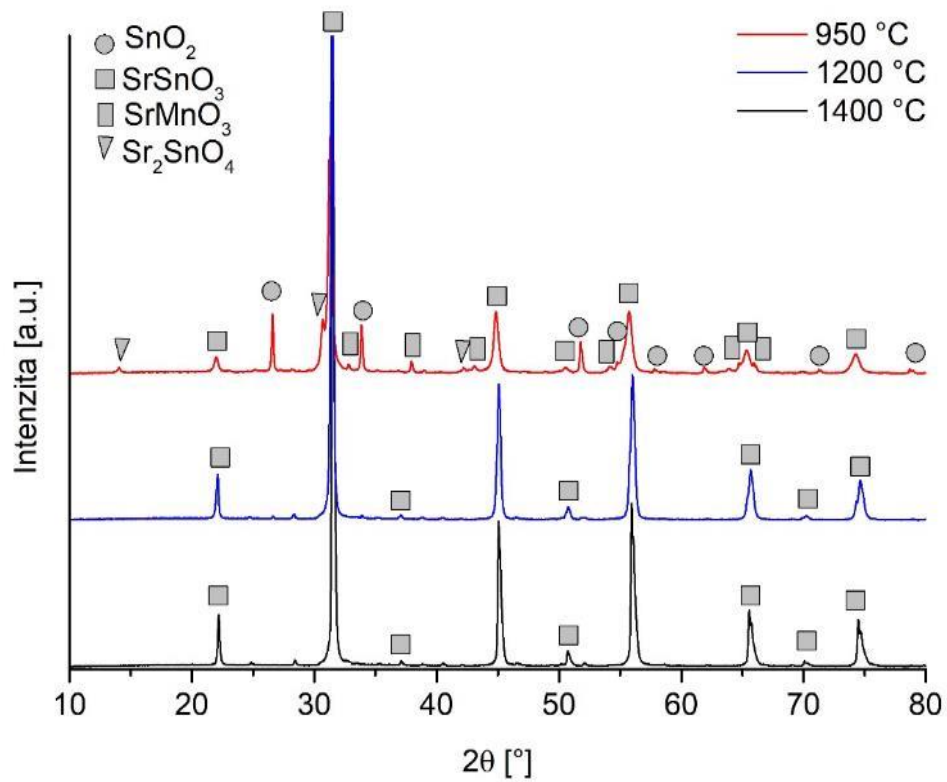
3.1.4 Fázová analýza pigmentů připravených metodou SMA

Výsledky rentgenové difrakční analýzy pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, které byly syntetizovány suchou mechanoaktivací (SMA), jsou shrnuty v tabulce 13. Z tabulky vyplývá, že všechny substituce x při teplotě 950 °C poskytují čtyřfázové produkty. Tyto fáze jsou identifikovány jako SrSnO_3 (JPDF 01-081-2514), nezreagovaná fáze SnO_2 (JPDF 00-021-1250), spinelová fáze Sr_2SnO_4 (JPDF 01-073-9233) a perovskitové fáze SrMnO_3 (JPDF 00-024-1213). Zvýšením kalcinační teploty na 1050 °C dochází k vymizení fáze Sr_2SnO_4 a vznikají tak pouze třífázové produkty. Kalcinační teplota 1200 °C poskytuje již jednofázové produkty – SrSnO_3 , a to u substitucí $x = 0,1 - 0,2$. U substitucí $x \geq 0,3$ jsou detekovány dvě perovskitové fáze SrSnO_3 a SrMnO_3 . Stejně fázové složení mají i pigmenty vypálené při teplotě 1300 °C. Jednofázové produkty poskytují vzorky při teplotě 1400 °C, jelikož nejsou detekované fáze obsahující ionty manganu, lze předpokládat zabudování těchto iontů do struktury SrSnO_3 . Při substitucích $x = 0,1$ a $0,2$ jsou všechny difrakční linie přiřazeny pouze SrSnO_3 s ortorombickou strukturou. Při vyšší substituci $x \geq 0,3$ a zabudování iontů manganu dochází k nalezení dvou krystalových struktur SrSnO_3 vedle sebe, tj. kubická (JPDF 01-074-1298) a ortorombická (JPDF 01-081-2514). Pro ilustraci jsou výše zmíněné informace z tabulky pro

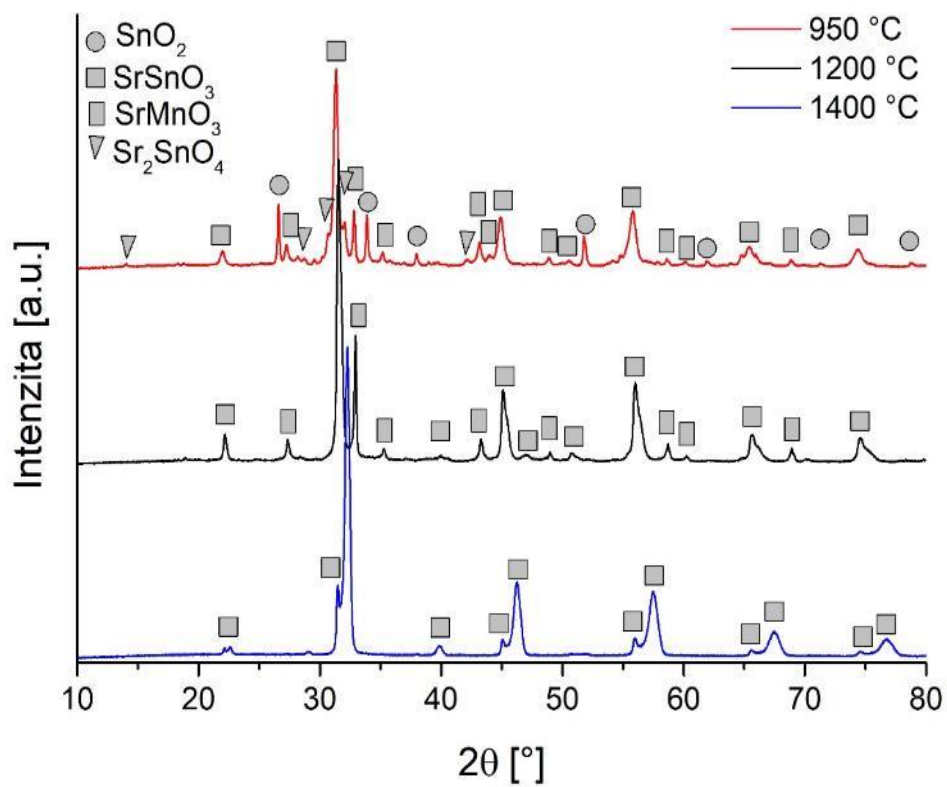
pigmenty $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ (Obrázek 9) a $\text{SrSn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (Obrázek 10) znázorněny ve formě difraktogramů.

Tabulka 13: Fázové složení pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených SMA

$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	x	Detekované fáze
950	0,1	SrSnO_3 , SnO_2 , Sr_2SnO_4 , SrMnO_3
	0,2	SrSnO_3 , SnO_2 , Sr_2SnO_4 , SrMnO_3
	0,3	SrSnO_3 , SnO_2 , Sr_2SnO_4 , SrMnO_3
	0,4	SrSnO_3 , SnO_2 , Sr_2SnO_4 , SrMnO_3
	0,5	SrSnO_3 , SnO_2 , Sr_2SnO_4 , SrMnO_3
1050	0,1	SrSnO_3 , SnO_2 , SrMnO_3
	0,2	SrSnO_3 , SnO_2 , SrMnO_3
	0,3	SrSnO_3 , SnO_2 , SrMnO_3
	0,4	SrSnO_3 , SnO_2 , SrMnO_3
	0,5	SrSnO_3 , SnO_2 , SrMnO_3
1200	0,1	SrSnO_3
	0,2	SrSnO_3
	0,3	SrSnO_3 , SrMnO_3
	0,4	SrSnO_3 , SrMnO_3
	0,5	SrSnO_3 , SrMnO_3
1300	0,1	SrSnO_3
	0,2	SrSnO_3
	0,3	SrSnO_3 , SrMnO_3
	0,4	SrSnO_3 , SrMnO_3
	0,5	SrSnO_3 , SrMnO_3
1400	0,1	SrSnO_3
	0,2	SrSnO_3
	0,3	SrSnO_3
	0,4	SrSnO_3
	0,5	SrSnO_3



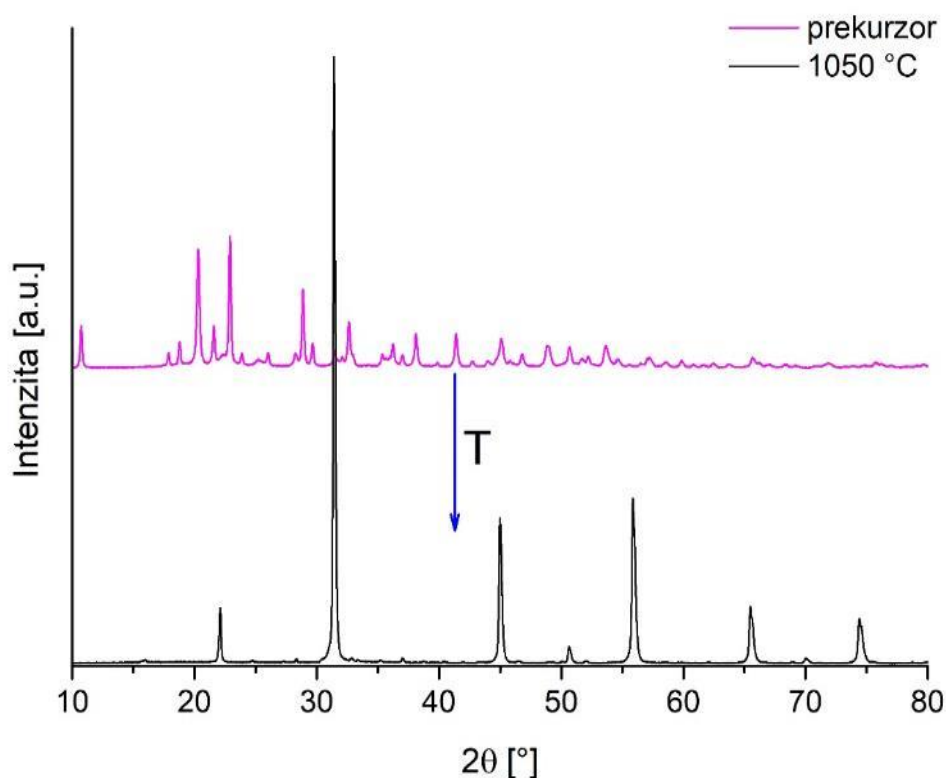
Obrázek 9: Fázové složení pigmentů $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ připravených SMA



Obrázek 10: Fázové složení pigmentů $SrSn_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ připravených SMA

3.1.5 Fázová analýza pigmentů připravených metodou srážení

Příprava pigmentu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ srážecí metodou vychází z předpokladu, že z reakční směsi v kádince nejprve vznikne dopovaný prekurzor $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_6$, který se kalcinací převede na čistou dopovanou fázi SrSnO_3 . Záznamy z XRD této přeměny pro substituci $x = 0,1$ jsou zobrazeny na obrázku 11. U difraktogramu prekurzoru odpovídají všechny píky fázi $\text{SrSn}(\text{OH})_6$, která krystalizuje v monoklinické struktuře (JPDF 01-084-3532). Nalezené difrakční píky u pigmentu vypáleného na 1050 °C odpovídají fázi SrSnO_3 s ortorombickou strukturou (JPDF 01-081-2514).



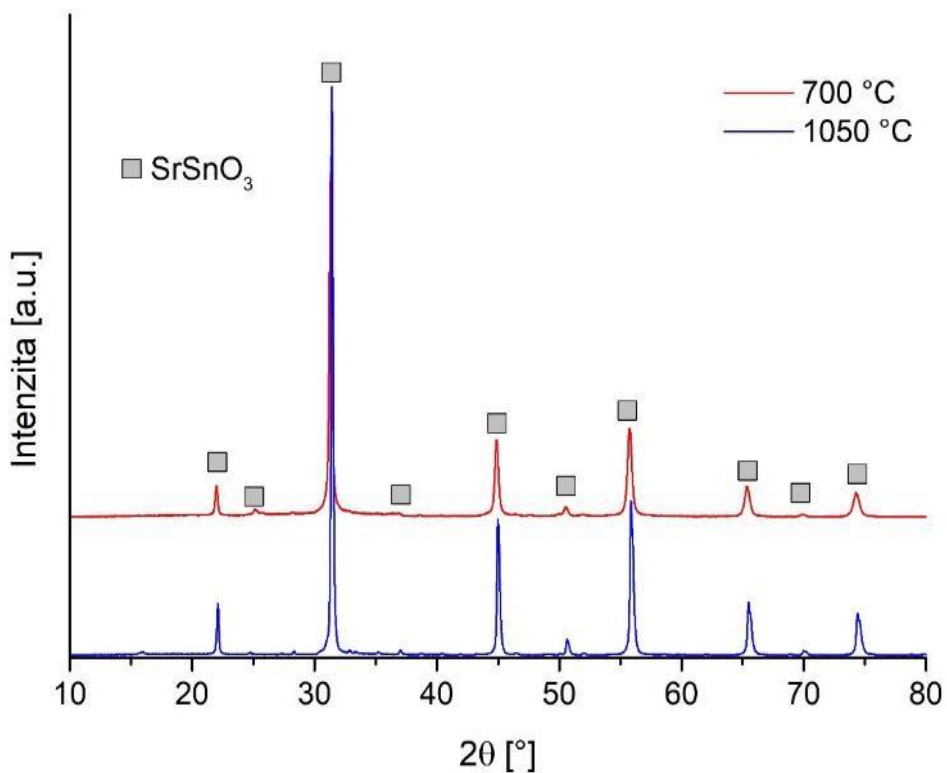
Obrázek 11: Difraktogramy vzorku $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ po vysrážení a následném výpalu na 1050 °C

Fázové složení pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ po kalcinaci prekurzorové směsi je zaznamenáno v tabulce 14. Teplota kalcinace 700 °C poskytuje jednofázové složení pigmentu při substitucích $x = 0,1 - 0,2$, což lze u substituce $x = 0,1$ potvrdit difraktogramem na obrázku 12. Nalezená fáze je označena jako SrSnO_3 s ortorombickou strukturou (JPDF 01-081-2514). Se zvyšující se substitucí vznikají dvoufázové vzorky, konkrétně při substituci $x = 0,3 - 0,4$ jsou zjištěny fáze SrSnO_3 a $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ s ortorombickou strukturou (JPDF 01-071-6754). U substituce $x = 0,5$ jsou detekovány fáze SrSnO_3 a SrMnO_3 s hexagonální strukturou (JPDF 01-072-0197). Zvýšením kalcinační teploty na 800 °C se tvoří vícefázové systémy při všech

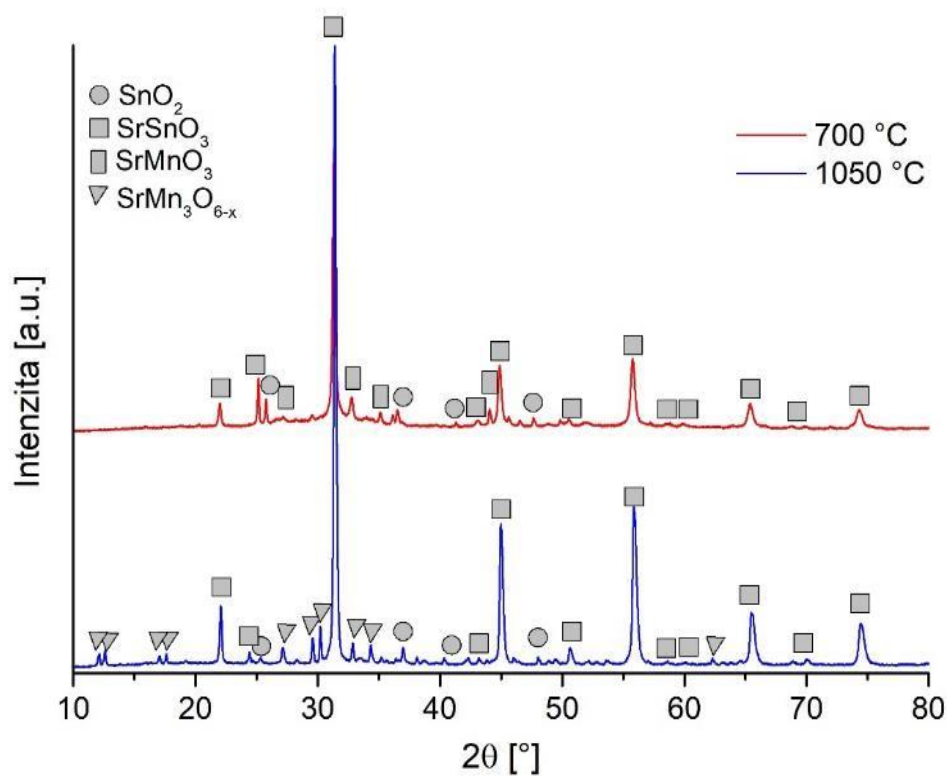
substitucích. Při substitucích $x = 0,1$ a $0,2$ jsou vzorky tvořeny dvěma fázemi – SrSnO_3 a SrMnO_3 . Substitute $x = 0,3$ obsahuje fáze SrSnO_3 a $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ s monoklinickou strukturou (JPDF 01-076-7484). Zvýšením substitute na $x = 0,4$ a $0,5$ jsou zjištěny stejné dvě fáze jako v případě $x = 0,3$, které jsou ještě obohaceny fází SnO_2 (JPDF 01-071-5327) s ortorombickou strukturou. Zvýšením kalcinační teploty na $950\text{ }^\circ\text{C}$ se fázové složení pigmentů u substitucí $x = 0,1 - 0,3$ sjednotí na dvě fáze SrSnO_3 a SrMnO_3 . Při substituci $x = 0,4$ jsou zjištěny tři fáze – SrSnO_3 , SrMnO_3 a SnO_2 . Nestechiometrická fáze $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$ (JPDF 00-028-1233) je identifikována společně s SrSnO_3 a SnO_2 u substitute $x = 0,5$. Nejvyšší použitá teplota kalcinace při této metodě poskytuje jednofázový pigment u substitute $x = 0,1$ (Obrázek 12). Fáze je označena jako SrSnO_3 . Při substitucích $x = 0,2 - 0,3$ je nestechiometrické sloučenina SrMnO_{3-x} (JPDF 00-025-0900) detekována společně se SrSnO_3 . Zvýšené substitute x také obsahují nestechiometrickou fázi v tomto případě se jedná o $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$, kromě této fáze obsahují ještě SrSnO_3 a SnO_2 . U všech kalcinačních teplot i substitucí je majoritní fáze vždy SrSnO_3 , což lze v případě substitute $x = 0,5$ ilustrovat na obrázku 13.

Tabulka 14: Fázové složení pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených metodou srážení

$T_{\text{kalcinace}} [^\circ\text{C}]$	x	Detekované fáze
700	0,1	SrSnO_3
	0,2	SrSnO_3
	0,3	$\text{SrSnO}_3, \text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$
	0,4	$\text{SrSnO}_3, \text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$
	0,5	$\text{SrSnO}_3, \text{SrMnO}_3$
800	0,1	$\text{SrSnO}_3, \text{SrMnO}_3$
	0,2	$\text{SrSnO}_3, \text{SrMnO}_3$
	0,3	$\text{SrSnO}_3, \text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$
	0,4	$\text{SrSnO}_3, \text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}, \text{SnO}_2$
	0,5	$\text{SrSnO}_3, \text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}, \text{SnO}_2$
950	0,1	$\text{SrSnO}_3, \text{SrMnO}_3$
	0,2	$\text{SrSnO}_3, \text{SrMnO}_3$
	0,3	$\text{SrSnO}_3, \text{SrMnO}_3$
	0,4	$\text{SrSnO}_3, \text{SrMnO}_3, \text{SnO}_2$
	0,5	$\text{SrSnO}_3, \text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}, \text{SnO}_2$
1050	0,1	SrSnO_3
	0,2	$\text{SrSnO}_3, \text{SrMnO}_{3-x}$
	0,3	$\text{SrSnO}_3, \text{SrMnO}_{3-x}$
	0,4	$\text{SrSnO}_3, \text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}, \text{SnO}_2$
	0,5	$\text{SrSnO}_3, \text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}, \text{SnO}_2$



Obrázek 12: Difraktogramy pigmentů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ připravených srážecí metodou



Obrázek 13: Difraktogramy pigmentů $\text{SrSn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ připravených srážecí metodou

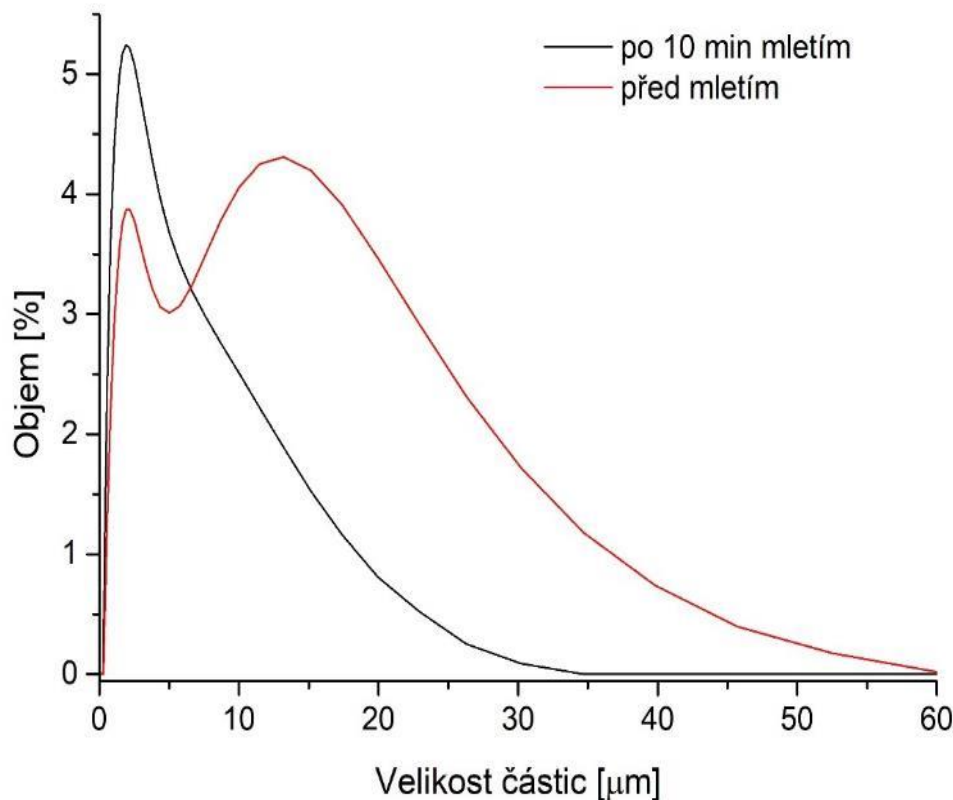
Z uvedených výsledků fázové analýzy byly pro následující hodnocení pigmentových vlastností vybrány pigmenty, které neobsahují velká množství nezreagovaných počátečních surovin hlavně SnO_2 .

