Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Oxidické pigmenty na bázi kobaltu a cínu

Diplomová práce

2024 Janků Jan

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	**Bc. Jan Janků**
Osobní číslo:	**C22353**
Studijní program:	**N0711A130015 Anorganická technologie**
Téma práce:	**Oxidické pigmenty na bázi kobaltu a cínu**
Zadávající katedra:	**Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

Ověřte možnost přípravy oxidických pigmentů na bázi kobaltu a cínu za dodržení historických postupů. Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly:

1. Na základě studia nejen historických receptářů, ale i jiných dostupných zdrojů, vypracujte literární rešerši se zaměřením na přípravy a vlastnosti oxidických pigmentů s kobaltem a cínem.

2. Ověřte možnosti přípravy pigmentů s kobaltem a cínem doporučených v historických receptářích.

3. Připravte zmiňované pigmenty i jinými, netradičními metodami.

4. Prostudujte barevné a pigmentové vlastnosti připravených pigmentů a objektivně zhodnoťte možnost jejich aplikace do organického pojiva.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jana Luxová, Ph.D.**
Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce: **29. února 2024**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

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

V Pardubicích dne 29. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Oxidické pigmenty na bázi kobaltu a cínu 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 Praze dne 9.5.2025

Janků Jan

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych zde poděkovat především vedoucí mé diplomové práce, Ing. Janě Luxové, Ph.D., za odborné vedení, vstřícný a obětavý přístup, veškeré cenné rady při tvorbě této práce. Stejně tak bych chtěl poděkovat Ing. Janu Hrochovi, Ph.D. za cenné rady a pomoc při realizaci mé diplomové práce. Nesmím opomenout ani poděkování rodině a přátelům, kteří mě vždy podporovali a stáli při mně.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.

ANOTACE

Cílem práce bylo zjistit reprodukovatelnost dle literární rešerše historických receptářů věnující se pigmentům, pozornost je věnována pigmentům na bázi kobaltu a cínu. Tyto pigmenty byly následně připraveny a byly zkoumány jejich vlastnosti, především fázové složení. Dále se práce zaměřuje na přípravu oxidických pigmentů na bázi kobaltu a cínu moderními způsoby. V experimentální části byla zkoumána velikost částic, barevnost v prášku i v organickém pojivu a jejich fázové složení. Pigmenty byly připravovány třemi metody a vypalovány při různých teplotách. Výsledky byly následně porovnány.

KLÍČOVÁ SLOVA

cíničitan kobaltnatý, Caeruleum, teplota výpalu, barevnost, fázové složení, srážení

TITLE

Cobalt and tin-based oxide pigments

ANNOTATION

The aim of the work was to determine the reproducibility according to the literature search of historical recipe books devoted to pigments, attention is paid to pigments based on cobalt and tin. These pigments were subsequently prepared and their properties, especially the phase composition, were investigated. The work also focuses on the preparation of oxide pigments based on cobalt and tin by modern methods. In the experimental part, the particle size, color in powder and in organic binder and their phase composition were investigated. The pigments were prepared by three methods and fired at different temperatures. The results were subsequently compared.

KEYWORDS

cobalt stannate, Caeruleum, firing temperature, color, phase composition, precipitation

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ **10**

SEZNAM TABULEK **12**

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK **14**

ÚVOD **16**

1 TEORETICKÁ ČÁST **17**

1.1 ANORGANICKÉ PIGMENTY 17

1.1.1 Historie *17*

1.1.2 Charakterizace a vlastnosti pigmentů *18*

1.1.3 Využití a aplikace pigmentů *18*

1.1.4 Vývoj *19*

1.2 SPINELY 19

1.2.1 Vlastnosti a využití *20*

1.3 PIGMENTY NA BÁZI KOBALTU A CÍNU DLE HISTORICKÝCH RECEPTÁŘŮ 22

1.3.1 Příprava pigmentu *23*

1.3.2 Zpracování rudy *24*

1.4 KOMERČNÍ PIGMENTY 25

1.5 MOŽNOSTI PŘÍPRAVY A VYUŽITÍ OXIDU KOBALTU A CÍNU 26

1.6 CHARAKTERIZAČNÍ TECHNIKY K POPISU VLASTNOSTÍ OXIDICKÝCH PIGMENTŮ NA BÁZI KOBALTU A CÍNU 36

1.6.1 Rentgenová difrakční analýza (XDR) *36*

1.6.2 Měření velikosti částic[1] *37*

1.6.3 Měření barevnosti[1] *38*

1.6.4 Termická analýza *41*

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST **43**

2.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A TLAKOVÉ LÁHVE 43

2.2 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ 43

2.3 PŘÍPRAVA PIGMENTŮ 44

2.3.1 Příprava vzorků na hledání struktury *44*

2.3.2 Příprava vzorků na zkoumání vlivu doby zrání *45*

2.3.3 Příprava vzorků na zkoumání vlivu obsahu hořčíku *46*

2.3.4 Příprava vzorků pomocí klasické keramické metody *46*

2.3.5 Příprava vzorků sol-gel metodou *46*

2.4 CHARAKTERIZACE PIGMENTŮ 47

2.4.1 Rentgenová difrakční analýza (XDR) *47*

2.4.2 Měření velikosti částic *47*

2.4.3 Dispergace pigmentů do organického pojivového systému *48*

2.4.4 Měření barevnosti *48*

3 VÝSLEDKY A DIZKUZE **49**

3.1 FÁZOVÉ SLOŽENÍ 49

3.1.1 Vzorky na hledání struktury *49*

3.1.2 Zkoumání doby zrání *52*

3.1.3 Vzorky na zkoumání vlivu obsahu hořčíku *57*

3.1.4 Příprava klasickou keramickou metodou *60*

3.1.5 Příprava sol-gel metodou *62*

3.2 BAREVNÉ VLASTNOSTI 63

3.2.1 Barevné vlastnosti pigmentů připravené srážením v práškové podobě *63*

3.2.2 Barevnost pigmentů připravené klasickou keramickou metodou v práškové podobě *65*

3.2.3 Barevnost pigmentů připravené sol-gel metodou v práškové podobě *66*

3.2.4 Barevnost pigmentů v organickém pojivu připravené srážením *67*

3.2.