3.2 Granulometrické složení připravených pigmentů v závislosti na použité metodě přípravy

Distribuce velikosti částic patří mezi nejvýznamnější charakteristiky práškových materiálů. Velikost zrn v soustavě je rozhodující parametr, který ovlivňuje technické vlastnosti pigmentů (kryvost, barevnost). Optimální střední velikost částic d_{50} pro aplikovatelnost pigmentu do organického pojivového systému se pohybuje okolo $2 \mu\text{m}$.

3.2.1 Výsledky měření velikosti částic pigmentů připravených KKM

Na obrázku 14 jsou zobrazeny distribuční křivky vzorku se substitucí $x = 0,5$ a s kalcinační teplotou $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Tento vzorek byl vybrán z hlediska, že nejlépe zobrazuje vliv mletí na šířku a tvar distribučních křivek. Před mletím má vzorek bimodální charakter distribuční křivky a také velmi širokou distribuci velikosti částic. Po mletí je patrný posun křivky k nižším hodnotám velikosti částic a také větší sjednocení velikosti částic v podobě monomodálního charakteru křivky.



Obrázek 14: Vliv mletí na tvar distribučních křivek vzorku $\text{SrSn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ připravený KKM s kalcinační teplotou $1400 \text{ }^\circ\text{C}$

V tabulce 15 jsou zaznamenány hodnoty velikosti částic nemletých a 10 minut mletých vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených KKM. Z tabulky je patrné, že střední hodnoty velikosti částic d_{50} u nemletých vzorků s teplotou kalcinace $1200\text{ }^\circ\text{C}$ se pohybují v rozmezí $2,49 - 2,63\text{ }\mu\text{m}$. Percentil d_{90} nabývá hodnot $15,44 - 18,32\text{ }\mu\text{m}$ a je u něj zjištěna nepravidelná závislost na rostoucí substituci x . Při kalcinaci na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k poklesu hodnot d_{50} a d_{90} oproti teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Hodnoty d_{50} se pohybují v rozmezí $1,87 - 2,66\text{ }\mu\text{m}$ a percentil d_{90} má hodnoty $14,23 - 17,48\text{ }\mu\text{m}$. U teploty $1400\text{ }^\circ\text{C}$ se hodnoty d_{50} a d_{90} zvyšují oproti předchozí teplotě. Střední velikosti částic při této teplotě vykazují přímou úměru s rostoucí substitucí x a nalézají se v rozmezí $2,03 - 4,41\text{ }\mu\text{m}$. V případě d_{90} žádná souvislost s rostoucí substitucí x není zjištěna a hodnoty d_{90} se nalézají v rozmezí $12,04 - 19,93\text{ }\mu\text{m}$. Jelikož jsou všechny zmiňované hodnoty vysoké a distribuční křivky tvořily multimodální charakter, byla provedena optimalizace distribuce velikosti částic za pomoci mletí. Po mletí došlo ke snížení všech percentilových hodnot d_{10} , d_{50} a d_{90} . Konkrétně, u teploty $1200\text{ }^\circ\text{C}$ se u namletých vzorků pohybují hodnoty d_{50} v intervalu $1,42 - 1,95\text{ }\mu\text{m}$ a projevují se rostoucí závislosti hodnot v závislosti na substituci x . Hodnoty d_{90} si ponechávají nepravidelnou souvislost s rostoucí substitucí x s konkrétními hodnotami $5,34 - 7,49\text{ }\mu\text{m}$. Při teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$ vzorky mají hodnoty střední velikosti částic v intervalu $1,78 - 2,27\text{ }\mu\text{m}$ bez závislosti na rostoucí substituci x . Nepravidelná závislost vůči substituci x je zjištěna i u hodnoty d_{90} , která se pohybuje v intervalu $4,06 - 7,52\text{ }\mu\text{m}$. Vzorky kalcinované při teplotě $1400\text{ }^\circ\text{C}$ u percentilu d_{50} mají přímo úměrnou závislost s rostoucí substitucí x , u percentilu d_{90} se tento vliv neprojevuje. Hodnoty d_{50} jsou v rozmezí $2,15 - 2,98\text{ }\mu\text{m}$ a d_{90} v intervalu $6,41 - 9,16\text{ }\mu\text{m}$.

Tabulka 15: Distribuce velikosti částic pigmentů připravených KKM

T _{kalcinace} [°C]	x	Nemleté			10 minut mleté		
		d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]	d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]
1200	0,1	0,74	2,49	17,41	0,52	1,42	7,14
	0,2	0,81	2,57	15,44	0,59	1,51	5,48
	0,3	0,70	2,63	16,34	0,60	1,59	5,34
	0,4	0,73	2,57	17,22	0,67	1,75	6,12
	0,5	0,71	2,58	18,32	0,70	1,95	7,49
1300	0,1	0,95	2,00	14,59	0,91	1,80	4,39
	0,2	0,81	1,87	14,82	0,79	1,78	4,06
	0,3	0,99	1,92	14,23	0,92	1,81	4,09
	0,4	1,17	2,32	15,51	1,07	2,02	5,26
	0,5	1,24	2,66	17,48	1,18	2,27	7,52
1400	0,1	1,06	2,03	16,01	0,89	2,15	9,16
	0,2	1,13	2,54	12,04	0,87	2,48	6,41
	0,3	1,21	2,62	16,67	1,03	2,53	6,65
	0,4	1,42	3,52	14,42	0,92	2,55	6,44
	0,5	1,61	4,41	19,93	0,95	2,98	7,56

3.2.2 Výsledky měření velikosti částic pigmentů připravených s příměsí mineralizátorů

V tabulce 16 je zobrazen vliv typu použitého mineralizátoru a rostoucí teploty na distribuci velikosti částic pigmentů SrSn_{0,8}Mn_{0,2}O₃. Mineralizátor Li₂CO₃ způsobuje vznik nejhrubějších částic pigmentů s rozsahem hodnot d₅₀ 3,30 – 6,48 μm. Hodnoty percentilu d₉₀ jsou také vysoké a pohybují se v rozsahu 18,64 μm až 28,42 μm. U těchto zmiňovaných percentilů je možné pozorovat rostoucí trend se zvyšující se kalcinační teplotou. Vzorky připravené s mineralizátorem Na₃AlF₆ mají hodnoty d₅₀ v intervalu 3,02 – 3,65 μm s rostoucím trendem v závislosti na kalcinační teplotě. Horní percentil d₉₀ se v tomto případě pohyboval od 9,04 μm do 10,13 μm, kde tento percentil nemá žádnou závislost na rostoucí teplotě. Pokud pro přípravu vzorků je použit mineralizátor KCl, dochází u mediánu d₅₀ k poklesu hodnot v závislosti na rostoucí kalcinační teplotě (2,68 μm → 1,56 μm). U horního percentilu d₉₀ je trend opačný a hodnoty se pohybují od 11,46 μm do 14,06 μm. Mineralizační směs NaF:NaCl poskytuje hodnoty mediánu od 3,12 μm do 3,58 μm s rostoucím charakterem v závislosti na kalcinační teplotě. Tento trend je dobře pozorovatelný také u horního percentilu d₉₀ (7,82 – 10,06 μm). Nízké hodnoty percentilů jsou získány při použití mineralizační směsi K₂CO₃:KCl. Pro hodnoty mediánu a d₉₀ není zjištěn žádný trend v závislosti na rostoucí teplotě. Střední velikost částic se v tomto případě pohybuje v intervalu 1,91 – 2,49 μm a d₉₀ od 5,51 μm do 10,54 μm. Po granulometrické úpravě dochází k největší změně hodnot percentilů u vzorků s mineralizátorem Li₂CO₃. Konkrétně se hodnoty d₅₀ zmenšily na 2,55 μm až 3,83 μm a

v případě d_{90} 11,81 – 15,38 μm , a bylo by vhodné prodloužit dobu setrvání v planetovém mlýnku. Po mletí není možné nalézt trend s rostoucí teplotou u percentilu d_{90} . Střední hodnota velikosti částic si však trend zachovala i po mletí. Malý pokles horního percentilu d_{90} po mletí je patrný při použití mineralizátoru Na_3AlF_6 (8,22 – 9,00 μm). Medián se u tohoto mineralizátoru pohybuje v intervalu 2,10 – 3,23 μm , kdy je navíc zřejmý rostoucí trend na kalcinační teplotě. V případě použití mineralizátoru KCl dochází k nepatrnému snížení d_{50} po mletí na hodnoty od 1,56 μm až 2,67 μm s klesajícím trendem vůči rostoucí teplotě. U percentilu d_{90} je více patrná granulometrická úprava, konkrétně se hodnoty pohybují od 5,27 μm do 10,84 μm . Pigmenty připravené s mineralizační směsí $\text{NaF}:\text{NaCl}$ poskytují hodnoty d_{50} v rozmezí 1,97 – 2,53 μm s rostoucím trendem v závislosti na kalcinační teplotě. Tento trend je patrný také u d_{90} , který nabývá hodnot od 5,43 μm do 6,22 μm . Nejmenší hodnoty d_{50} je možné nalézt u mineralizační směsí $\text{K}_2\text{CO}_3:\text{KCl}$, konkrétně se jedná o hodnoty v rozmezí 1,16 – 1,53 μm . U mediánu je patrný nepravidelný charakter s rostoucí kalcinační teplotou. Tentýž trend se projevuje i u d_{90} s hodnotami od 3,49 μm do 8,43 μm .

Tabulka 16: Distribuce velikosti částic pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ připravených s příspěvkem mineralizačních přísad

Mineralizátor	$T_{\text{kalcinace}} [^\circ\text{C}]$	Nemleté			10 minut mleté		
		$d_{10} [\mu\text{m}]$	$d_{50} [\mu\text{m}]$	$d_{90} [\mu\text{m}]$	$d_{10} [\mu\text{m}]$	$d_{50} [\mu\text{m}]$	$d_{90} [\mu\text{m}]$
Li_2CO_3	1050	0,88	3,30	18,64	0,66	2,55	11,81
	1200	1,06	4,02	28,40	0,82	3,49	15,38
	1300	0,85	6,48	28,42	0,92	3,83	12,10
Na_3AlF_6	1050	1,05	3,02	9,04	0,84	2,10	8,22
	1200	1,25	3,63	10,13	1,03	2,63	8,49
	1300	1,25	3,65	9,29	1,17	3,23	9,00
KCl	1050	0,78	2,68	11,46	0,53	2,67	10,84
	1200	0,66	1,92	12,87	0,66	1,77	5,27
	1300	0,86	1,56	14,06	0,62	1,56	5,64
$\text{NaF}:\text{NaCl}$	1050	1,16	3,12	7,82	0,80	1,97	5,43
	1200	1,29	3,44	9,03	0,99	2,30	5,54
	1300	1,31	3,58	10,06	1,05	2,53	6,22
$\text{K}_2\text{CO}_3:\text{KCl}$	1050	0,79	2,49	10,54	0,48	1,53	8,43
	1200	0,74	1,91	5,51	0,47	1,16	3,49
	1300	0,84	2,18	6,28	0,64	1,63	5,50

3.2.3 Výsledky měření velikosti částic pigmentů připravených MMA

Granulometrické hodnocení vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, u kterých byly výchozí reakční směsi aktivované MMA, je uvedeno v tabulce 17. Z této tabulky je možné vyčíst, že hodnoty d_{50} u nemletých vzorků při teplotě 1050 $^\circ\text{C}$ se pohybují v rozsahu 1,19 – 1,38 μm . Hodnoty d_{90} fluktuují v intervalu 9,83 – 13,44 μm a stejně jako u d_{50} nemá substituce x vliv na tyto hodnoty.

Při teplotě 1200 °C mají hodnoty d_{50} mírně rostoucí trend v závislosti na rostoucím množství iontů manganu a pohybují se v intervalu 1,17 – 1,45 μm . Tato teplota také poskytuje 90 % částic s velikostí do 11,93 – 13,10 μm . Pigmenty vypálené při teplotě 1300 °C poskytují velmi nízké hodnoty d_{90} , konkrétně 3,87 – 5,22 μm a střední velikost částic v rozsahu 1,43 – 1,91 μm . Nízké hodnoty horního percentilu (4,98 – 8,12 μm) je možné pozorovat také u teploty kalcinace 1400 °C. Při této teplotě jsou zjištěny nejvyšší hodnoty střední velikosti částic, které se pohybují v intervalu 1,88 – 3,15 μm . Pomletím vzorků bylo dosaženo nepatrného poklesu hodnot d_{10} a d_{50} . V případě horního percentilu d_{90} při mletí dochází ke zmenšení těchto hodnot, a tak dochází ke zúžení distribuce velikosti částic. Konkrétně se jedná o hodnoty 6,30 – 10,90 μm pro kalcinační teplotu 1050 °C, 5,56 – 8,93 μm pro 1200 °C, 3,33 – 5,18 μm pro 1300 °C a pro 1400 °C jsou hodnoty 4,47 – 7,11 μm . Tato metoda poskytuje velmi dobré výsledky distribuce velikosti částic pro případnou aplikaci do organického pojiva i bez případného granulometrického ošetření.

Tabulka 17: Distribuce velikosti částic pigmentů připravených MMA

$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	x	Nemleté			10 minut mleté		
		$d_{10} [\mu\text{m}]$	$d_{50} [\mu\text{m}]$	$d_{90} [\mu\text{m}]$	$d_{10} [\mu\text{m}]$	$d_{50} [\mu\text{m}]$	$d_{90} [\mu\text{m}]$
1050	0,1	0,41	1,19	13,14	0,57	1,15	10,90
	0,2	0,42	1,24	12,38	0,45	1,20	8,51
	0,3	0,43	1,38	13,44	0,43	1,18	7,82
	0,4	0,42	1,36	11,29	0,40	1,19	8,78
	0,5	0,39	1,30	9,83	0,36	1,08	6,30
1200	0,1	0,40	1,17	11,93	0,41	1,06	5,56
	0,2	0,43	1,28	13,10	0,38	0,98	7,64
	0,3	0,42	1,35	12,53	0,40	1,14	7,05
	0,4	0,44	1,42	12,78	0,50	1,52	7,95
	0,5	0,43	1,45	12,50	0,50	1,52	8,83
1300	0,1	0,59	1,43	4,14	0,52	1,25	3,33
	0,2	0,61	1,46	3,87	0,52	1,29	3,33
	0,3	0,66	1,64	4,29	0,59	1,53	4,19
	0,4	0,63	1,72	4,64	0,57	1,60	4,25
	0,5	0,67	1,91	5,22	0,62	1,85	5,18
1400	0,1	0,77	1,88	5,15	0,77	1,89	4,47
	0,2	0,86	1,91	4,98	0,87	2,01	4,82
	0,3	1,03	2,54	7,01	0,98	2,39	6,05
	0,4	0,90	2,42	6,21	0,85	2,36	6,02
	0,5	1,20	3,15	8,12	0,98	2,80	7,11

3.2.4 Výsledky měření velikosti částic pigmentů připravených SMA

V tabulce 18 je prezentována distribuce velikosti částic pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, které byly připraveny SMA. Nemleté vzorky vypálené při teplotě 1050 °C mají střední hodnoty velikosti částic d_{50} v rozmezí hodnot 2,74 – 4,97 μm bez zjištěného trendu vůči substituci x . Stejný trend kopíruje také horní percentil d_{90} , který leží v intervalu 14,71 – 20,25 μm . Nárůst teploty na 1200 °C poskytuje percentily bez zjevných závislostí na rostoucí substituci x , které se nalézají v intervalu $d_{50} = 3,45 - 4,41 \mu\text{m}$ a $d_{90} = 15,87 - 19,87 \mu\text{m}$. Další nárůst kalcinační teploty poskytuje výrazné zvýšení střední velikosti částic, které se nalézají v intervalu 4,88 – 6,35 μm . Zvýšení teploty kalcinace ovlivňuje také hodnoty horního percentilu d_{90} , který leží v rozsahu 18,78 – 27,22 μm . Nejvyšší hodnoty u nemletých vzorků jsou k nalezení u teploty 1400 °C, kde se viditelně projevilo spékání částic i na hodnotách spodního percentilu d_{10} . Medián velikosti částic těchto vzorků dosahuje hodnot 5,52 μm až 9,44 μm . Taktéž hodnoty d_{90} jsou velmi vysoké a nalézají se v intervalu 56,46 – 69,07 μm . Vliv na rostoucí velikost částic má pouze zvýšená kalcinační teplota bez zjevné souvislosti se zvyšující se substitucí iontů manganu. Po deseti minutovém mletí dochází u všech teplot k razantnímu snížení percentilových hodnot velikosti částic. V případě kalcinační teploty 1050 °C dochází ke snížení d_{50} na hodnoty 1,38 μm až 1,86 μm a u horního percentilu d_{90} se hodnoty nalézají v intervalu 6,10 – 7,25 μm . Zvýšení kalcinační teploty na 1200 °C způsobuje nepatrné zvýšení hodnot mediánu, a to na hodnoty 1,73 μm až 2,18 μm . Při teplotě 1300 °C jsou zjištěny hodnoty d_{50} v intervalu 2,69 – 2,96 μm a horní percentil se nalézá v intervalu 7,69 – 10,70 μm . Nejvyšší hodnoty percentilů d_{50} a d_{90} odpovídají nejnižší substituci x . Hodnoty mediánu v intervalu 2,84 – 3,51 μm a horního percentilu v intervalu 7,02 – 13,46 μm odpovídají teplotě kalcinace 1400 °C. Pigmenty s teplotou kalcinace ≥ 1300 °C stále obsahují vysoké hodnoty mediánu velikosti částic pro aplikaci pigmentu do organického pojiva, a proto by bylo vhodné v dalším výzkumu tyto pigmenty nechat déle v planetovém mlýnku.

Tabulka 18: Distribuce velikosti částic pigmentů připravených SMA

T _{kalcinace} [°C]	x	Nemleté			10 minut mleté		
		d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]	d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]
1050	0,1	0,57	4,97	20,25	0,47	1,38	6,10
	0,2	0,57	2,74	16,88	0,48	1,56	7,21
	0,3	0,55	4,36	17,92	0,43	1,55	6,72
	0,4	0,52	3,47	15,36	0,45	1,78	7,25
	0,5	0,49	3,19	14,71	0,47	1,86	6,95
1200	0,1	0,89	4,41	19,51	0,65	2,18	9,19
	0,2	0,66	3,49	19,09	0,54	1,73	7,42
	0,3	0,71	4,41	18,70	0,53	1,81	7,62
	0,4	0,79	3,69	19,87	0,65	2,13	7,35
	0,5	0,79	3,45	15,87	0,61	2,08	7,20
1300	0,1	1,12	5,17	18,78	0,82	2,96	10,70
	0,2	1,03	4,88	20,40	0,79	2,74	9,34
	0,3	1,23	6,35	26,62	0,87	2,80	8,55
	0,4	1,34	5,85	23,04	0,83	2,70	7,86
	0,5	1,42	5,95	27,22	0,82	2,69	7,69
1400	0,1	1,65	5,55	69,07	0,82	3,51	13,46
	0,2	2,79	5,52	56,46	1,00	3,28	9,37
	0,3	3,64	7,79	71,85	1,13	3,30	8,32
	0,4	4,01	8,30	68,33	1,25	2,84	10,94
	0,5	3,03	9,44	66,43	1,07	3,03	7,02

3.2.5 Výsledky měření velikosti částic pigmentů připravených metodou srážením

Vliv metody srážení na velikost pigmentových částic $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ je zaznamenán v tabulce 19. Nejvyšší hodnoty střední velikosti částic d_{50} (3,81 – 5,14 μm) mají pigmenty při teplotě kalcinace 700 °C bez patrné závislosti na substitučních krocích x. Při této teplotě se 90 % částic bez granulometrické úpravy pohybuje v rozmezí do 18,12 μm až 21,89 μm. Při teplotě kalcinace 800 °C se medián velikosti pigmentových částic pohybuje v intervalu 2,67 – 3,52 μm a není zde patrný vliv substituce x. Tato teplota poskytuje hodnoty horního percentilu d_{90} v rozsahu 14,64 – 21,26 μm. Další nárůst kalcinační teploty poskytuje hodnoty mediánu velikosti částic v intervalu 2,47 – 3,28 μm s pomalým nárůstem hodnot s rostoucí množstvím iontů manganu. Ovšem tento trend se u percentilu d_{90} zcela vytrácí a nabývá hodnot v rozsahu 13,10 – 22,12 μm. Poslední použitá kalcinační teplota 1050 °C způsobuje vznik pigmentových částic d_{50} v rozmezí 2,23 – 3,00 μm a hodnoty d_{90} v intervalu 10,07 – 16,20 μm. Na hodnoty těchto percentilů nemá zjevný vliv množství iontů manganu. Po optimalizaci velikosti částic dochází k získání téměř totožných výsledků velikosti částic v percentilových hodnotách. U teploty kalcinace 700 °C se hodnoty mediánu pohybují v intervalu

2,08 – 2,38 μm , u 800 $^{\circ}\text{C}$ se nalézají v rozsahu 1,71 – 2,33 μm , u kalcinační teploty 950 $^{\circ}\text{C}$ se hodnoty nalézají v rozmezí 1,82 – 2,19 μm a u nejvyšší teploty kalcinace nabývají od 1,91 μm do 2,16 μm . V případě d_{90} se hodnoty u 700 $^{\circ}\text{C}$ pohybují v rozmezí 8,47 – 10,17 μm , u kalcinační teploty 800 $^{\circ}\text{C}$ od 7,24 μm do 9,47 μm , u teploty kalcinace 950 $^{\circ}\text{C}$ v intervalu 6,55 – 9,85 μm a nejvyšší teplota 1050 $^{\circ}\text{C}$ poskytuje hodnoty v šířce 5,57 – 9,47 μm . Z hodnot je patrné, že teplota kalcinace ani substituce x nemá výrazný vliv na trend hodnot percentilů.

Tabulka 19: Distribuce velikosti částic pigmentů připravených metodou srážením

$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	x	Nemleté			10 minut mleté		
		$d_{10} [\mu\text{m}]$	$d_{50} [\mu\text{m}]$	$d_{90} [\mu\text{m}]$	$d_{10} [\mu\text{m}]$	$d_{50} [\mu\text{m}]$	$d_{90} [\mu\text{m}]$
700	0,1	0,94	5,14	21,89	0,71	2,20	9,76
	0,2	0,89	5,05	19,48	0,68	2,38	9,47
	0,3	0,86	4,77	18,12	0,65	2,08	8,99
	0,4	0,80	3,81	18,38	0,65	2,10	8,47
	0,5	0,74	3,93	20,86	0,63	2,17	10,17
800	0,1	0,74	3,07	19,56	0,69	1,91	8,06
	0,2	0,76	3,52	15,70	0,73	2,33	9,47
	0,3	0,76	2,97	14,64	0,72	2,19	8,98
	0,4	0,68	2,77	15,27	0,63	1,85	7,24
	0,5	0,61	2,67	21,26	0,58	1,71	7,65
950	0,1	0,73	2,47	15,18	0,68	1,82	6,55
	0,2	0,76	2,99	13,10	0,74	2,19	8,31
	0,3	0,77	3,15	14,85	0,71	2,15	9,85
	0,4	0,74	3,22	18,09	0,71	2,06	7,91
	0,5	0,73	3,28	22,12	0,67	1,95	7,83
1050	0,1	0,75	2,23	10,07	0,72	1,91	5,57
	0,2	0,84	2,87	11,59	0,73	2,16	7,51
	0,3	0,81	3,00	16,20	0,71	2,10	9,47
	0,4	0,76	2,55	12,58	0,73	2,07	7,07
	0,5	0,75	2,68	14,92	0,76	2,15	7,27

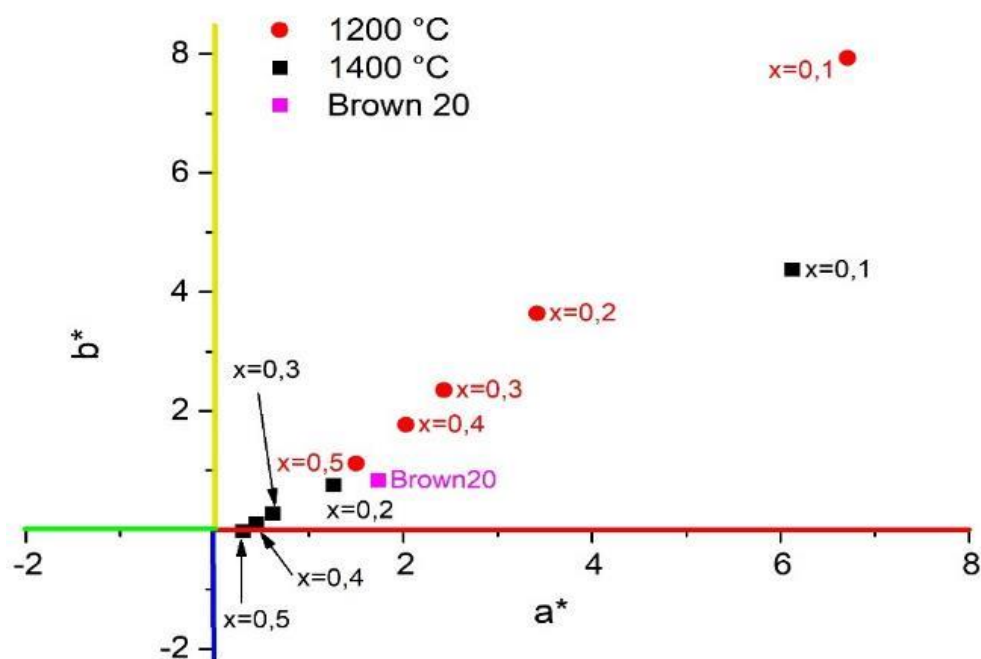
3.3 Hodnocení barevných vlastností pigmentů po aplikaci do organického pojiva

Barevně nejzajímavější a granulometricky upravené perovskitové pigmenty se vzorcem $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ byly vyhodnoceny z hlediska barevnosti po aplikaci do organického pojiva, a to jak v plném, tak v ředěném tónu 1:1 podle postupu v kapitolách 2.8 a 2.9. Pro lepší ilustraci jsou barevné nátěry přiloženy v podobě vzorníku v příloze 7.

3.3.1 Vliv kalcinační teploty a substituce x na barevné vlastnosti pigmentů připravených metodou KKM

Na obrázku 15 je zaznamenán diagram barevných souřadnic a^* a b^* pro pigmenty $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ s teplotou kalcinace 1200 $^{\circ}\text{C}$ a 1400 $^{\circ}\text{C}$, které byly připraveny klasickou

keramickou metodou (KKM) v plném tónu. Dále v tabulce 20 jsou uvedeny barevné souřadnice a^* a b^* , jasové složky L^* , sytosti S a také jsou zde barevné difference ΔE_{CIE^*} vzorků vůči standardu Brown 20. Hodnoty jasové složky L^* se u vzorků v závislosti na rostoucí teplotě a koncentraci barvicích iontů manganu nacházejí v intervalu 26,4 – 33,1. Největší ztmavnutí vzorku (pokles jasové složky L^*) je zjištěno u koncentrace iontů $x = 0,1$ z hodnoty 33,1 na 29,4. S rostoucím obsahem barvicích iontů manganu dochází u všech kalcinačních teplot ke snížení příspěvku červeného tónu (pokles barevné souřadnice a^*) až na hodnotu $a^* = +0,3$ ($x = 0,5$ a 1400 °C). Stejný charakter má i barevná souřadnice b^* , kde vlivem poklesu dochází ke zmenšení příspěvku žlutého tónu až na hodnotu $b^* = 0,0$ ($x = 0,5$ a 1400 °C). Snížení barevných souřadnic a^* a b^* vede k posunu blíže do středu diagramu a^*b^* (obrázek 15). S poklesem barevných souřadnic a^* a b^* jsou od $x = 0,2$ získány málo syté pigmenty, kde se hodnoty pohybují v intervalu $S = 0,3 – 5,0$. Koncentrace barvicích iontů $x = 0,1$ výrazně převyšuje zmíněné hodnoty, konkrétně $S = 7,5 – 10,4$. Nejvyšší barevné difference ($\Delta E_{CIE^*} = 6,2 – 10,6$) jsou nalezeny u koncentrace $x = 0,1$ se všemi kalcinačními teplotami, jelikož toto složení je spojeno s tvorbou pigmentů s čokoládově hnědými odstíny, zatímco Brown 20 je spíše tmavě hnědým až černohnědým pigmentem.

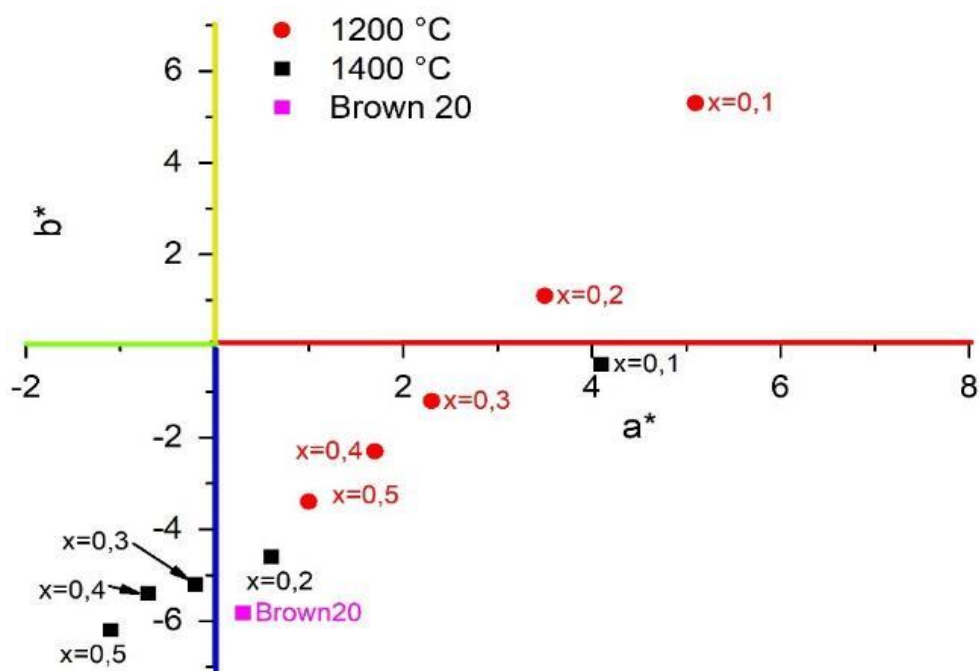


Obrázek 15: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v plném tónu pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené KKM s kalcinačními teplotami 1200 °C a 1400 °C

Tabulka 20: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených KKM aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	x	L^*	a^*	b^*	S	ΔE_{CIE^*}
-	Standard Brown 20	26,9	1,7	0,8	1,9	-
1200	0,1	33,1	6,7	7,9	10,4	10,6
	0,2	29,3	3,4	3,6	5,0	4,1
	0,3	28,2	2,4	2,4	3,4	2,1
	0,4	28,2	2,0	1,8	2,7	1,6
	0,5	28,8	1,5	1,1	1,9	1,9
1300	0,1	29,4	5,6	5,4	7,8	6,5
	0,2	27,7	2,4	2,0	3,2	1,6
	0,3	27,1	1,6	1,3	2,0	0,5
	0,4	27,9	1,1	0,7	1,3	1,2
	0,5	26,9	0,8	0,3	0,8	1,1
1400	0,1	29,4	6,1	4,4	7,5	6,2
	0,2	26,6	1,3	0,8	1,5	0,6
	0,3	26,4	0,6	0,3	0,7	1,3
	0,4	26,7	0,4	0,1	0,5	1,5
	0,5	27,4	0,3	0,0	0,3	1,7

U pigmentů připravených metodou KKM byly zjištěny také barevné vlastnosti v ředěném tónu 1:1. Z tabulky 21 lze pozorovat, že s rostoucí koncentrací barvicích iontů si pigmenty zachovávají trend jasové složky L^* jako v případě plného tónu. U teploty 1200 °C je zaznamenán přímo úměrný pokles jasové složky L^* s rostoucím obsahem manganu. V případě teplot 1300 °C a 1400 °C je zjištěn klesající charakter složky L^* , kde jako hraniční bod je označen obsah $x = 0,3$, od něho nastává nárůst hodnot L^* . Barevná složka a^* má v případě rostoucího obsahu manganu klesající charakter u všech kalcinačních teplot. U teploty 1400 °C ($x \geq 0,3$) dochází k nahrazení červeného tónu zeleným tónem (záporné hodnoty a^*), což je dobře patrné v diagramu a^*b^* (obrázek 16). Změna barevného kvadrantu se nevyhýbá ani barevné souřadnici b^* . Příspěvek žlutého tónu je zachován pouze u pigmentů s teplotou kalcinace 1200 °C ($x = 0,1 - 0,2$) a 1300 °C ($x = 0,1$). Nejvýrazněji se modrý tón projevuje u teploty kalcinace 1400 °C, kde složka b^* nabývá hodnot v intervalu -6,2 ($x = 0,5$) až -0,4 ($x = 0,1$). I přes ředěný tón si pigmenty zachovávají sytost ($S = 2,4 - 7,4$). U komerčního pigmentu Brown 20 si složka a^* zachovává červený tón a nabývá hodnoty +0,3, kdež to u složky b^* dochází ke ztrátě žlutého tónu, který je výrazně nahrazen modrým tónem o hodnotě $b^* = -5,8$. Z toho také vyplývají vysoké hodnoty barevné difference $\Delta E_{\text{CIE}^*} = 2,7 - 14,1$.



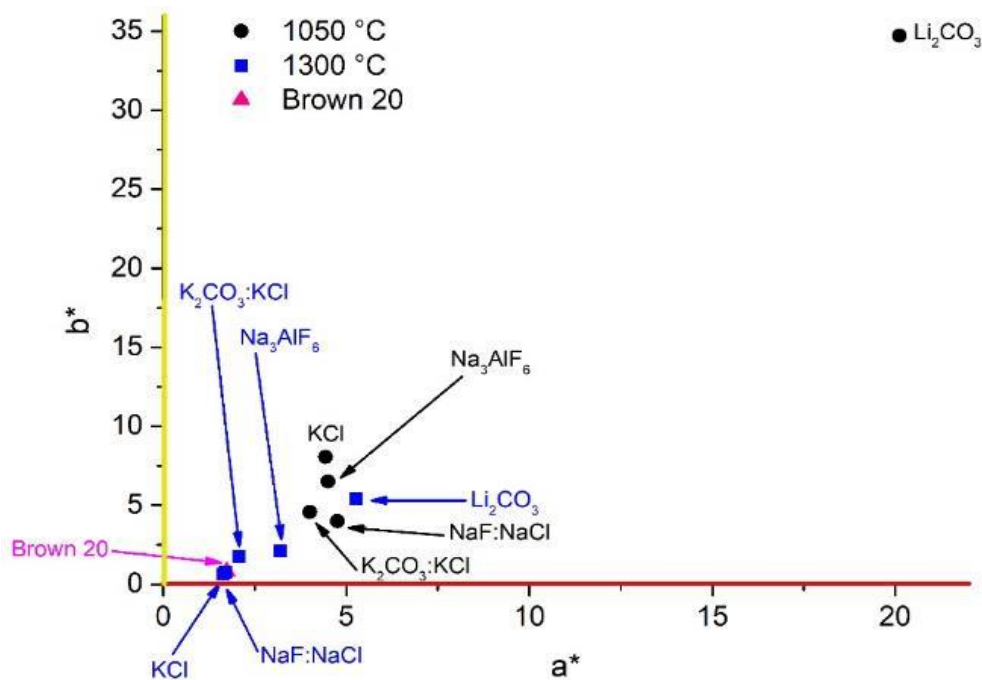
Obrázek 16: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené KKM s kalcinačními teplotami 1200 °C a 1400 °C

Tabulka 21: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených KKM aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1

$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	x	L^*	a^*	b^*	S	ΔE_{CIE^*}
-	Standard Brown 20	51,5	0,3	-5,8	5,8	-
1200	0,1	58,9	5,1	5,3	7,4	14,1
	0,2	51,6	3,5	1,1	3,7	7,5
	0,3	50,3	2,3	-1,2	2,6	5,1
	0,4	48,5	1,7	-2,3	2,9	4,8
	0,5	48,6	1,0	-3,4	3,5	3,8
1300	0,1	55,5	6,0	4,4	7,4	12,3
	0,2	50,6	2,6	-0,6	2,7	5,7
	0,3	49,3	1,7	-1,6	2,3	4,9
	0,4	50,4	0,8	-3,1	3,2	2,9
	0,5	56,0	0,4	-3,5	3,5	5,0
1400	0,1	60,9	4,1	-0,4	4,1	11,5
	0,2	54,4	0,6	-4,6	4,6	3,1
	0,3	54,1	-0,2	-5,2	5,2	2,7
	0,4	54,2	-0,7	-5,4	5,4	2,9
	0,5	56,4	-1,1	-6,2	6,3	5,1

3.3.2 Vliv mineralizátorů na barevnost pigmentů

Vliv přidavku mineralizačních přísad a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ v plném tónu je popsán v tabulce 22 a na obrázku 17. Z tabulky je patrné, že s rostoucí teplotou dochází u všech mineralizátorů k tmavnutí vzorků, které se projevuje poklesem jasové složky L^* . Nejvýraznější pokles jasové složky je možné pozorovat u vzorků připravených s mineralizátorem Li_2CO_3 , kde je pokles z hodnoty 59,1 (1050 °C) na hodnotu 31,0 (1300 °C). U ostatních pigmentů s mineralizátory se hodnota L^* pohybuje v rozmezí 26,1 – 33,3. Dále je možné pozorovat, že s nárůstem kalcinační teploty dochází u vzorků ke snížení příspěvku červeného tónu, který se projevuje poklesem barevné souřadnice a^* . To potvrzuje také posun souřadnice a^* blíže ke středu diagramu a^*b^* . Nejmarkantnější změna barevné souřadnice a^* je patrná z diagramu (obrázek 17), ale také z vycíslených hodnot v tabulce 22: 20,1 (1050 °C) → 5,3 (1300 °C). Stejný trend je pozorovatelný také u barevné souřadnice b^* , kde se s rostoucí kalcinační teplotou snižuje příspěvek žlutého tónu. Nejvýraznější změna této souřadnice je u vzorků s mineralizátorem Li_2CO_3 , kde klesá hodnota barevné souřadnice b^* z 34,7 (1050 °C) na 5,4 (1300 °C). S těmito barevnými souřadnicemi také souvisí fakt, že nejsytější pigmenty jsou připraveny s mineralizátorem Li_2CO_3 ($S = 7,6 - 40,1$), ovšem jejich barevné odstíny se pohybují od okrové po tmavě hnědou. S těmito vzorky je zjištěna také nejmenší barevná shoda s komerčním pigmentem Brown 20 (ΔE_{CIE^*} až 50,2). U ostatních vzorků se barevné odstíny pohybují od tmavě hnědé až po hnědočernou.



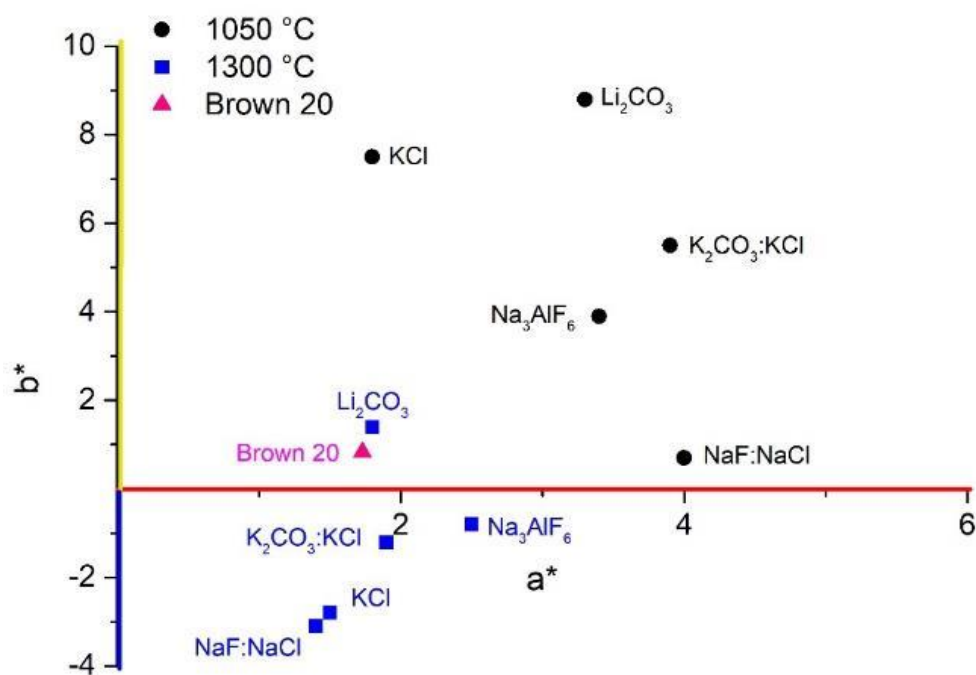
Obrázek 17: Vliv použitých mineralizátorů na barevné vlastnosti vzorků $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ s teplotou kalcinace 1050 °C a 1300 °C aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

Tabulka 22: Vliv použitých mineralizátorů a kalcinační teploty na barevné vlastnosti vzorků $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

Mineralizátor	$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	L^*	a^*	b^*	S	ΔE_{CIE^*}
Standard Brown 20	-	26,9	1,7	0,8	1,9	-
Li_2CO_3	1050	59,1	20,1	34,7	40,1	50,2
	1200	41,7	14,7	19,4	24,3	27,0
	1300	31,0	5,3	5,4	7,6	7,1
Na_3AlF_6	1050	29,8	4,5	6,5	7,9	6,9
	1200	28,2	4,7	4,4	6,4	4,8
	1300	26,9	3,2	2,1	3,8	1,9
KCl	1050	33,3	4,4	8,1	9,2	10,0
	1200	28,6	3,9	3,5	5,3	3,8
	1300	27,0	1,7	0,7	1,9	0,1
NaF:NaCl	1050	28,5	4,8	4,0	6,2	4,7
	1200	26,1	2,7	1,8	3,2	1,6
	1300	26,3	1,6	0,7	1,8	0,6
$K_2CO_3:KCl$	1050	30,0	4,0	4,6	6,1	5,3
	1200	27,5	3,1	3,1	4,3	2,7
	1300	26,8	2,1	1,7	2,7	1,0

Výše uvedené pigmenty $SrSn_{0,8}Mn_{0,2}O_3$ s mineralizátory byly aplikovány také do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 (Obrázek 18, tabulka 23). Z tabulky je zřejmé, že pouze u vzorků s mineralizační směsí NaF:NaCl lze nalézt pravidelný klesající trend u jasové složky

L^* v závislosti na kalcinační teplotě. U ostatních pigmentů s mineralizátory se jedná o kolísavý trend závislosti. Všechny vzorky si zachovávají příspěvek červeného tónu v rozmezí $a^* = 1,4 - 4,0$. Klesající trend složky a^* s rostoucí teplotou je zjistitelný pouze u mineralizačních směsí NaF:NaCl a K_2CO_3 :KCl. U ostatních pigmentů má složka a^* nepravidelný trend v závislosti na rostoucí teplotě. Barevné souřadnice b^* mají pravidelný klesající charakter s rostoucí teplotou, což je patrné z diagramu a^*b^* . Pouze vzorky s mineralizátorem Li_2CO_3 si zanechávají příspěvek žlutého tónu při všech kalcinačních teplotách. U ostatních vzorků mizí příspěvek žlutého tónu u teploty $1300\text{ }^\circ\text{C}$, což vyjadřují záporné hodnoty parametru b^* . V případě mineralizační směsi NaF:NaCl se tak děje již u teploty $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Nejvíce je viditelný příspěvek modrého tónu u mineralizační směsi NaF:NaCl ($b^* = -3,1$). Při ředěném tónu se sytost pohybuje v intervalu $2,2 - 9,4$. U všech vzorků je patrná rozdílná barevná diference vůči standardu ($\Delta E_{CIE^*} = 6,2 - 33,8$). Vysoké hodnoty jsou dány hlavně tím, že standard v ředěném tónu je spíše tmavě šedým pigmentem a připravené pigmenty mají odstín světle hnědý až světle šedý.



Obrázek 18: Vliv použitých mineralizátorů na barevné vlastnosti vzorků $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ s teplotou kalcinace $1050\text{ }^\circ\text{C}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1

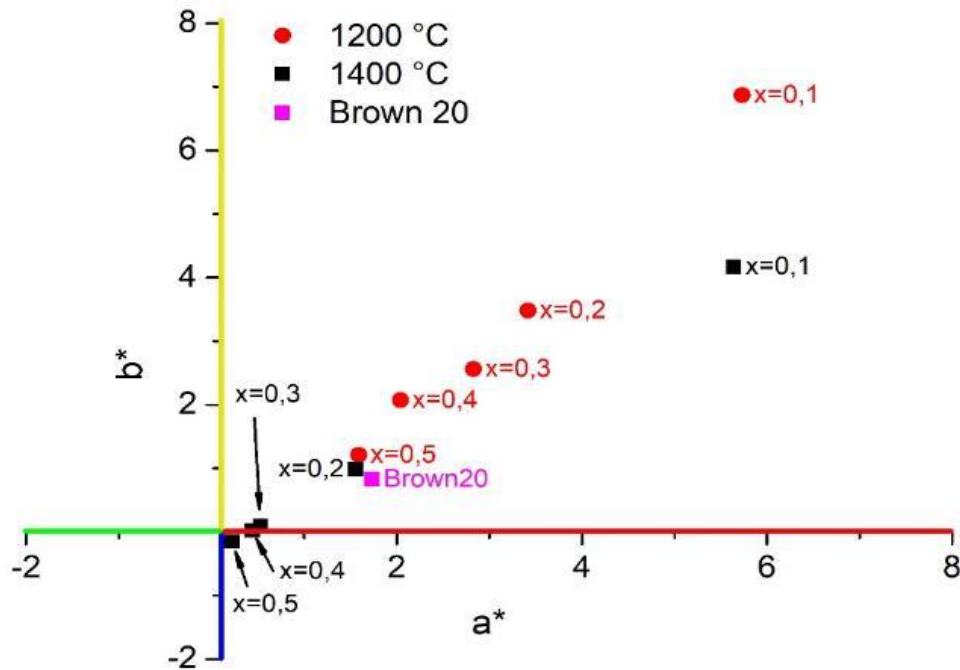
Tabulka 23: Vliv použitých mineralizátorů a kalcinační teploty na barevné vlastnosti vzorků $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1

Mineralizátor	$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	L^*	a^*	b^*	S	ΔE_{CIE^*}
Standard Brown 20	-	51,5	0,3	-5,8	5,8	-
Li_2CO_3	1050	81,8	3,3	8,8	9,4	33,8
	1200	57,6	3,5	6,8	7,6	14,4
	1300	68,4	1,8	1,4	2,3	18,4
Na_3AlF_6	1050	62,2	3,4	3,9	5,2	14,8
	1200	63,4	3,5	1,4	3,8	14,3
	1300	62,3	2,5	-0,8	2,6	12,1
KCl	1050	71,0	1,8	7,5	7,7	23,7
	1200	51,9	4,7	2,8	5,5	9,7
	1300	57,6	1,5	-2,8	3,2	6,9
NaF:NaCl	1050	63,5	4,0	0,7	4,1	14,1
	1200	61,3	1,7	-2,9	3,4	10,3
	1300	57,0	1,4	-3,1	3,4	6,2
K_2CO_3 :KCl	1050	61,5	3,9	5,5	6,7	15,5
	1200	53,5	3,1	1,3	3,4	7,9
	1300	56,2	1,9	-1,2	2,2	6,8

3.3.3 Vliv kalcinační teploty a substituce x na barevné vlastnosti pigmentů připravených MMA

Barevné charakteristiky v plném tónu perovskitových pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených mokrou mechanoaktivací (MMA) jsou uvedeny v tabulce 24. Kromě zmiňované tabulky jsou barevné souřadnice pigmentů s teplotou kalcinace 1200 °C a 1400 °C vyneseny graficky v podobě diagramu a^*b^* (Obrázek 19). Rostoucí rozsah substituce iontů manganu způsobuje pokles barevné souřadnice a^* , což se projevuje snížením příspěvku červeného odstínu. Stejná charakteristika je patrná i u barevné souřadnice b^* , jejíž pokles vyjadřuje snížení příspěvku žlutého tónu. Při kalcinační teplotě 1400 °C a substitučním kroku $x = 0,5$ dochází k vymizení příspěvku žlutého tónu a projevuje se příspěvek modrého odstínu, což dokazuje obrázek 16, kde dochází ke změně kvadrantu souřadnice b^* do záporných hodnot ($b^* = -0,2$). Zvyšující se podíl iontů manganu v pigmentech posouvá barevné souřadnice a^* b^* do středu diagramu a^*b^* a dochází tak k poklesu sytosti S. Současně také dochází k poklesu jasové složky L^* , což se projevuje tmavnutím vzorků. S růstem kalcinační teploty dochází ke ztrátě jasu L^* i sytosti S barvy vzorků, což souvisí se snížením hodnot barevných souřadnic a^* a b^* . Hodnoty souřadnic a^* a b^* se v závislosti na teplotě kalcinace pohybují v intervalu $a^* = +0,2$ až $+6,3$ a souřadnice $b^* = -0,2$ až $+8,4$. Nejvýraznější tmavnutí pigmentů ve spojení s růstem kalcinační teploty je patrné při substituci $x = 0,1$, kde jasová složka L^* klesá z 36,7 (1050 °C) na 29,0

(1400 °C). U připravených pigmentů jsou porovnány barevné vlastnosti s komerčním pigmentem Brown 20 v podobě barevné difference ΔE_{CIE^*} . Nejmenší barevné rozdíly, které nelze postřehnout lidským okem ($\Delta E_{CIE^*} \leq 1,5$) jsou zaznamenány u vzorků s teplotou kalcinace 1300 °C ($x = 0,3 - 0,5$) a 1400 °C ($x = 0,2 - 0,4$). Nejvyšší barevné difference ($\Delta E_{CIE} = 5,6 - 12,6$) vytvářejí substituce $x = 0,1$ s čokoládově hnědými odstíny při všech kalcinačních teplotách a vzorek $x = 0,2$ s teplotou kalcinace 1050 °C se zelenohnědým odstínem.



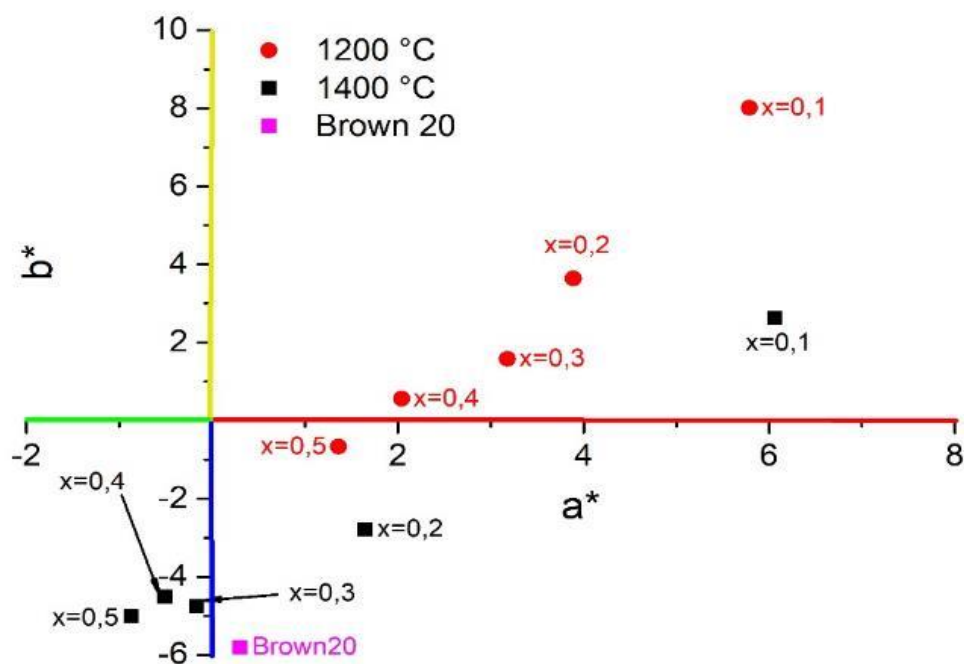
Obrázek 19: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v plném tónu pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené MMA s kalcinačními teplotami 1200 °C a 1400 °C

Tabulka 24: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených MMA aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

$T_{\text{kalcinace}} [^\circ\text{C}]$	x	L^*	a^*	b^*	S	ΔE_{CIE^*}
-	Standard Brown 20	26,9	1,7	0,8	1,9	-
1050	0,1	36,7	4,3	8,4	9,4	12,6
	0,2	32,7	3,7	6,0	7,0	8,0
	0,3	30,3	3,0	3,9	4,9	4,8
	0,4	30,0	2,4	3,4	4,1	4,0
	0,5	29,0	2,3	2,9	3,7	3,0
1200	0,1	32,4	5,7	6,9	8,9	9,1
	0,2	29,6	3,4	3,5	4,9	4,1
	0,3	28,9	2,8	2,6	3,8	2,9
	0,4	28,9	2,0	2,1	2,9	2,3
	0,5	28,4	1,6	1,2	2,0	1,6
1300	0,1	30,8	6,3	5,8	8,5	7,8
	0,2	28,1	2,2	1,8	2,9	1,6
	0,3	27,6	1,3	0,8	1,6	0,8
	0,4	27,7	1,1	0,6	1,2	1,0
	0,5	27,7	0,8	0,5	1,0	1,2
1400	0,1	29,0	5,6	4,2	7,0	5,6
	0,2	27,1	1,6	1,0	1,8	0,3
	0,3	27,0	0,5	0,1	0,5	1,4
	0,4	27,1	0,4	0,0	0,4	1,5
	0,5	27,7	0,2	-0,2	0,3	2,0

Pigmenty $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, které byly připraveny MMA, byly aplikovány do organického pojiva také v ředěném tónu 1:1. Jejich barevné složky a^* a b^* pro teplotu výpalu 1200 °C a 1400 °C jsou vyobrazeny na obrázku 20. Zbývající barevné charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 25. Oproti plným tónům dochází opět k výraznému zvětšení jasové složky L^* , což se projevuje zesvětlením barevných nátěrů. Hodnoty jasové složky se pohybují v širokém intervalu $L^* = 48,6 - 67,1$ bez zjevné závislosti na rostoucí koncentraci iontů manganu a kalcinační teplotě. Barevné souřadnice a^* se pohybují v rozsahu -0,9 až +7,0. Z diagramu a^*b^* je zřejmé, že dochází ke změně barevného kvadrantu souřadnice a^* . Změna kvadrantu přináší úplné vymizení červeného odstínu a nahrazení zeleným odstínem u teploty 1400 °C s $x \geq 0,3$. Hodnoty barevné složky b^* s rostoucím obsahem iontů manganu pozvolna klesají. U teploty kalcinace 1200 °C ($x = 0,5$) dochází ke změně znaménka b^* , která se projevuje vymizením žlutého odstínu a nahrazením modrým tónem. Z tabulky je patrné, že k této změně znaménka dochází také u pigmentů se substitucí $x \geq 0,2$ kalcinované při teplotách 1300 °C a 1400 °C. Nejvyšší hodnoty sytosti ($S = 6,6 - 9,9$) jsou kalkulovány u obsahu iontů manganu 0,1.

Nejméně postřehnutelný barevný rozdíl lidským okem je patrný pouze u vzorku s teplotou kalcinace 1400 °C a $x = 0,3$ ($\Delta E_{CIE^*} = 1,2$). U tohoto vzorku se nátěr nejvíce podobá nátěru standardu s tmavě šedým odstínem.



Obrázek 20: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené MMA s kalcinačními teplotami 1200 °C a 1400 °C

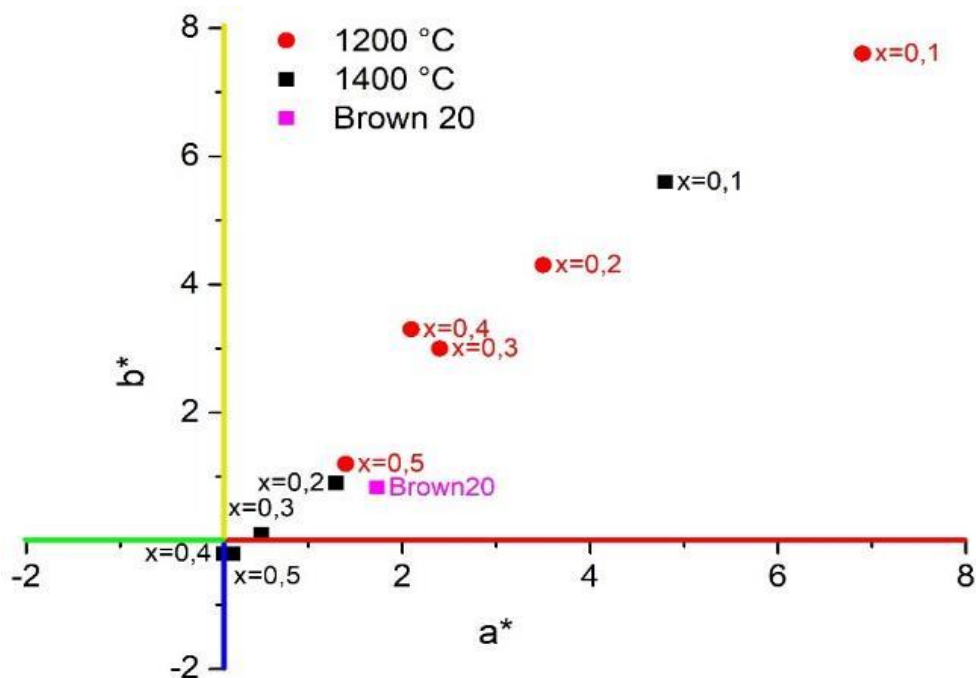
Tabulka 25: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených MMA aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1

$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	x	L^*	a^*	b^*	S	ΔE_{CIE^*}
-	Standard Brown 20	51,5	0,3	-5,8	5,8	-
1050	0,1	67,1	2,4	7,4	7,8	20,5
	0,2	58,7	2,9	6,8	7,4	14,7
	0,3	65,6	2,7	3,8	4,7	17,2
	0,4	53,3	1,9	3,3	3,8	9,4
	0,5	51,8	1,7	2,1	2,7	8,0
1200	0,1	58,1	5,8	8,0	9,9	16,3
	0,2	53,2	3,9	3,6	5,3	10,2
	0,3	51,5	3,2	1,6	3,6	7,9
	0,4	51,5	2,0	0,6	2,1	6,6
	0,5	49,0	1,4	-0,7	1,5	5,8
1300	0,1	55,6	7,0	6,0	9,2	14,2
	0,2	50,3	2,7	-0,3	2,7	6,1
	0,3	49,6	1,4	-2,5	2,8	4,0
	0,4	48,6	1,0	-2,1	2,4	4,7
	0,5	49,2	0,6	-3,1	3,2	3,5
1400	0,1	55,2	6,1	2,6	6,6	10,9
	0,2	50,8	1,7	-2,8	3,2	3,4
	0,3	51,4	-0,2	-4,8	4,8	1,2
	0,4	52,7	-0,5	-4,5	4,5	1,9
	0,5	53,3	-0,9	-5,0	5,1	2,3

3.3.4 Vliv kalcinační teploty a substituce x na barevné vlastnosti pigmentů připravených SMA

Grafické znázornění naměřených barevných souřadnic a^* a b^* v plném tónu pro teploty kalcinace 1200 °C a 1400 °C pro pigmenty $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravené SMA je zobrazeno na obrázku 21. Další doplňující barevné charakteristiky jsou zaznamenány v tabulce 26. Hodnoty jasové složky L^* ukazují, že rostoucí koncentrace iontů manganu způsobuje tmavnutí pigmentů u kalcinačních teplot 1050 °C a 1200 °C. Při vyšších teplotách, tj. 1300 °C a 1400 °C se od $x = 0,3$ hodnoty jasové složky L^* nepatrně zvyšují (o 0,3 jednotky L^*). Mezi teplotami 1050 °C a 1200 °C při obsahu manganu 0,1 – 0,3 nastává nárůst barevné souřadnice a^* , tj. dochází ke zvýšení příspěvku červeného tónu. Následným zvýšením teploty dochází k poklesu barevné souřadnice a^* , a tím také ke snížení červeného odstínu. U obsahu manganu 0,4 – 0,5 nastává pokles barevné souřadnice a^* ihned od teploty 1050 °C. Hodnoty barevné souřadnice b^* klesají, jak v závislosti na rostoucí teplotě, tak i na zvyšující se koncentraci iontů manganu.

Při obsahu manganu 0,4 a 0,5 a kalcinační teplotě 1400 °C poklesem souřadnice b^* dochází ke změně znaménka ($b^* = -0,2$). Nejsytější pigmenty jsou získány při nejnižším obsahu manganu ($S = 7,4 - 11,0$). Nejblíže barevný odstín ke komerčnímu pigmentu Brown 20 je získán při teplotě kalcinace 1200 °C ($x = 0,5$), 1300 °C ($x \geq 0,2$), 1400 °C ($x = 0,2 - 0,3$). U ostatních pigmentů je patrná vyšší barevná diference ($\Delta E_{CIE^*} \geq 1,5$).



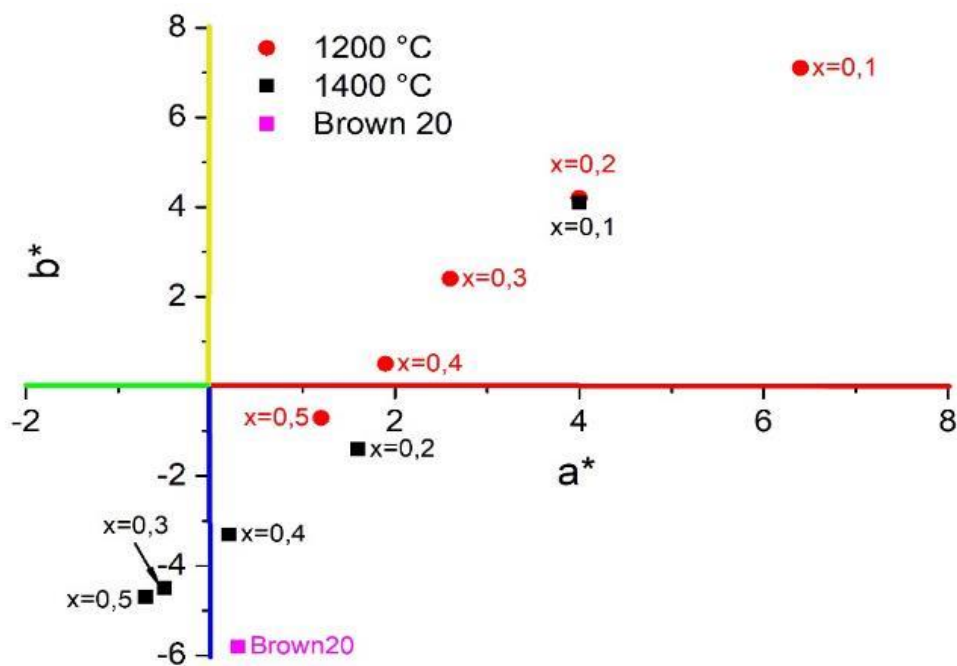
Obrázek 21: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v plném tónu pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené SMA s kalcinačními teplotami 1200 °C a 1400 °C

Tabulka 26: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených SMA aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	x	L^*	a^*	b^*	S	ΔE_{CIE^*}
-	Standard Brown 20	26,9	1,7	0,8	1,9	-
1050	0,1	37,6	4,3	10,1	11,0	14,4
	0,2	32,7	3,3	6,2	7,0	8,1
	0,3	31,5	2,4	4,8	5,4	6,1
	0,4	30,1	2,1	3,3	3,9	4,1
	0,5	29,2	1,8	2,4	3,0	2,8
1200	0,1	31,7	6,9	7,6	10,3	9,8
	0,2	29,5	3,5	4,3	5,5	4,7
	0,3	28,8	2,4	3,0	3,8	3,0
	0,4	28,2	1,7	1,8	2,5	1,6
	0,5	27,9	1,4	1,2	1,8	1,1
1300	0,1	31,3	6,0	6,8	9,1	8,6
	0,2	28,1	2,1	1,5	2,6	1,4
	0,3	27,4	1,1	0,7	1,3	0,8
	0,4	27,5	1,1	0,8	1,4	0,9
	0,5	27,7	0,7	0,4	0,8	1,4
1400	0,1	31,0	4,8	5,6	7,4	7,0
	0,2	28,1	1,3	0,9	1,6	1,3
	0,3	27,3	0,5	0,1	0,5	1,5
	0,4	27,3	0,2	-0,2	0,3	1,9
	0,5	27,6	0,1	-0,2	0,2	2,1

Na obrázku 22 je vyobrazen diagram a^*b^* v ředěném tónu 1:1 pro pigmenty s obecným vzorcem $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ s teplotou kalcinace 1200 °C a 1400 °C, které byly připraveny SMA. Z tabulky 27 je patrné, že s rostoucí koncentrací iontů manganu dochází k poklesu jasové složky L^* (tmavnutí vzorků), kromě teploty kalcinace 1400 °C, zde dochází k porušení klesajícího trendu mezi substitucemi 0,3 a 0,4. Hodnoty barevné souřadnice a^* pro substituční kroky 0,1 – 0,4 mezi teplotami 1050 °C a 1200 °C rostou a poté s rostoucí teplotou klesají. U substitučního kroku 0,5 nastává pokles s rostoucí teplotou ihned od teploty 1050 °C. Poklesem složky a^* dochází k úbytku příspěvku červeného tónu, který u teploty 1400 °C a substituce 0,3 a 0,5 zcela vymizí a projeví se malý příspěvek zeleného tónu (obrázek 22). Pro barevnou složku b^* je trend klesající v závislosti na teplotě a obsahu iontů manganu a klesá také příspěvek žlutého tónu. Úplná ztráta žlutého tónu (záporné hodnoty složky b^*) je patrná u pigmentů s kalcinací 1200 °C ($x = 0,5$), 1300 °C a 1400 °C ($x \geq 0,2$). Vyšší příspěvky barevných souřadnic a^* a b^* způsobují vznik sytých pigmentů při substituci 0,1, konkrétně se jedná o hodnoty $S = 5,7 - 9,9$. Celková barevná diference vykazuje klesající trend v závislosti na

rostoucím obsahu iontů manganu, nicméně u teploty 1400 °C je tento trend porušen při substituci $x = 0,3$. Rozdílná barevná diference je dána tím, že připravené pigmenty mají spíše světle hnědý odstín až světle šedý, zatímco Brown 20 je tmavě šedý.



Obrázek 22: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v řaděném tónu 1:1 pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené SMA s kalcinačními teplotami 1200 °C a 1400 °C

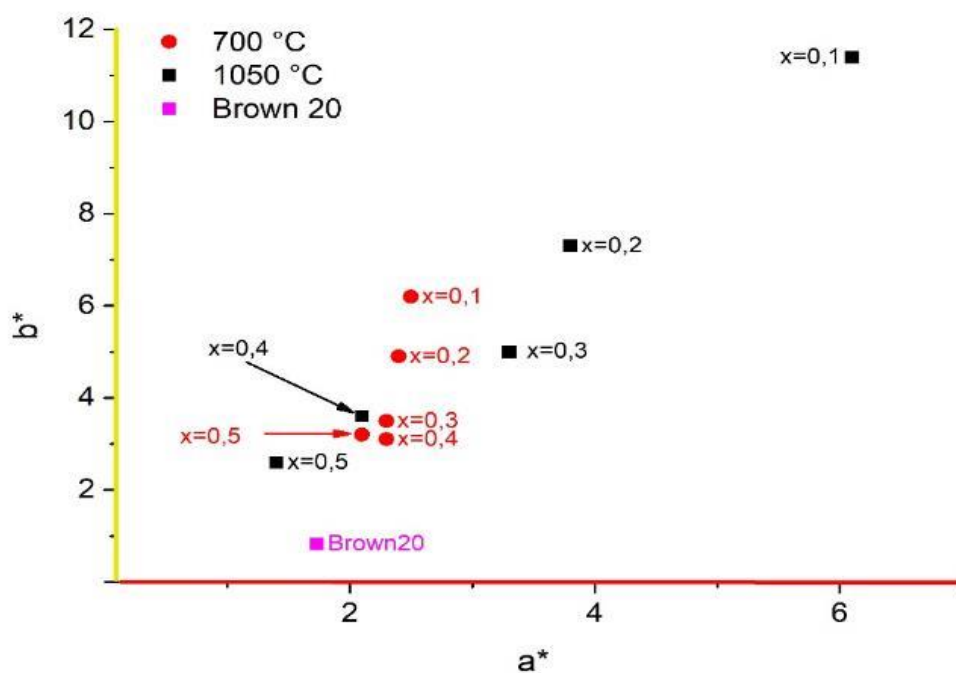
Tabulka 27: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených SMA aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1

$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	x	L^*	a^*	b^*	S	ΔE_{CIE^*}
-	Standard Brown 20	51,5	0,3	-5,8	5,8	-
1050	0,1	64,7	2,8	9,5	9,9	20,4
	0,2	58,8	2,6	6,8	7,3	14,7
	0,3	57,5	1,5	4,7	4,9	12,2
	0,4	53,4	1,4	2,8	3,1	8,9
	0,5	52,1	1,3	1,6	2,1	7,5
1200	0,1	59,2	6,4	7,1	9,6	16,2
	0,2	53,3	4,0	4,2	5,8	10,8
	0,3	52,6	2,6	2,4	3,5	8,6
	0,4	50,8	1,9	0,5	2,0	6,5
	0,5	50,3	1,2	-0,7	1,4	5,3
1300	0,1	61,4	5,3	6,6	8,5	16,6
	0,2	52,4	2,5	-0,5	2,5	5,8
	0,3	49,6	1,4	-1,7	2,2	4,7
	0,4	49,5	1,0	-2,2	2,4	4,2
	0,5	48,8	0,8	-2,7	2,8	4,1
1400	0,1	62,1	4,0	4,1	5,7	15,0
	0,2	54,3	1,6	-1,4	2,1	5,4
	0,3	51,4	-0,5	-4,5	4,5	1,5
	0,4	53,8	0,2	-3,3	3,3	3,4
	0,5	49,1	-0,7	-4,7	4,8	2,8

3.3.5 Vliv kalcinační teploty a substituce x na barevné vlastnosti pigmentů připravených metodou srážení

Barevné vlastnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ po aplikaci do organického pojiva v plném tónu jsou uvedeny v tabulce 28. Pro lepší ilustraci barevných změn s rostoucím obsahem manganu při teplotách 700 °C a 1050 °C je vynesena diagram a^*b^* na obrázku 23. V hodnotách jasové složky L^* je zřejmá závislost na koncentraci iontů manganu, kdy s rostoucím obsahem manganu pigmenty tmavnou. Ovšem tento trend u teploty kalcinace 1050 °C není patrný. Hodnoty jasové složky L^* leží v rozsahu 28,8 – 36,6. Barevné souřadnice a^* se pohybují v kladných hodnotách a značí tak příspěvek červeného tónu. Při teplotě 700 °C vykazují velmi úzký interval s rostoucí koncentrací manganu $a^* = 2,1 - 2,5$. U dalších teplot má vždy určitá substituce x vyšší hodnotu souřadnice a^* , konkrétně u teploty 800 °C $a^* = 4,0$ ($x = 0,2$), při teplotě 950 °C je to substituce $x = 0,1$ s hodnotou 5,4 a u teploty 1050 °C substituce $x = 0,1$ s $a^* = 6,1$. V případě barevné souřadnice b^* s rostoucím obsahem manganu dochází k poklesu

žlutého odstínu, což je dobře patrné na obrázku 23. Nejvyšší hodnoty barevné souřadnice b^* je možné pozorovat u nejnižšího obsahu manganu ($b^* = 6,2 - 11,4$), kde navíc nejvyšší hodnota b^* patří teplotě kalcinace $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Díky vysokým hodnotám souřadnic b^* pak mezi nejvíce syté pigmenty lze zařadit vzorky s koncentrací manganu $x = 0,1$ ($S = 6,7 - 12,9$). Vysoké odchylky celkové barevné difference ΔE_{CIE^*} oproti standardu ($\Delta E_{\text{CIE}^*} = 2,8 - 15,9$) jsou způsobeny použitím nižších kalcinačních teplot a získáním světlejších odstínů hnědi.



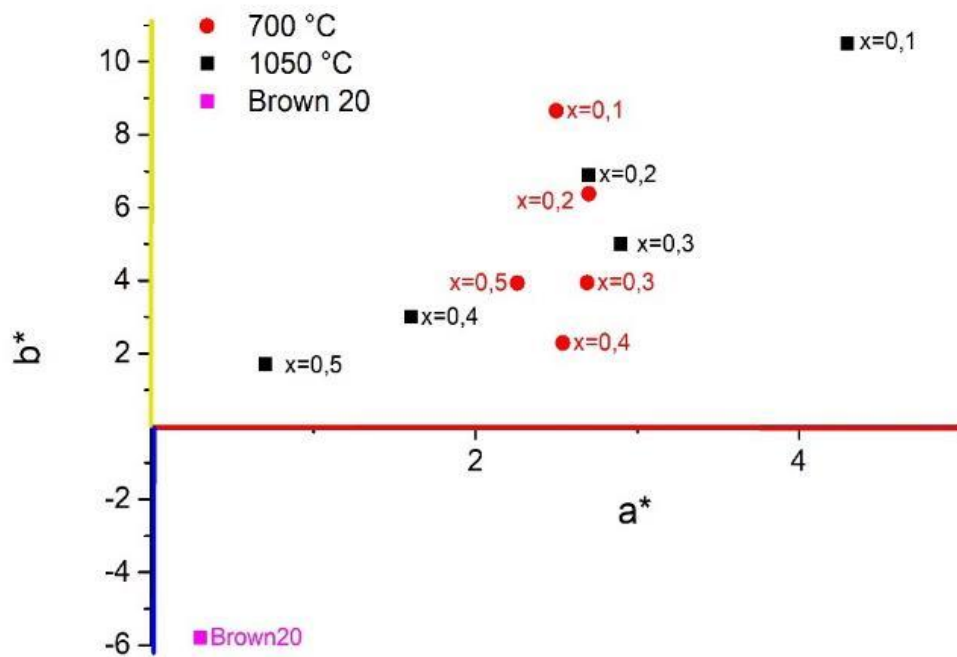
Obrázek 23: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v plném tónu pro pigmenty $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravené metodou srážení s kalcinačními teplotami $700\text{ }^\circ\text{C}$ a $1050\text{ }^\circ\text{C}$

Tabulka 28: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených metodou srážení aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	x	L^*	a^*	b^*	S	ΔE_{CIE^*}
-	Standard Brown 20	26,9	1,7	0,8	1,9	-
700	0,1	34,9	2,5	6,2	6,7	9,7
	0,2	32,4	2,4	4,9	5,5	6,9
	0,3	30,4	2,3	3,5	4,2	4,4
	0,4	29,8	2,3	3,1	3,9	3,7
	0,5	29,0	2,1	3,2	3,8	3,2
800	0,1	36,0	3,9	8,4	9,3	12,0
	0,2	34,2	4,0	6,9	8,0	9,8
	0,3	30,9	2,9	4,3	5,2	5,4
	0,4	30,1	2,7	3,8	4,7	4,5
	0,5	28,8	2,2	2,8	3,6	2,8
900	0,1	36,6	5,4	9,9	11,3	13,8
	0,2	33,6	3,9	6,4	7,5	9,0
	0,3	31,1	3,3	4,5	5,6	5,8
	0,4	30,3	2,8	3,6	4,6	4,5
	0,5	29,9	2,1	2,9	3,6	3,7
1050	0,1	38,0	6,1	11,4	12,9	15,9
	0,2	24,8	3,8	7,3	8,2	7,1
	0,3	31,8	3,3	5,0	6,0	6,6
	0,4	30,9	2,1	3,6	4,2	4,9
	0,5	30,5	1,4	2,6	3,0	4,0

Na obrázku 24 a v tabulce 29 jsou vyobrazeny barevné charakteristiky výše zmíněných pigmentů v ředěném tónu 1:1. Při porovnání s nátěry v plném tónu lze pozorovat nárůst jasové složky L^* u všech pigmentů v ředěném tónu, což má za následek vznik světlejších odstínů barev. Všechny pigmenty vykazují klesající trend složky L^* na koncentraci iontů manganu a tím se stávají tmavšími. Hodnoty jasové složky L^* se pohybují v intervalu 46,3 – 64,9. Hodnoty barevné souřadnice a^* jsou při teplotě kalcinace 700 °C téměř konstantní a korelují kolem hodnoty +2,5. U teplot 800 °C a 950 °C je zjištěn mírně klesající trend složky a^* v závislosti na rostoucím obsahu substituce. Při teplotě kalcinace 1050 °C má souřadnice a^* nepravidelný charakter, kdy nejdříve dochází k poklesu, nárůstu a poté zase poklesu hodnot. Barevná souřadnice b^* má v závislosti na rostoucí substituční kroky klesající charakter. U obou souřadnic není zjištěna změna barevného kvadrantu, což je dobře patrné z diagramu a^*b^* , kdy se projevují pouze příspěvky červeného tónu ($+a^*$) a žlutého tónu ($+b^*$). Z tabulky je také patrné, že pigmenty si zachovávají vysokou sytost (až 11,3) i v případě ředěného tónu. Vznik

světle hnědých nátěrů má za následek výraznou barevnou diferenci vůči komerčnímu pigmentu Brown 20 ($\Delta E_{CIE^*} = 7,4 - 19,6$).



Obrázek 24: Grafické znázornění barevných souřadnic a^* a b^* po aplikaci do organického pojiva v ředěném tónu 1:1 pro pigmenty $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravené metodou srážení s kalcinačními teplotami 700 °C a 1050 °C

Tabulka 29: Vliv rostoucího obsahu manganu a kalcinační teploty na barevné vlastnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených metodou srážení aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1

$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$	x	L^*	a^*	b^*	S	ΔE_{CIE}^*
-	Standard Brown 20	51,5	0,3	-5,8	5,8	-
700	0,1	61,1	2,5	8,7	9,0	17,5
	0,2	54,3	2,7	6,4	6,9	12,7
	0,3	50,9	2,7	3,9	4,8	10,0
	0,4	48,8	2,5	2,3	3,4	8,8
	0,5	49,0	2,3	3,9	4,5	10,2
800	0,1	62,5	3,5	8,9	9,6	18,6
	0,2	56,5	3,5	6,5	7,4	13,7
	0,3	54,3	2,9	3,9	4,9	10,4
	0,4	49,7	2,8	2,7	3,9	9,0
	0,5	46,3	2,3	1,6	2,8	9,3
900	0,1	63,1	4,4	9,5	10,5	19,6
	0,2	58,5	3,4	6,2	7,1	14,2
	0,3	55,3	3,1	4,2	5,2	11,1
	0,4	51,5	2,6	2,6	3,7	8,7
	0,5	49,9	1,7	1,3	2,1	7,4
1050	0,1	64,9	4,3	10,5	11,3	21,5
	0,2	61,3	2,7	6,9	7,4	16,2
	0,3	57,7	2,9	5,0	5,8	12,7
	0,4	54,6	1,6	3,0	3,4	9,4
	0,5	54,8	0,7	1,7	1,8	8,2

3.4 Hodnocení odrazivosti pigmentů v NIR oblasti v závislosti na použitém způsobu přípravy

Na základě barevných vlastností a fázového složení byly vybrány vzorky pigmentů, u kterých bylo provedeno měření odrazivosti na spektrofotometru Shimadzu UV-3600 Plus podle postupu v kapitole 2.12. Kalkulované údaje solární odrazivosti podle standardu ASTM G173 – 03 byly porovnány s komerčně využívaným pigmentem pod označením Brown 20 od firmy Shepherd Color Company.

3.4.1 Odrazivost vzorků připravených metodou KKM

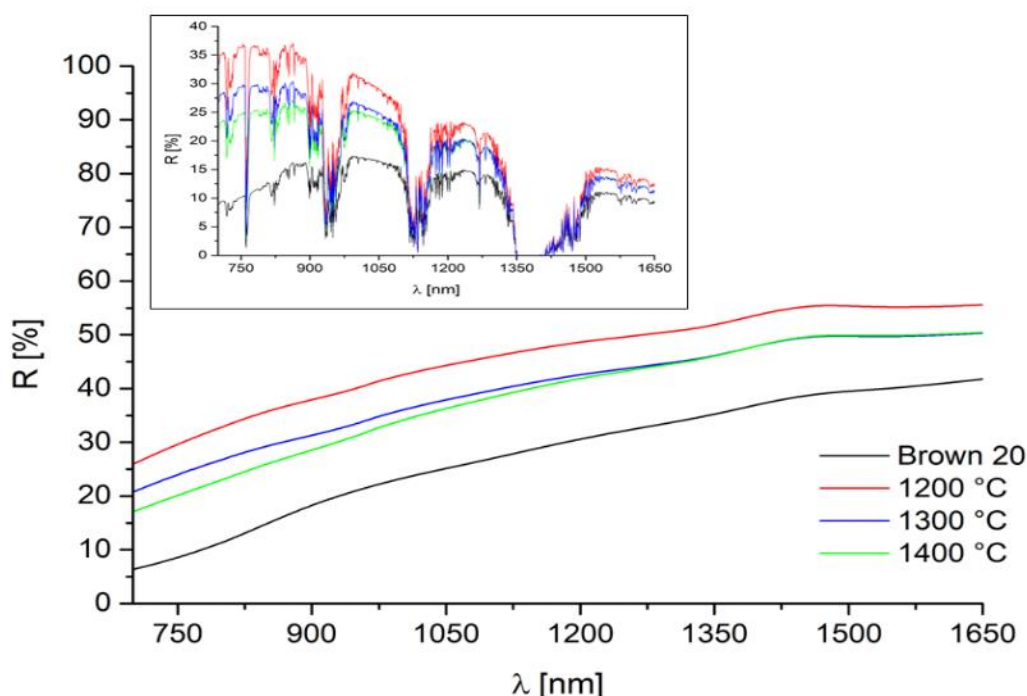
Hodnoty solární odrazivosti R^* pigmentů připravených klasickou keramickou metodou a standardu Brown 20 jsou shrnuty v tabulce 30. Z tabulky je patrné, že zvyšující se substituce x přispívá k postupnému snížení solární odrazivosti vzorků. Při teplotě kalcinace 1200 °C se pohybuje solární odrazivost připravených perovskitových pigmentů v rozmezí 22 % až 40 %, přičemž nejvyšší hodnota náleží substituci $x = 0,1$. Všechny vzorky mají při teplotě

výpalu 1200 °C vyšší hodnoty solární odrazivosti než standard Brown 20. V případě teploty 1300 °C solární odrazivost pigmentů nabývá hodnot od 14 % do 34 % a lepší v porovnání se standardem je pouze pigment $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$. Nejnižší hodnoty solární odrazivosti u této metody přípravy byly zjištěny u teploty kalcinace 1400 °C. Od substituce $x = 0,3$ jsou hodnoty R^* pod hodnotou 10 %, což lze považovat za téměř neodrazivé pigmenty.

Nejlépe konkurence schopná substituce x u všech kalcinačních teplot vůči komerčnímu pigmentu je $x = 0,1$. Pro lepší názornost tohoto tvrzení jsou na obrázku 25 porovnány naměřené a kalkulované hodnoty odrazivosti v rozsahu vlnových délek 700 až 1650 nm.

Tabulka 30: Vypočítané solární odrazivosti R^* vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených KKM

	x	$T_{\text{kalcinace}} [^\circ\text{C}]$		
		1200	1300	1400
$R^*(700 - 1650 \text{ nm})$ [%]	0,1	40,2	34,2	31,9
	0,2	30,0	20,5	16,7
	0,3	25,6	16,3	9,6
	0,4	21,5	14,3	8,1
	0,5	23,8	13,9	6,9
	Brown 20	21,0		



Obrázek 25: Spektra naměřené odrazivosti a solární odrazivosti pigmentů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ připravených za pomoci KKM

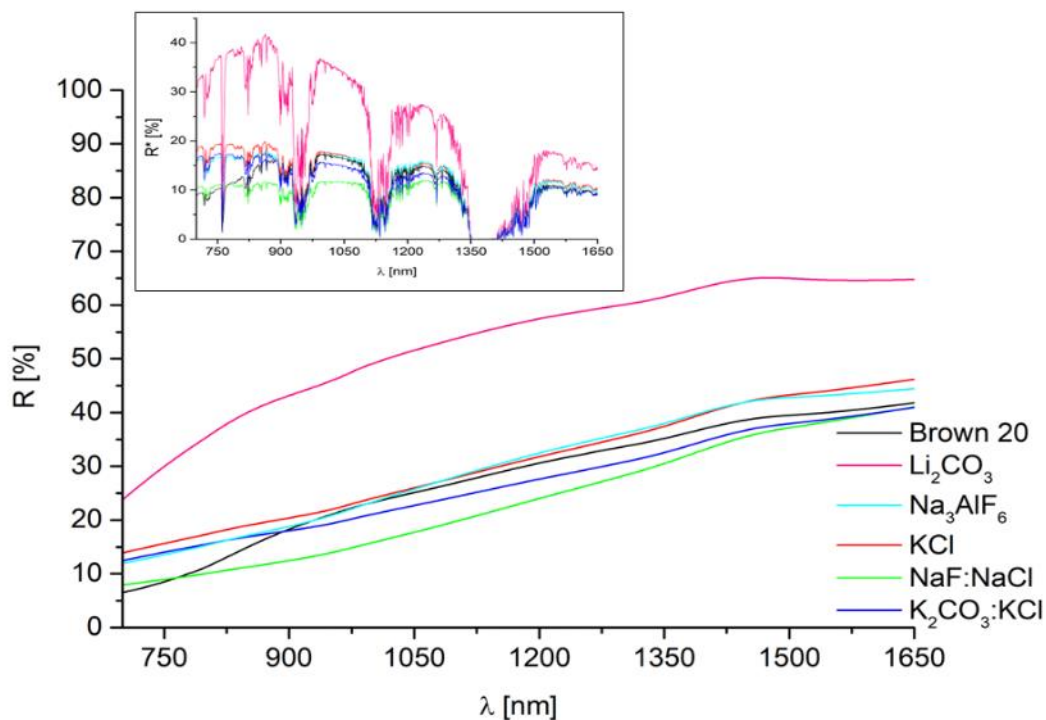
3.4.2 Vliv přídavku mineralizační složky na odrazivost pigmentů

V tabulce 31 jsou zaznamenány hodnoty kalkulovaných hodnot solární odrazivosti R^* pigmentů $SrSn_{0,8}Mn_{0,2}O_3$, které byly připraveny s příspěvkem mineralizačních přísad v reakčních směsích. Z tabulky je zřejmé, že nejvyšší hodnoty R^* poskytuje pigment připravený s mineralizátorem Li_2CO_3 při všech kalcinačních teplotách. Jeho hodnoty se pohybují v rozmezí 33 – 59 %. V případě kalcinační teploty 1300 °C jako jediný pigment má hodnotu R^* vyšší než 20 %, u které lze považovat pigment jako tzv. chladný – cool. Naopak nejnižší hodnoty R^* jsou zjištěny u pigmentu připraveného s mineralizační směsí NaF:NaCl (15 – 26 %). Tato mineralizační přísada podporuje vznik cool pigmentu pouze při teplotě kalcinace 1050 °C. Pigmenty s Na_3AlF_6 vykazují nejmenší pokles hodnot R^* s rostoucí teplotou kalcinace, kdy při teplotě 1050 °C jsou zjištěny hodnoty $R^* = 27\%$ a při teplotě 1300 °C ($R^* = 19\%$), což znamená pokles hodnot přibližně o 8 %.

Při porovnání hodnot R^* připravených pigmentů s komerčně distribuovaným pigmentem Brown 20 lze dojít k závěru, že při teplotě kalcinace 1050 °C mají všechny vzorky vyšší solární odrazivost v NIR oblasti než komerční pigment Brown 20. Současně lze ještě říct, že při teplotě kalcinace 1200 °C dochází u vzorků mineralizačními směsmi (NaF:NaCl a K_2CO_3 :KCl) k poklesu hodnot R^* pod úroveň standardního pigmentu tj. pod hodnotu 21 %. Tento fakt je také dobře zřetelný na grafickém zpracování naměřených a kalkulovaných hodnot R^* na obrázku 26. Při teplotě 1300 °C mají všechny pigmenty kromě pigmentu s mineralizátorem Li_2CO_3 nižší hodnotu než standard.

Tabulka 31: Hodnoty solární odrazivosti R^* pigmentů $SrSn_{0,8}Mn_{0,2}O_3$ připravených s mineralizačními přísadami

R^* (700 – 1650 nm) [%]	mineralizátor	$T_{\text{kalcinace}} [^\circ\text{C}]$		
		1050	1200	1300
	Li_2CO_3	59,1	45,4	33,4
	Na_3AlF_6	27,0	23,4	18,8
	KCl	40,2	24,5	16,3
	NaF:NaCl	25,8	17,1	14,6
	K_2CO_3 :KCl	32,1	20,2	14,9
	Brown 20	21,0		



Obrázek 26: Spektra naměřené odrazivosti a solární odrazivosti pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ připravené s mineralizátory pro teplotu výpalu $1200\text{ }^\circ\text{C}$

3.4.3 Odrazivost pigmentů připravených MMA

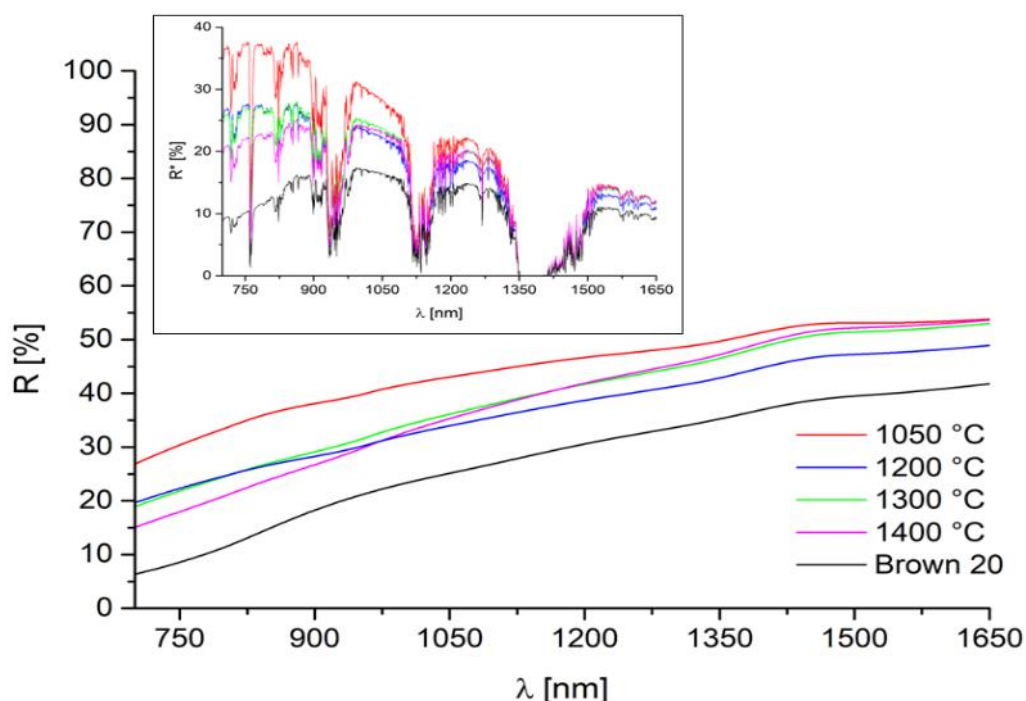
Vypočítané hodnoty R^* pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených MMA jsou uvedeny v tabulce 32. Z tabulky je zřejmý vliv množství substituentu x na hodnoty R^* , který se vyskytuje u všech kalcinačních teplot. Rostoucí množství manganu v perovskitovém pigmentu způsobuje pokles hodnot R^* . Nejvíce je tento vliv patrný u teplot $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a $1400\text{ }^\circ\text{C}$. V případě teploty $1300\text{ }^\circ\text{C}$ je pokles hodnot R^* z 33% ($x = 0,1$) na 13% ($x = 0,5$), kde největší propad hodnot je u substituce $x = 0,1$ a $0,2$ ($33\% \rightarrow 16\%$). Poté dochází k poklesu hodnot pomalým tempem ($16\% \rightarrow 13\%$). U teploty $1400\text{ }^\circ\text{C}$ je v rozmezí substitucí $0,1$ a $0,2$ rozdíl hodnoty R^* 17% , poté se od substituce $0,3$ až $0,5$ tempo snižování R^* zpomaluje, až u substituce $0,5$ dostáhne hodnoty 6% . Z výsledků je patrné, že tyto substituce $0,2 - 0,5$ při teplotách $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ nejsou vhodné pro získání cool pigmentů. Při teplotách $1050\text{ }^\circ\text{C}$ a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ je pokles hodnot R^* s rostoucí substitucí méně výrazný než v případě zmiňovaných vyšších teplot. Kalcinační teploty $1050\text{ }^\circ\text{C}$ a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ poskytují při všech substitucích cool pigmenty, tj. pigmenty s R^* větší než 20% .

Pro lepší porovnání hodnot vzorků $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ připravených při $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a standardu byly vyneseny naměřená a kalkulovaná data odrazivosti do grafu (Obrázek 27).

Z obrázku je dobře patrné, že v případě této substituce jsou připravené pigmenty lépe odrazivé než pigment Brown 20.

Tabulka 32: Solární odrazivosti R^* pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených MMA

	x	$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$			
		1050	1200	1300	1400
R^* (700 – 1650 nm) [%]	0,1	39,7	31,4	32,8	31,0
	0,2	34,6	22,9	16,3	14,0
	0,3	29,9	22,1	14,8	8,7
	0,4	31,8	21,2	13,2	6,8
	0,5	31,0	20,8	12,6	5,8
	Brown 20	21,0			



Obrázek 27: Spektra naměřené odrazivosti a solární odrazivosti pigmentů $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ připravených MMA

3.4.4 Odrazivost vzorků připravených SMA

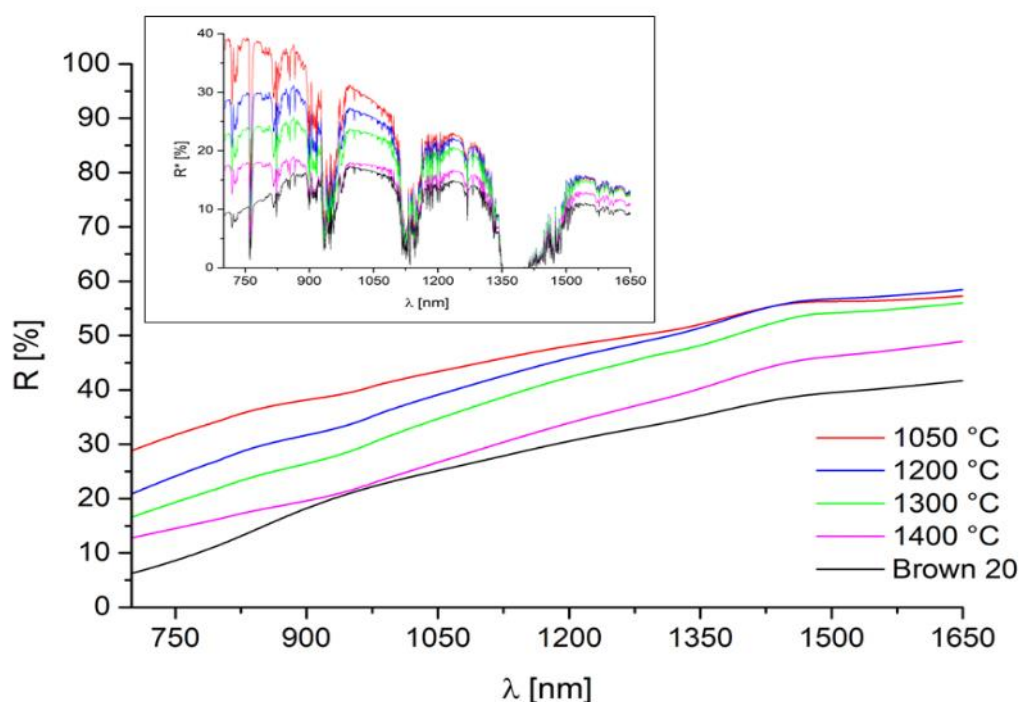
Závislost hodnot solární odrazivosti R^* na kalcinační teplotě a velikosti substituce x je vyobrazena v tabulce 33. Porovnáním kalcinačních teplot je možné dojít k závěru, že od teploty 1050 °C do teploty 1400 °C dochází k postupnému poklesu hodnot R^* . Nejmenší rozdíl hodnot R^* je patrný u substituce $x = 0,1$ (41 % → 25 %). V případě substituce $x = 0,2$ dochází k poklesu z hodnoty R^* 33 % na 13 %. Substituční krok $x = 0,3$ při teplotě 1050 °C má hodnotu R^* rovnou 32 %, která se při výpalu na 1400 °C sníží na hodnotu 5 %. Obdobných výsledků je dosaženo i u substituce $x = 0,4$ a 0,5, kde dochází k poklesu hodnot z 32 % na 7 %, respektive

z 30 % na 5 %. To znamená, že teploty 1300 °C a 1400 °C v případě substitucí $x = 0,2$ a vyšší nejsou příliš vhodné pro vznik odrazivých cool pigmentů.

Srovnáním výsledných hodnot R^* pigmentů a standardu je možné dojít k závěru, že teploty 1050 °C a 1200 °C umožňují vznik lépe odrazivých pigmentů, než je zvolený standard Brown 20. Pro lepší ilustraci byly vybrány pigmenty $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ a jejich spektra odrazivosti byla vynesena proti spektrům pigmentu Brown 20. Toto porovnání je možné pozorovat na obrázku 28.

Tabulka 33: Solární odrazivosti R^* vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených SMA

	x	$T_{\text{kalcinace}} [^{\circ}\text{C}]$			
		1050	1200	1300	1400
R^* (700 – 1650 nm) [%]	0,1	40,8	35,9	31,5	24,7
	0,2	32,8	26,1	15,2	13,0
	0,3	31,9	22,9	10,1	5,3
	0,4	32,0	20,9	11,9	7,2
	0,5	30,3	21,8	11,7	5,3
	Brown 20	21,0			



Obrázek 28: Spektra naměřené odrazivosti a solární odrazivosti pigmentů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ připravených SMA

3.4.5 Odrazivost práškových materiálů připravených srážecí metodou

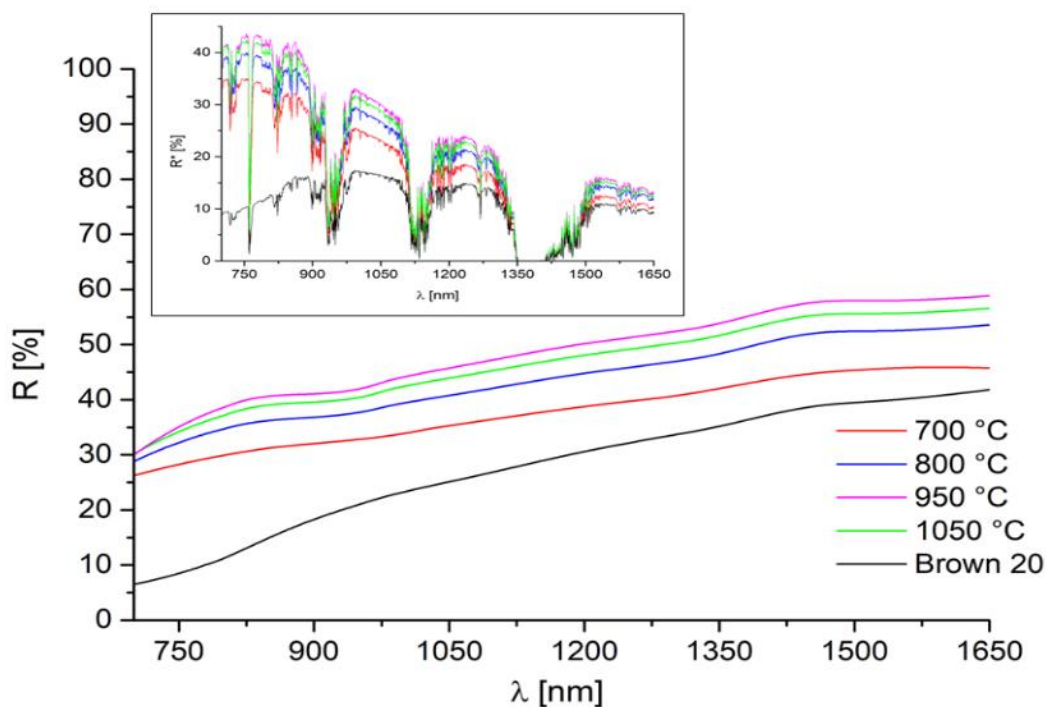
V tabulce 34 jsou uvedeny záznamy solární odrazivosti R^* pro pigmenty s obecným vzorcem $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, které byly připraveny srážecím způsobem. Z této tabulky je možné

pozorovat závislost výši substituentu a kalcinační teploty na solární reflektivitu R^* . Nejvyšší hodnoty R^* pro srážecí metodu jsou patrné u substituce $x = 0,1$, kde hodnoty se pohybují v rozmezí 34 – 44 %. Naproti tomu nejnižší hodnoty R^* je možné nalézt u substituce $x = 0,5$ tj. 18 – 24 %. Dále je možné pozorovat u substitucí 0,1 – 0,3 nepravidelný charakter R^* . V rozmezí teplot 700 °C – 900 °C dochází k nárustu hodnot, a poté u teploty 1050 °C hodnoty R^* klesají. V případě substituce $x = 0,4$ je nejvyšší hodnota R^* (26 %) při teplotě 800 °C a pak následuje mírný pokles při teplotě 1050 °C na hodnotu 21 %. Při substituci $x = 0,5$ je nejlepší hodnota $R^* = 24 %$ již při teplotě 700 °C. Při zvýšení kalcinační teploty na 950 °C nebo na 1050 °C je dosaženo $R^* = 18 %$.

Dále je nutné ještě podotknout, že pigmenty se substitucemi $x = 0,1 - 0,4$ u všech kalcinačních teplot a vypálené vzorky při teplotě 700 °C se substitucí $x = 0,5$ mají vyšší hodnoty odrazivosti než standardní pigment. Hodnoty odrazivosti R^* v případě substituce $x = 0,5$ a teplotách kalcinace 800 °C až 1050 °C jsou nepatrně nižší než u uvedeného standardu. Pro lepší představivost této skutečnosti jsou na obrázku 29 porovnány spektra naměřených a solárních odrazivostí pigmentů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ a Brown 20.

Tabulka 34: Kalkulované odrazivosti R^* pro vzorky $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravené srážecí metodou

	x	$T_{\text{kalcinace}} [^\circ\text{C}]$			
		700	800	950	1050
R^* (700 – 1650 nm) [%]	0,1	34,1	39,2	43,5	42,0
	0,2	27,8	33,9	36,9	34,3
	0,3	23,6	27,5	29,9	28,8
	0,4	23,9	25,8	24,9	21,3
	0,5	24,4	19,3	17,7	17,9
	Brown 20	21,0			

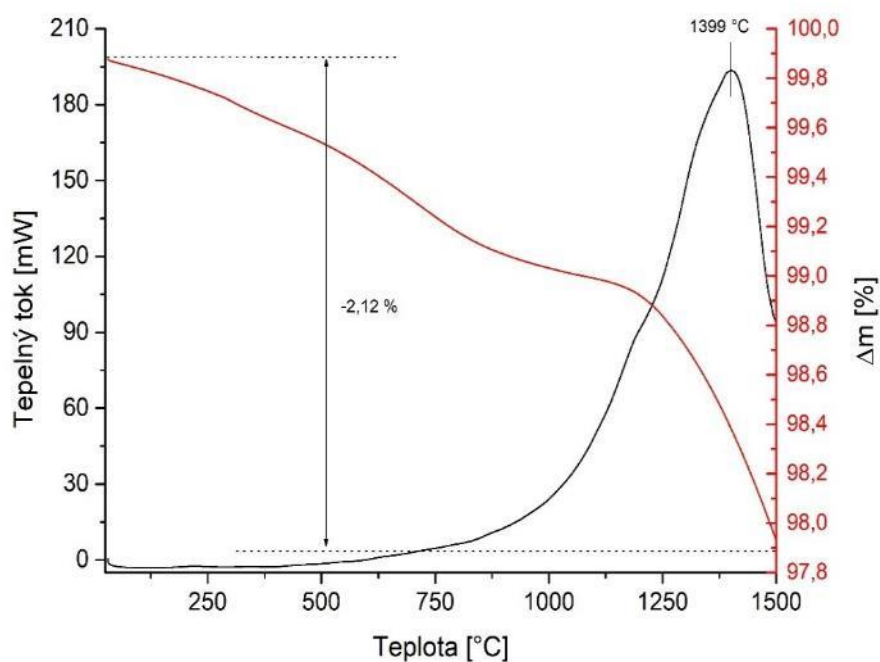


Obrázek 29: Spektra solární R^* a naměřené odrazivosti vzorků $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ připravené za pomoci srážení

3.5 Hodnocení termické stability

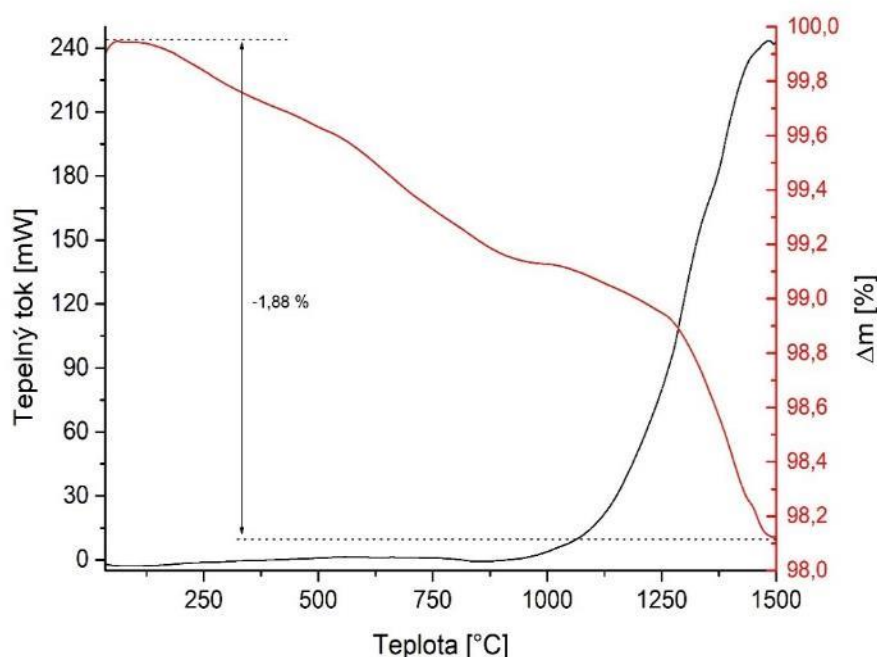
Termická stabilita práškových materiálů patří mezi důležité informace pro případnou aplikaci pigmentů do keramických glazur. Pro zjištění termických vlastností připravených pigmentů byly vybrány dva vzorky, u kterých byla provedena analýza podle kapitoly 2.13 na simultánně zapojeném DSC kalorimetru s TG. Konkrétně se jednalo o vzorky připravené SMA a podrobené kalcinaci na 1200 °C s nejnižší substitucí x ($\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$) a s nejvyšší substitucí x ($\text{SrSn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$).

Termogravimetrická a kalorimetrická křivka vzorku $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ je zobrazena na obrázku 30. Ve zkoumaném rozsahu teplot je na TG křivce patrný mírný hmotnostní úbytek, který odpovídá celkové změně hmotnosti $-2,12\%$, respektive $-1,05\text{ mg}$. Na DSC křivce je znázorněna entalpická ENDO změna s teplotou on setu 1399 °C . Zbylé charakteristické teploty (minimum a ofset píku) nebylo možné zjistit, jelikož měření bylo ukončeno. Lze předpokládat, že vzniklý pík souvisí s reakcí korundového kelímku se vzorkem. Tento předpoklad je také podpořen vzniklými nečistotami na stěnách kelímku po vyndání vzorku. I přes tuto nalezenou entalpickou změnu lze konstatovat, že termická odolnost pigmentu je velmi dobrá.



Obrázek 30: Termické chování vzorku $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ ($m = 49,42 \text{ mg}$)

Termická stabilita vzorku $\text{SrSn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ je zobrazena na obrázku 31. V teplotním rozmezí 30 – 1500 °C dochází k pozvolnému úbytku hmotnosti, který k vzhledem hmotnosti vzorku je velmi malý. Celkový úbytek hmotnosti zaznamenaný na TG křivce je roven -1,88 %, což odpovídá přibližně 0,85 mg z počáteční navážky. Na DSC křivce v daném teplotním rozsahu nebyly zjištěny žádné ENDO, případně EXO píky, a lze tak říct, že tento pigment má velmi dobrou termickou odolnost.



Obrázek 31: Termické chování vzorku $\text{SrSn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($m = 45,32 \text{ mg}$)

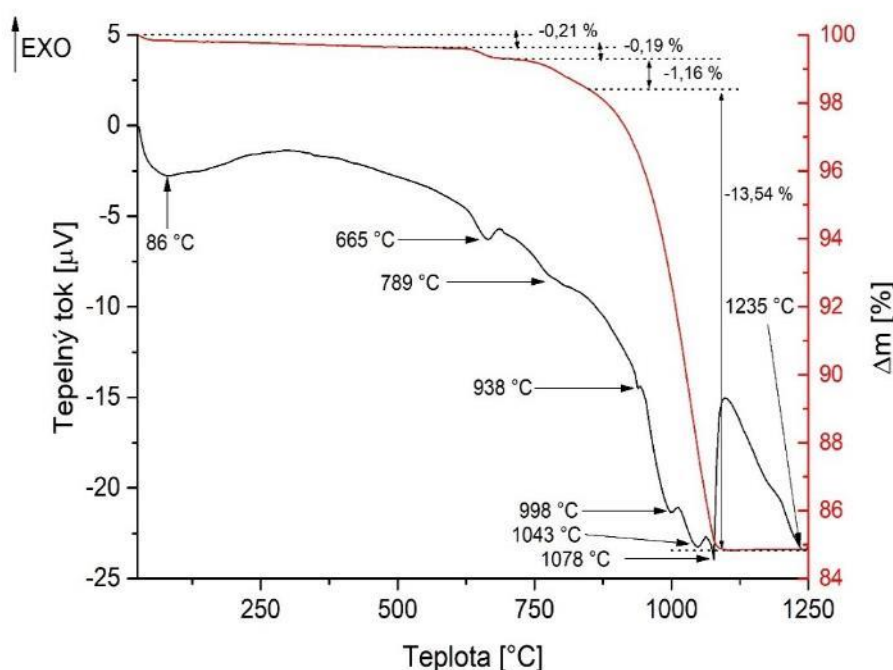
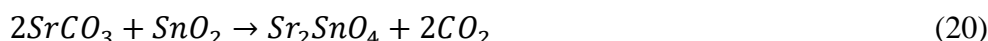
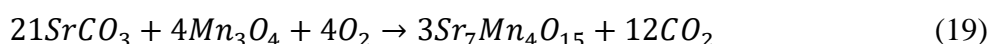
3.6 Výsledky měření termické analýzy pigmentů

Chování reakčních směsí s rostoucí teplotou pro přípravu perovskitových pigmentů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ jsou zobrazena na obrázcích 32, 33. Měření termické analýzy bylo provedeno na přístroji se simultánně zapojeným uspořádáním DTA/TG podle kapitoly 2.13.

3.6.1 Termická analýza reakční směsi připravené metodou KKM

TG/DTA křivky reakční směsi složené ze SnO_2 , SrCO_3 a MnO_2 jsou znázorněny na obrázku 32. Z obrázku je patrné, že v teplotním intervalu 30 – 200 °C je zaznamenána ztráta povrchové vlhkosti, která se projevuje malým úbytkem hmotnosti -0,21 %. Další registrovanou změnou na DTA křivce jsou dva endotermní píky s minimy 665 °C a 789 °C, které odpovídají pozvolnému rozkladu MnO_2 na Mn_2O_3 a O_2 [77]. Současně je tento termický rozklad MnO_2 (rovnice 15) zaznamenán na termogravimetrické křivce v teplotním intervalu 600 – 850 °C dvojnásobným úbytkem hmotnosti, který souhrnně odpovídá ztrátě -1,35 %. Nepatrný endotermní pík s minimem 938 °C souvisí s rozkladem vzniklého Mn_2O_3 na Mn_3O_4 (rovnice 16) a také s fázovou transformací SrCO_3 z ortorombické na hexagonální strukturu. Na tyto dva zmiňované pochody bezprostředně navazuje tepelný rozklad SrCO_3 (rovnice 17), proto nebylo možné přesně určit hmotnostní úbytek, který by popsal vznik Mn_3O_4 . V teplotním intervalu 950 – 1100 °C jsou na DTA křivce vyobrazeny 3 endotermní píky, ve kterých se skrývá již zmiňovaný rozklad SrCO_3 [78], tvorba nových fází SrSnO_3 (rovnice 18), $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$

(rovnice 19) [77] a Sr_2SnO_4 (rovnice 20). Poslední endotermní pík, který má minimum při teplotě $1235\text{ }^\circ\text{C}$, odpovídá doreagování zbylého SnO_2 se směsným oxidem Sr_2SnO_4 podle rovnice 21 za vzniku SrSnO_3 [79, 80]. Celkový hmotnostní úbytek směsi odpovídal hodnotě - 15,1 %. Všechny vyjmenované děje lze popsat následujícími rovnicemi:

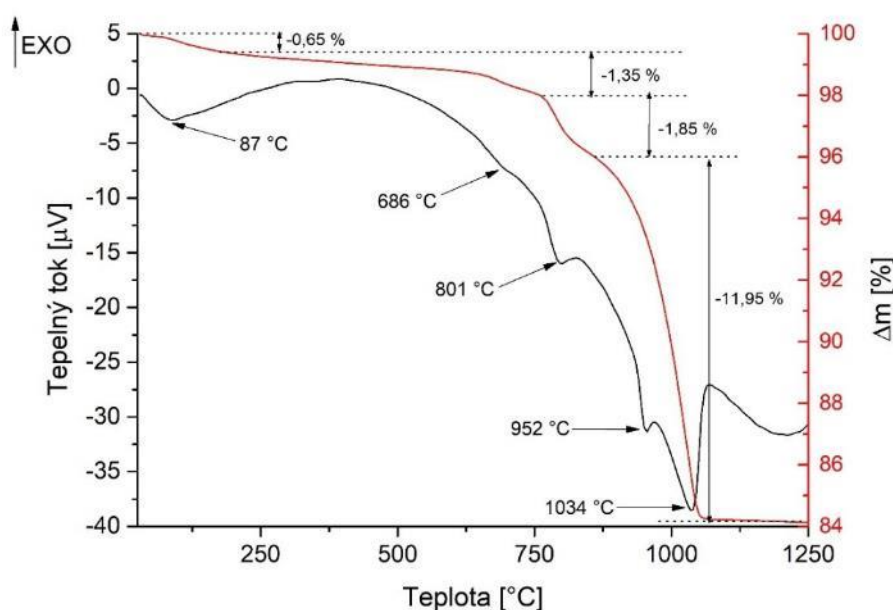


Obrázek 32: DTA/TG křivky reakční směsi připravené KKM s obsahem MnO_2 ($m = 93,41\text{ mg}$)

3.6.2 Termická analýza reakční směsi po SMA

Grafické znázornění termické analýzy mechanicky aktivované směsi složené ze SrCO_3 , SnO_2 a MnO_2 je uvedeno na obrázku 33. První hmotnostní úbytek ($\Delta m = -0,65\%$) na TG křivce se objevuje v rozmezí teplot $30 - 190\text{ }^\circ\text{C}$ a současně se projevuje také endotermním píkem na DTA křivce s teplotním minimem $87\text{ }^\circ\text{C}$. Tento děj je přisuzován ztrátě povrchové vlhkosti. Druhá méně výrazná změna na DTA křivce s minimem při teplotě $686\text{ }^\circ\text{C}$, která je spojena s úbytkem hmotnosti na TG křivce $-1,35\%$ odpovídá ztrátě kyslíku a vzniku

Mn_2O_3 z termického rozkladu MnO_2 (rovnice 15). Třetí změna s minimem 801 °C , která se projevuje na DTA i TG křivce je spojena se vznikem perovskitové fáze SrSnO_3 (rovnice 18). Hmotnostní úbytek $-1,85\%$ je dán částečnou reakcí SrCO_3 se SnO_2 za vzniku zmiňované perovskitové fáze a úniku CO_2 ze směsi. Poslední dva endotermní píky s minimy 952 °C a 1034 °C jsou spojeny s úplným rozkladem SrCO_3 (rovnice 17), tvorbou nové fáze SrMnO_3 , která se poté začlenila do fáze SrSnO_3 . Celková změna hmotnosti zaznamenaná TG křivkou, je rovna $-16,4\%$.



Obrázek 33: DTA/TG křivky aktivované suchou mechanoaktivací pro přípravu $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ ($m = 102,73\text{ mg}$)

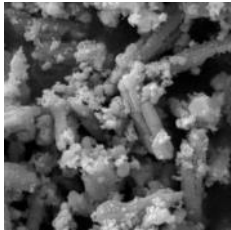
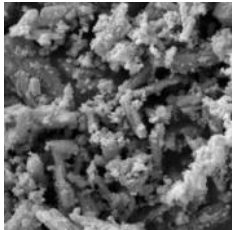
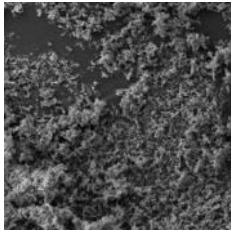
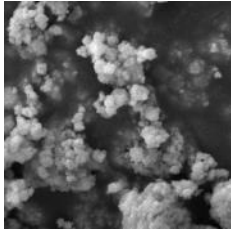
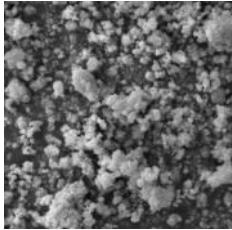
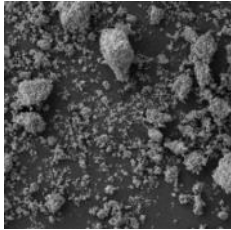
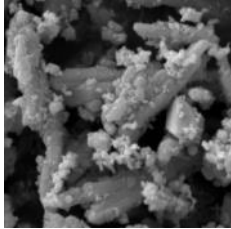
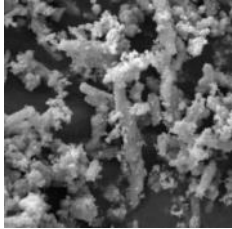
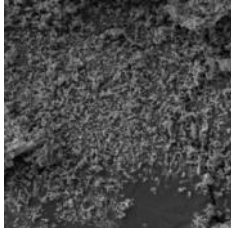
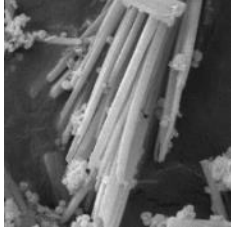
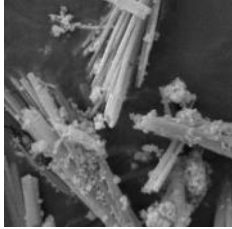
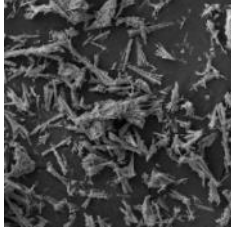
3.7 Výsledky sledování perovskitových pigmentů za pomoci elektronového mikroskopu

Pozorování morfologických vlastností částic bylo provedeno podle postupu v kapitole 2.14.

3.7.1 Vliv syntézního postupu na morfologii částic před kalcinací

Srovnání morfologie částic pro jednotlivé reakční směsi-prekurzory je zobrazeno na obrázku 34. V případě metody označené jako KKM se jedná o mikrofotografie po homogenizaci v třecí misce s tloučkem. Snímky tak zobrazují pouze morfologii částic použitých výchozích surovin a jejich aglomerátů. Snímky MMA znázorňují prekurzory, které byly aktivované za mokra, ovšem vliv na morfologii částic je téměř zanedbatelný oproti metodě KKM. Odlišná morfologie částic prekurzorů byla zjištěna po suché mechanoaktivaci (SMA), kde aktivovaná reakční směs obsahovala aglomeráty kulovitých částic, případně částice se

zaoblenými tvary. Jehličkový tvar částic byl zaznamenán u metody srážení. V tomto případě se jedná o částice prekurzorů – dopovaného $\text{SrSn}(\text{OH})_6$.

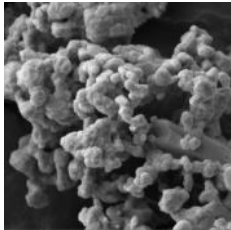
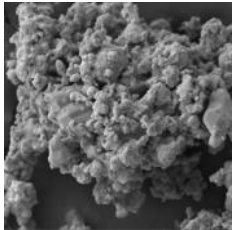
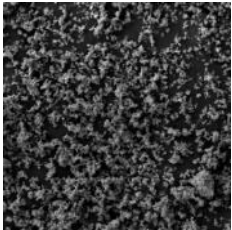
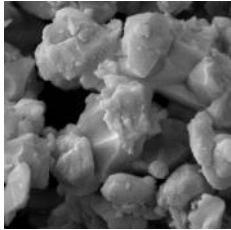
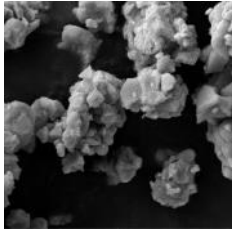
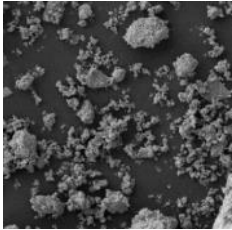
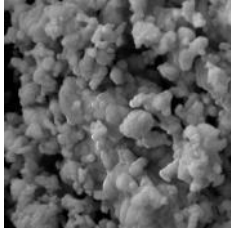
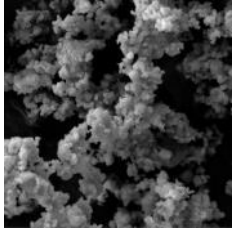
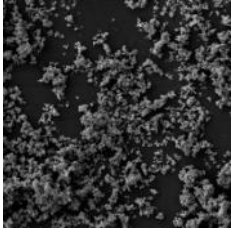
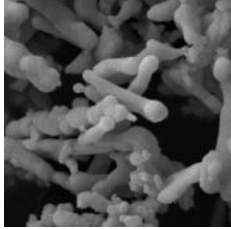
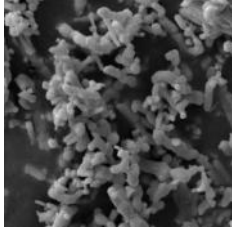
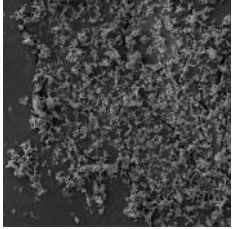
Metoda přípravy	Zorné pole		
	5 μm	10 μm	100 μm
KKM			
SMA			
MMA			
Srážení			

Obrázek 34: SEM snímky perovskitových prekurzorů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ před výpalem

3.7.2 Vliv syntézního postupu na morfologii částic po kalcinaci

Na obrázku 35 je zobrazena morfologie částic pigmentů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ pro všechny typy použitých příprav po výpalu na teplotu 1200 °C, respektive na 1050 °C u metody srážení. Z těchto SEM snímků vyplývá, že při kalcinaci prekurzorů směsi označené jako SMA dochází ke slinování perovskitových pigmentů. Shluky těchto pigmentů jsou tvořeny částicemi nepravidelného tvaru. Při použití KKM je pigment tvořen protáhlými částicemi kapkovitého charakteru s malým množstvím kulovitých částic. V případě MMA je možné pozorovat

kulovité a protáhlé částice. U této metody se také nejméně projevuje proces spékání. Srážecí metoda poskytuje sirkovité podlouhlé částice, které mají malý sklon ke shlukování.

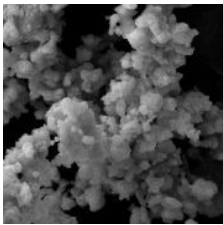
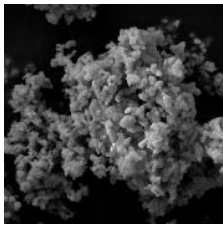
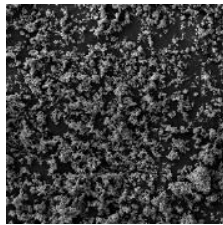
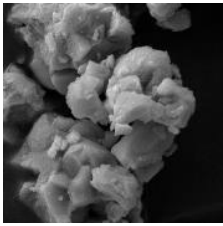
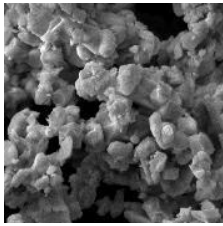
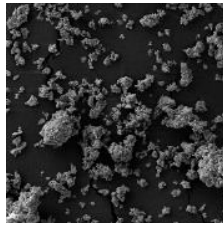
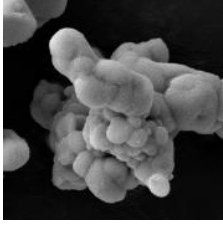
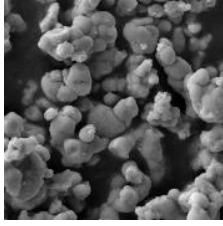
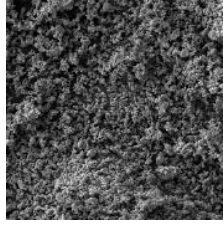
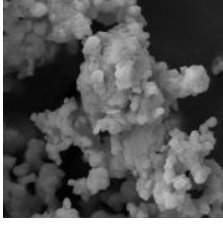
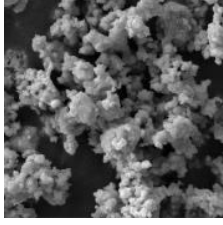
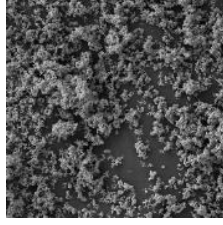
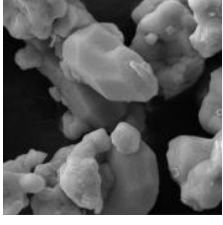
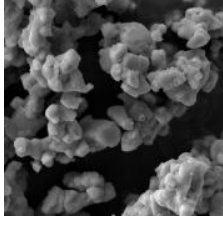
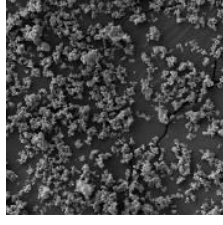
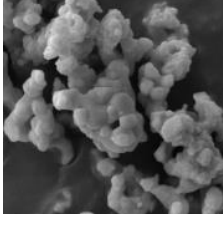
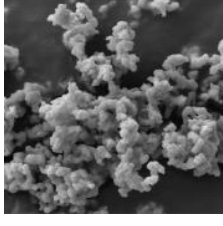
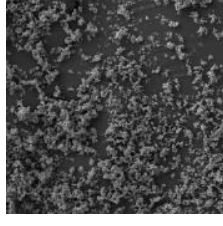
Metoda přípravy	Zorné pole		
	5 μm	10 μm	100 μm
KKM 1200 °C			
SMA 1200 °C			
MMA 1200 °C			
Srážení 1050 °C			

Obrázek 35: SEM snímky perovskitových pigmentů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ po výpalu

3.7.3 Vliv mineralizátorů na morfologii částic

Ze SEM snímků vzorků $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ s kalcinací 1200 °C, které jsou znázorněny na obrázku 36, je patrné, že přidavek mineralizační přísady má výrazný vliv na tvar částic. Jako etalon tvaru částic byl použit vzorek připravený za pomoci KKM, který je tvořen podlouhlými a kulovitými částicemi s nepatrnými shluky. Výrazné spékání částic je patrné ze snímků s mineralizátorem Li_2CO_3 , který tvoří nepravidelný tvar částic. Vzorky připravené s příspěvkem Na_3AlF_6 tvoří kulovité částice, které srůstají v nepravidelné shluky částic.

Podobná morfologie částic jako zmiňovaný standardní vzorek poskytují vzorky připravené s mineralizační směsí $K_2CO_3:KCl$ a KCl . Vzorek tvořený mineralizační směsí $NaF:NaCl$ má oválné částice s příspěvkem částic nepravidelného charakteru.

Mineralizátor	Zorné pole		
	5 μm	10 μm	100 μm
KKM			
Li_2CO_3			
Na_3AlF_6			
KCl			
NaF:NaCl			
K_2CO_3 :KCl			

Obrázek 36: SEM snímky perovskitových pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ po výpalu na $1200\text{ }^\circ\text{C}$

4 Závěr

Předložená disertační práce se zabývá perovskitovými sloučeninami. Teoretická část byla zaměřena na anorganické pigmenty, a to zejména na keramické pigmenty. V neposlední řadě byly pospány také možnosti přípravy, vlastnosti a možnosti aplikací perovskitových sloučenin ze skupiny cíničitanů alkalických zemin ASnO_3 ($A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$). V experimentální části byla pozornost věnována možnostmi přípravy s obecným označením $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ se zvoleným rozsahem substituce $x = 0,1 - 0,5$. Dále byl kladen důraz na charakterizaci připravených práškových materiálů hlavně z hlediska pigmentově aplikačních vlastností.

K přípravě pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ byly použity čtyři metody přípravy, konkrétně se jednalo o klasickou keramickou metodu, srážecí metodu, suchou a mokrou mechanoaktivaci. Pigmenty připravené klasickou keramickou metodou, suchou a mokrou mechanoaktivací byly připraveny ze SnO_2 , SrCO_3 a MnO_2 při teplotách kalcinace 950 °C, 1050 °C, 1200 °C, 1300 °C a 1400 °C s řízeným náběhem teploty 10 °C/min a s dobou zadržet 4 hodiny. Pigmenty se substitucí $x = 0,2$ byly připraveny ještě klasickou keramickou metodou s příspěvkem pěti různých mineralizátorů při teplotách 950 °C, 1050 °C, 1200 °C a 1300 °C. Za účelem snížení teploty kalcinace byly pigmenty připraveny také mokrou metodou syntézy – srážením z roztoků dusičnanů (Mn^{2+} , Sr^{2+}) a Na_2SnO_3 . V případě metody srážení byla kalcinace provedena při teplotách 700 °C, 800 °C, 950 °C a 1050 °C s rychlostí 10 °C/min po dobu 4 hodin.

Fázové složení všech připravených práškových vzorků bylo určeno za pomoci rentgenové difrakční analýzy. Ze získaných výsledků bylo patrné, že s rostoucí teplotou kalcinace dochází k redukci počtu fází u suché mechanoaktivace, mokré mechanoaktivace, klasické keramické metody i s přidavkem mineralizátorů. Redukce fází, která přinesla tvorbu jednofázových vzorků v celém rozsahu použitých substitučních kroků x , byla zjištěna pouze v případě suché mechanoaktivace u teploty 1400 °C. Klasická keramická metoda a mokrá mechanoaktivace neposkytly jednofázové vzorky v celém rozsahu substituce x ani při teplotě 1400 °C. Ovšem jednofázové vzorky byly zjištěny u substituce $x = 0,1$ při teplotě 1200 °C a vyšší, respektive u mokré mechanoaktivace 1300 °C a vyšší. Přídavek mineralizátorů do reakčních směsí se substitučním krokem $x = 0,2$ vnesl pozitivní vliv, když byly zjištěny jednofázové produkty (SrSnO_3) při teplotách 1200 °C a 1300 °C u všech mineralizátorů. V případě srážecí metody byl zjištěn růst počtu fází s rostoucí teplotou, což bylo způsobené vznikem nestechiometrie ve struktuře SrSnO_3 . Jednofázové vzorky byly zjištěny u teploty

700 °C se substitučními kroky $x = 0,1$ a $0,2$, a poté u teploty 1050 °C se substitucí $x = 0,1$. V ostatních případech této metody byly zjištěny vícefázové produkty.

Významným parametrem pro hodnocení kvality práškových materiálů je distribuce velikosti částic, která byla zjištěna za pomoci laserového granulometru na základě Mieho teorie. Před granulometrickou úpravou vykazovala většina vzorků bimodální charakter distribučních křivek a vyšší hodnoty mediánu ($d_{50} = 2 - 10 \mu\text{m}$). Po granulometrické úpravě došlo k úpravě distribučních křivek na monomodální charakter se střední velikostí částic $d_{50} = 1 - 4 \mu\text{m}$. Vyšší hodnoty d_{50} odpovídaly vzorkům, které byly připraveny s příspěvkem mineralizátoru Li_2CO_3 a metodou suché mechanoaktivace. Suchá mechanoaktivace podporuje vznik reaktivnějších částic výchozích surovin, které mají větší sklon ke spékání při vyšších teplotách kalcinace. V případě vzorků s mineralizátorem Li_2CO_3 sklon ke spékání souvisí s nízkým bodem tání této přísady (730 °C) [81]. Nejlepší granulometrické složení poskytovaly vzorky připravené za pomoci mokré mechanoaktivace, kde nebylo téměř nutné vzorky granulometricky ošetřovat.

Další sledovanou vlastností z hlediska pigmentových vlastností je barevnost. Měření barevnosti probíhalo objektivně za pomoci spektrofotometru po aplikaci pigmentu do organického pojivového systému v plném tónu, tak i v ředěném tónu s titanovou bělobou v poměru 1:1. V případě plného tónu byly získány pigmenty s čokoládově hnědým přes tmavě hnědý až téměř černý barevný odstín. U pigmentu $x = 0,2$ s mineralizátorem Li_2CO_3 byla zjištěna barevná anomálie, kde daný pigment poskytoval okrové odstíny barvy. Nejsytější pigmenty v závislosti na koncentraci iontů manganu byly zjištěny u substitučního kroku $x = 0,1$, kde se hodnoty sytosti pohybovaly $S = 7 - 13$. Nejnížší hodnoty sytosti S byly patrné u koncentrace iontů $x = 0,5$, kde se hodnoty pohybovaly blízko 0. Při hodnocení nátěrů v ředěném tónu byly získány barevné odstíny od světle hnědé přes světle šedou do tmavě šedé barvy. Z hlediska posouzení barevnosti lze shrnout, že nejzajímavější hnědé pigmenty byly získány se substitučním krokem $x = 0,1$ při všech kalcinačních teplotách u všech použitých metod. V případě použití mineralizátorů byly zajímavé pigmenty $x = 0,2$ získány při kalcinační teplotě 1050 °C a mineralizační směsi $\text{NaF}:\text{NaCl}$ a Na_3AlF_6 .

Pigmenty byly hodnoceny také z hlediska jejich schopnosti odrážet sluneční záření v rozsahu vlnových délek 700 – 1650 nm. Hodnoty solární odrazivosti podle standardu ASTM G173-03 se pohybovaly v širokém pásmu $R^* = 5 - 59 \%$. Nízké hodnoty solární odrazivosti byly získány při vyšších kalcinačních teplotách a vyšší koncentraci iontů manganu. V případě klasické keramické metody, suché mechanoaktivace a mokré mechanoaktivace byly zjištěny vyšší hodnoty R^* (kolem 40 %) při teplotě kalcinace 1050 °C a substitučním krokem $x = 0,1$. Při

srážecí metodě byly hodnoty $R^* = 44\%$ zjištěny již při teplotě 950 °C s $x = 0,1$. Srovnáním solární odrazivosti pigmentů s komerčním pigmentem Brown 20 ($R^* = 21\%$) poskytovaly srážecí metoda ($R^* = 18 - 44\%$) a klasická keramická metody s příspěvkem mineralizátorů ($R^* = 15 - 59\%$) nejvíce konkurenceschopné hodnoty při všech teplotách kalcinace, v případě srážecí metody také při všech substitučních krocích x .

Ze SEM analýzy byl patrný vliv metody suché mechanoaktivace a klasické keramické metody s příspěvkem mineralizátorů na tvorbu shluků po kalcinaci. Při pozorování výchozích reakčních směsí byla zjištěna deformace povrchu částic při použití suché mechanoaktivace, kterou mokrá mechanoaktivace neměla, což lze přisoudit k pohlcení mlecí energie do kapalného média – ethanolu. Tato deformace pak umožňuje reaktivnější chování při kalcinaci, které vedlo k tvorbě zmiňovaných shluků. Dále byl dobře pozorovatelný jehličkový tvar směsi před kalcinací u srážecí metody, který přispěl k tvorbě zajímavého sirkovitého tvaru pigmentu.

Závěrem lze říct, že za pomoci čtyř syntézních metod byly připraveny zajímavé hnědé až hnědočerné perovskitové pigmenty $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ s termickou stabilitou do téměř 1400 °C , které by mohly nalézt uplatnění jako kvalitní keramické pigmenty případně jako tzv. cool pigmenty. Z hlediska nejmenší energetické náročnosti lze jako nejvhodnější metodu doporučit srážení. Tato metoda umožňuje pro získání perovskitových pigmentů snížit teplotu kalcinace na 700 °C s fázovým složením, které neovlivňuje aplikaci do organického pojiva.

5 Literatura

- [1] European Chemicals Agency, *Porozumět nařízení REACH* [Online]. 2022 [Citace: 15.7.2022.]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/regulations/reach/understanding-reach>.
- [2] Buxbaum G.: *Industrial inorganic pigments*, 2. vyd. New York, 1998. ISBN 3527288783.
- [3] Trojan M., Kalenda P., Šolc Z.: *Technologie anorganických pigmentů*, Pardubice: Univerzita Pardubice, 1991. ISBN 80-85113-39-2.
- [4] Šulcová P., Dohnalová Ž.: *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-947-0.
- [5] Marková D.: *Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Mg-Ce*, Pardubice, 2017. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [6] Pfaff G.: *Inorganic Pigments*, Boston: De Gruyter, 2017. ISBN 978-31-1048-450-2.
- [7] Smith M. H.: *High Performance Pigments*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag-GmbH, 2002. ISBN 3-527-60049-3.
- [8] Rossi S., Lindmark H., Fedel M.: Colored paints containing NIR-reflective pigments exposed to accelerated ultraviolet radiation aging with possible application as roof coatings. *Coatings*. 2020, **1135** (10) str. 1-18. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/coatings10111135>.
- [9] Durčíková L.: *Syntéza a studium hydroxyapatitu pro pigmentové využití*, Pardubice, 2021. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [10] Kalenda P., Veselý D., Antoš P.: *Koroze a protikorozi ochrana kovových materiálů*, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003.
- [11] Šustek S.: Testování korozně-inhibičních účinků pigmentů na bázi orthofosforečnanů, Pardubice, 2009. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [12] Adolfová L.: *Cínčitany-netradiční anorganické pigmenty*, Pardubice, 2009. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [13] Ferwerda J., Bol A. A., Meijerink A, Bergwerff A. J.: Luminiscence of nanocrystalline ZnS:Cu²⁺. *Journal of Luminiscence*, 2002, **99** (4) str. 325-334. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00350-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00350-2).
- [14] Yuan L., Han A., Ye M., Chen X., Yao L., Ding Ch.: Synthesis and characterization of environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance: Lanthanum-doped BiFeO₃. *Dyes and Pigments*, 2018, **148** (2018) str. 137-146. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.09.008>.
- [15] Ferro Corporation, *Cool colors chromium green-black hematite (PG17)* [Online]. 2020 [Citace: 6.6.2022.]. Dostupné z: <https://www.ferro.com/products/product-category/pigments-and-dispersions/functional-pigments/cool-colors-ir-reflective-pigments/cool-colors-chromium-green-black-hematite-pg17>.
- [16] Mořková P.: *Perovskitové pigmenty založené na struktuře SrTiO₃*, Pardubice, 2018. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.

- [17] Šolc Z., Trojan M.: Speciální anorganické pigmenty I: Podklady pro přednášky, semináře a laboratorní cvičení z předmětů: "Teoretické základy výroby pigmentů a práškových materiálů" a Technologie výroby pigmentů a práškových materiálů", Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1987.
- [18] Šulcová P.: *Barvítka s lanthanoidy*, Sborník příspěvků 10. ročníku konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Univerzita Pardubice, 2008, str. 32-37.
- [19] Martináková B.: *Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Ln-Ce*, Pardubice, 2018 Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [20] Gazulla F.M. et. al.: Chemical and phase characterization of ceramic pigments. *X-ray Spectrometry*. 2007, **36** (2) str. 82-91. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/xrs.943>.
- [21] SWILER D.R.: *Inorganic pigments. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. 5 th ed. New York: John Wiley, 2006. ISBN 978-0-471-48497-4.
- [22] Classification and Chemical Description of the Complex Inorganic Pigments. 4th ed. Alexandria: Color Pigments Manufacturers Associations, 2013.
- [23] Katz A.E.: Perovskite: Name puzzle and German-Russian Odyssey of discovery. *Helvetica*. 2020, **103** (6) str. e2000061. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/hlca.202000061>.
- [24] Zhou F.M., et. al: Defect chemistry and semiconducting properties of calcium titanate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2002, **13** (12) str. 697-704. Dostupné z: <https://doi.org/10.1023/A:1021552602704>.
- [25] Chvátal M.: *Úvod do systematické mineralogie*, Praha: Silikátový svaz, 2005. ISBN 80-86821-11-0.
- [26] Lu L., et. al: Structural dependence of photocatalytic hydrogen production over La/Cr doped perovskite compound ATiO₃ (A = Ca, Sr, Ba). *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42** (37) str. 23539-23547. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.064>.
- [27] Green A.M., Baillie H.A., Snaith J.H.: The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*. 2014, **8** (6) str. 506-514. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>.
- [28] Arandiyani H., et.al: Defect engineering of oxide perovskite for catalysis and energy storage: synthesis of chemistry and materials science. *Chemical Society Reviews*. 2021, **50** (18) str. 10116-10211. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D0CS00639D>.
- [29] Sun CH., Alonso A.J., Bian J.: Recent advances in perovskite-type oxides for energy conversion and storage applications. *Advanced Energy Materials*. 2020, **11** (2) str. 2000459 (1-21). Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/aenm.202000459>.
- [30] Fedorovskiy E.A., Drigo A.N., Nazeeruddin K.M.: The role of Goldschmidt's tolerance factor in the formation of A₂BX₆ double halide perovskites and its optimal range. *Small Methods*. 2019, **4** (5) str. 1900426 (1-6). Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/smt.201900426>.
- [31] Bartel J.CH., Sutton Ch., Goldsmith R.B., Ouyang R., Musgrave B.Ch., et. al: New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances*. 2019, **5** (2) str. aav0693 (1-9). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav0693>.

- [32] Yuan Y., et. al: Polymerizable complex synthesis of BaZr_{1-x}Sn_xO₃ photocatalysts: Role of Sn⁴⁺ in the band structure and their photocatalytic water splitting activities. *Journal of Materials Chemistry*. 2010, **20** (32) str. 6772-6779. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C0JM00455C>.
- [33] Rahman A.B.A, Sarjadi S.M., Alias A., Ibrahim A.M.: Fabrication of stannate: perovskite structure as optoelectronics materiál: an overview. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019, **1358** str. 012043 (1-7). Dostupné z: <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1358/1/012043>.
- [34] Muraleedharan S., Ashok M.A.: Efficacy of hydrothermally grown ASnO₃ (A=Ca, Sr, Ba) transparent conducting oxide thin films. *Physica B: Condensed Matter*. 2022, **625** str. 413463 (1-8). Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413463>.
- [35] Hines I.R., Allan L.N., Flavell R.W.: Oxidation catalysts: a comparative simulation study of the lattice, defect and surface structure of the stannates ASnO₃ (A=Ca, Sr and Ba) and SnO₂. *Journal of the Chemical Society*. 1996, **92** (12) str. 2057-2063. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/FT9969202057>.
- [36] Liu Y., et.al: Composition dependent intrinsic defect structures in ASnO₃ (A=Ca, Sr, Ba). *Journal of Materials Science & Technology*. 2020, **42** str. 212-219. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.10.015>.
- [37] Freitas S., et. al: Defects and dopant properties of SrSnO₃ compound: A computational study. *Computational Condensed Matter*. 2019, **21** (45) str. e00411 (1-11). Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00411>.
- [38] Assirey R.A.E.: Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2019, **27** (6) str. 817-829. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.05.003>.
- [39] Athayde D.D., et. al: Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceramics International*. 2016, **42** (6) str. 6555-6571. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130>.
- [40] Zhu J., et. al: Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogenous Catalysis. *Catalysis*. 2014, **4** (9) str. 2917-2940. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cs500606g>
- [41] Dohnalová Ž., Šulcová P., Bělina P.: Pink NIR pigment based on Cr-doped SrSnO₃. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, **138** (6) str. 4475-4484. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08522-z>.
- [42] Wang T., et. al: Luminiscent properties of a reddish orange long afterglow phosphor SrSnO₃:Sm³⁺. *Radiation Measurements*. 2015, **73** (2015) str. 7-13. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.12.005>.
- [43] Karolová L.: *Směsné pigmenty oxidického typu*, Pardubice, 2020 Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [44] Gargori C., Cerro S., Fas N., Llusar M., Monrós G.: Red-brown ceramic pigments based on chromium doped ferrian armalcolite, effect of mineralizers. *Ceramics International*. 2017, **43** (7) str. 5490-5497. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.065>.

- [45] Zhong F., Zhuang H., Gu Q., Long J.: Structural evolution of alkaline earth metal stannates $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) photocatalysts for hydrogen production. *RSC Advances*. 2016, **6** (48) str. 42474-42481. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C6RA05614H>.
- [46] Disher Al-Hydary A.I., et. al: Synthesis of highly crystalline phase pure calcium metastannate by molten salt method. *Science and Technology of Materials*. 2018, **30** (2) str. 103-108. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.stmat.2018.04.002>.
- [47] Szczesniak B., Borysiuk S., Choma J., Jaroniec M.: Mechanochemical synthesis of highly porous materials. *Materials Horizons*. 2020, **6** (7) str. 1457-1473. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D0MH00081G>.
- [48] Dohnalová Ž., Bělina P., Gorodylova N., Šulcová P.: Green-coloured pigments with perovskite structure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, **125** (3) str. 1233-1240. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5464-0>.
- [49] Maity A., Mukherjee S., Chaudhuri M.G., Mukherjee S.: Phase evaluation of pure nanocrystalline barium stannate by two different milling activations. *Interceram – International Ceramic Review*. 2015, **64** (6-7) str. 276-281. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF03401133>.
- [50] Hayashi H., Hakuta Y.: Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water. *Materials*. 2010, **3** (7) str. 3794-3817. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma3073794>.
- [51] Yang G., Park S-J.: Conventional and microwave hydrothermal synthesis and Application of functional materials: A review. *Materials*. 2019, **12** (7) str. 1177 (1-18). Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma12071177>.
- [52] Bhat A.A., et. al: Facile way of making hydrothermally synthesized crystalline SrSnO_3 perovskite nanorods suitable for blue LEDs and spintronic applications. *ACS Omega*. 2021, **6** (25) str. 16356-16363. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00831>.
- [53] Sumithra S., Jaya N.V.: Structural, optical and magnetization studies of Fe-doped CaSnO_3 nanoparticles via hydrothermal route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018, **29** str. 4048-4057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8348-6>.
- [54] Bhat A.A., Tomar R.: Mn and Ce doping hydrothermally derived CaSnO_3 perovskite nanostructure. A facile way to enhance optical, magnetic, electrochemical properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, **876** str. 160043. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160043>.
- [55] Sim Y., Yoo J., Ha M.J., Jung Ch.J.: Oxidative coupling of methane over LaAlO_3 perovskite catalysts prepared by a co-precipitation method: Effect of co-precipitation pH value. *Journal of Energy Chemistry*. 2019, **35** str. 1-8. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.10.002>.
- [56] Muralidharan M., Thiyagarajan R., Sivakumar K., Sivaji K.: Near infrared emission and enhanced ferromagnetism in Fe doped SrSnO_3 perovskite structured nanorods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019, **30** (5) str. 4634-4643. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00756-9>.

- [57] Cao T.H., Wang S., Cong L.H., Shen Q.Y., Yu B.: Preparation of SrSnO₃:Nd in near-infrared secondary reagon. *Ferroelectrics*. 2020, **562** (1) str. 46-50. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1760583>.
- [58] Yafarova L.V., Chislova I.V., Zvereva I.A., Kryuchkova A.T., Kost V.V., Sheshko F.T.: Sol–gel synthesis and investigation of catalysts on the basis of perovskite-type oxides GdMO₃ (M = Fe, Co). *Journal of Sol-gel Science and Technology*. 2019, **92** (2) str. 264-272. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05013-3>.
- [59] Parashar M., Shukla K.V., Singh R.: Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020, **31** (2) str. 3729-3749. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.
- [60] Astakala K.A., Kumar A., Quamara J., Dillip R.G., Joo W. S., Kumar J.: Fe (III) induced structural, optical, and dielectric behavior of cetyltrimethyl ammonium bromide stabilized strontium stannate nanoparticles synthesized by facile wet chemistry route. *RSC Advances*. 2015, **5** (22) str. 17202-17209. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C4RA16775A>.
- [61] Wang J., Han A., Ye M., Chen Ch., Chen X., Zhu X.: Thermal insulation performance of novel coated fabrics based on Fe-doped BaSnO₃ near-infrared reflectance pigments. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2021, **9** (48) str. 16328-16337. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05798>.
- [62] Precheza a.s.. *Iron oxide pigment – Fepren TP333* [Online]. 2015. [Citace: 4.3.2022.]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/getmedia/12cc3505-8601-4d04-a4e3-03614a6972e8/FEPREN-TP333.pdf.aspx?ext=.pdf>.
- [63] Šedová I.: *Rutilové pigmenty s chrómem*. Pardubice, 2013. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [64] Mason Color Works Inc. *Safety Data Sheet-Brown Pigments-7140 Brown 40* [Online]. 2016. [Citace: 6.6.2022.]. Dostupné z: https://www.masoncolor.com/sites/masoncolor.com/files/mason_color_works_sds_7140.pdf.
- [65] Yang Q.G., et.al: *Preparation and characterization of brown nanometer pigment with spinel structure*. *Dyes and Pigments*. 2002, **55** (1) str. 9-16. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00056-6](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00056-6).
- [66] Ferro Corporation. *Ferro pigments for plastics* [Online]. 2018. [Citace: 6.6.2022.]. Dostupné z: <https://www.ferro.com/-/media/files/resources/pigments-and-dispersions/technical/ferro-pigments-for-plastics-2018-emea.pdf>.
- [67] Mason Color Works Inc. *Safety Data Sheet-Brown Pigments-7139 Brown 39* [Online]. 2016. [Citace: 6.6.2022.]. Dostupné z: https://www.masoncolor.com/sites/masoncolor.com/files/mason_color_works_sds_7139.pdf.
- [68] Mason Color Works Inc. *Safety Data Sheet-Brown Pigments-7126 Brown 33* [Online]. 2016. [Citace: 7.6.2022.]. Dostupné z: https://www.masoncolor.com/sites/masoncolor.com/files/mason_color_works_sds_7126_0.pdf.

- [69] Mason Color Works Inc. *Safety Data Sheet-Brown Pigments-7135 Brown 35* [Online]. 2016. [Citace: 7.6.2022.]. Dostupné z: https://www.masoncolor.com/sites/masoncolor.com/files/mason_color_works_sds_7135.pdf.
- [70] Shepherd Color Company. *Technical data information for BR0030C888* [Online]. 2022. [Citace: 7.6.2022.]. Dostupné z: <https://www.shepherdcolor.com/products/technical-data/br0030c888/>.
- [71] Luxová J., Šulcová P.: The effect of partial substitution on colour properties and thermal stability of $\text{Bi}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, **138** (6) str. 4303-4312. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08686-8>.
- [72] Yuan L., et. al: Synthesis and characterization of environmentally benign inorganic pigments with the NIR reflectance: Lanthanum-doped BiFeO_3 . *Dyes and Pigments*. 2018, **148** (1) str. 137-146. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.09.008>.
- [73] Suwan M., Sangwong N., Supothina S.: Effect of Ni doping and synthesis temperature on the properties of NIR-reflective ZnFe_2O_4 black pigments. *Ceramics-Silikáty*. 2020, **64** (2) str. 172-179. Dostupné z: <http://doi.org/10.13168/cs.2020.0006>.
- [74] Bao W., et.al: Synthesis and characterization of Fe^{3+} doped $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ inorganic pigments with high near-infrared reflectance. *Powder Technology*. 2016, **292** str. 7-13. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.01.013>.
- [75] Yang D., et.al: Synthesis and properties $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ nanorods and their flame retardancy and smoke suppression effects on epoxy resin. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2019, **16** str. 1715-1725. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00254-x>.
- [76] ASTM G173-03. Standard tables for reference solar spectral irradiances: Direct normal and hemispherical on 37° tilted surface, 2020. Dostupné z: <https://doi.org/10.1520/G0173-03R20>.
- [77] Missyul B.A., et. al: The formation of the complex manganites $\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Gd). *Materials Research Bulletin*. 2012, **47** (12) str. 4156-4160. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.080>.
- [78] Ptáček P., et. al: The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO_3 polymorphs. *Ceramics International*. 2015, **41** (1) str. 115-126. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.043>.
- [79] Hroch J., Dohnalová Ž., Šulcová P.: Study of reactions in the solid phase leading to the formation of $\text{SrSn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ perovskite oxide. *Thermochimica Acta*. 2021, **706** str.179054. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179054>.
- [80] Kumar U., et.al: Investigation on phase formation of Sr_2SnO_4 and effect of La-doping on its structural and optical properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, **135** str. 1987-1999. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7432-3>.
- [81] Chen Ch., et. al: Coupled experimental study and thermodynamic modeling of melting point and thermal stability of Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 based salts. *Journal of Solar Energy Engineering*. 2014, **136** (3) str. 0311017. Dostupné z: <https://doi.org/10.1115/1.4027264>.

6 Seznam autorových publikací

6.1 Seznam autorových publikací jako hlavního autora


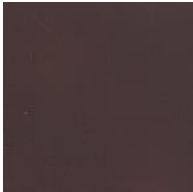











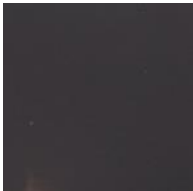

- [1] J. Hroch, Ž. Dohnalová, P. Šulcová: *Study of reactions in the solid phase leading to the formation of $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ perovskite oxide*. *Thermochimica Acta*, 706 (2021) str. 179054.
- [2] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Perovskite pigments based on $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$* . *Scientific Papers University of Pardubice, Series A: Faculty of Chemical Technology*, 25 (2019) str. 65-74.
- [3] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Brown pigments with perovskite structure of $SrSnO_3$: The role of mineralizers*. *Scientific Papers University of Pardubice, Series A: Faculty of Chemical Technology*, 26 (2020) str. 223-234.
- [4] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Příprava a charakterizace hnědých NIR pigmentů typu $Sr_{1-x}Mn_xO_3$* . *Chemagazín*, 31 (4) (2021) str. 8-10.
- [5] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Structural and morphological properties of $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ perovskite prepared by solid state reaction (poster)*. 7th International Conference on Chemical Technology, Mikulov, ČR, 2019, str. P19 – rozsah 1 strana.
- [6] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Colour properties of perovskite $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ prepared by ceramic method (poster)*. XIII. International Conference Preparation of Ceramic Materials, Košice, SK, 2019, str. 182-183.
- [7] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Preparation and thermal study of perovskite based on $SrSnO_3$ doped by Mn-cations (poster)*. 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference, Budapešť, HU, 2019, str. 541.
- [8] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Synthesis and characterization of perovskite $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ by ceramic method (přednáška)*. Anorganické nekovové materiály – odborný seminář doktorandů, Praha, ČR, 2019, str. 23-24.
- [9] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Syntéza pigmentu $SrSn_{0,8}Mn_{0,2}O_3$ s využitím mineralizátorů (přednáška)*. 21. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2019, str. 12-16.
- [10] J. Hroch, Ž. Dohnalová, P. Šulcová: *Využití termické analýzy pro studium perovskitů $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ (poster)*. Termoanalytický seminář, Brno, ČR, 2019, str. 85-88.

- [11] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Vliv doby kalcinace na fázové složení perovskitů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ (přednáška)*. Anorganické nekovové materiály – odborný seminář doktorandů, Praha, ČR, 2020, str. 23-24.
- [12] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Využití mechanoaktivace pro přípravu $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ (přednáška)*. 22. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2020, str. 24-28.
- [13] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Syntéza hnědých perovskitových pigmentů $SrSnO_3$ s příměsí manganu (přednáška)*. 23. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2021, str. 19-23.
- [14] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Příprava hnědých cool pigmentů s perovskitovou strukturou $SrSnO_3$ (poster)*. Moderní trendy v anorganických technologiích, Košice, SK, 2021, str. 48-49.
- [15] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Termická analýza reakčních směsí perovskitu $SrSn_{0,8}Mn_{0,2}O_3$ (poster)*. Termoanalytický seminář, Pardubice, ČR, 2022, str. 80-84.
- [16] J. Hroch, Ž. Dohnalová: *Synthesis and characterization of perovskite pigments via different methods (přednáška)*. 9th International Conference on Chemical Technology, Mikulov, ČR, 2022, str. IT8 – rozsah 2 strany.












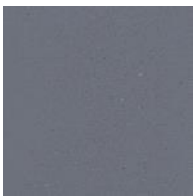

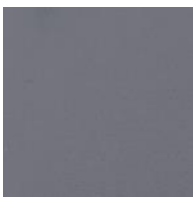

6.2 Seznam autorových publikací jako spoluautora

- [17] I. Felkelová, Ž. Dohnalová, J. Hroch, *Příprava červeně hnědých pigmentů typu $BiFeO_3$ (přednáška)*. Studentská vědecká odborná činnost, Pardubice, ČR, 2019, str. 33-38.
- [18] Ž. Dohnalová, M. Šnajdarová, J. Hroch: *Vliv dopantů na pigmentově aplikační vlastnosti $SrSnO_3$ (poster)*. 22. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2020, str. 16-19.














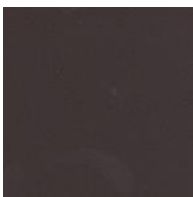

7 Přílohy – vzorníky

Substituce x	1200 °C	1300 °C	1400 °C
0,1			
0,2			
0,3			
0,4			
0,5			





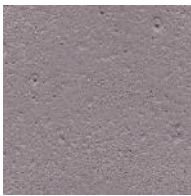







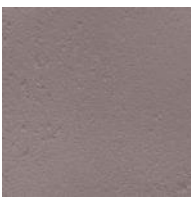
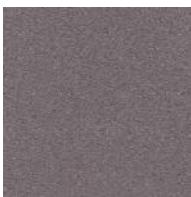
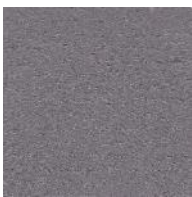
Obrázek 37: Barevné možnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených KKM a aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

Substituce x	1200 °C	1300 °C	1400 °C
0,1			
0,2			
0,3			
0,4			
0,5			




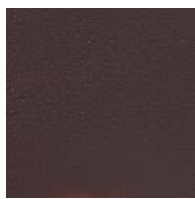








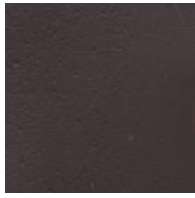




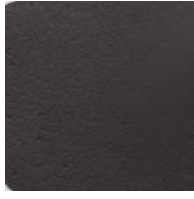
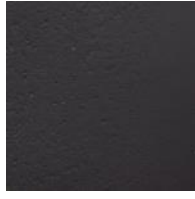
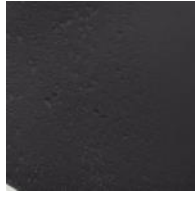
Obrázek 38: Barevné možnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených KKM a aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1

Mineralizátor	1050 °C	1200 °C	1300 °C
Li_2CO_3			
Na_3AlF_6			
KCl			
NaF:NaCl			
K_2CO_3 :KCl			





















Obrázek 39: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ připravených za pomoci mineralizátorů a aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

Mineralizátor	1050 °C	1200 °C	1300 °C
Li_2CO_3			
Na_3AlF_6			
KCl			
NaF:NaCl			
K_2CO_3 :KCl			





















Obrázek 40: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ připravených za pomoci mineralizátorů a aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1

Substituce x	1050 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C
0,1				
0,2				
0,3				
0,4				
0,5				





















Obrázek 41: Barevné možnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených MMA a aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

Substituce x	1050 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C
0,1				
0,2				
0,3				
0,4				
0,5				





















Obrázek 42: Barevné možnosti pigmentů $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ připravených MMA a aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1

Substituce x	1050 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C
0,1				
0,2				
0,3				
0,4				
0,5				





















Obrázek 43: Barevné možnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených SMA a aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

Substituce x	1050 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C
0,1				
0,2				
0,3				
0,4				
0,5				



Obrázek 44: Barevné možnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených SMA a aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1

Substituce x	700 °C	800 °C	950 °C	1050 °C
0,1				
0,2				
0,3				
0,4				
0,5				

Obrázek 45: Barevné možnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených srážecí metodou a aplikovaných do organického pojiva v plném tónu

Substituce x	700 °C	800 °C	950 °C	1050 °C
0,1				
0,2				
0,3				
0,4				
0,5				

Obrázek 46: Barevné možnosti pigmentů $SrSn_{1-x}Mn_xO_3$ připravených srážecí metodou a aplikovaných do organického pojiva v ředěném tónu 1:1

	Plný tón	Ředěný tón 1:1
Standard Brown 20		

Obrázek 47: Barevné možnosti komerčního pigmentu Brown 20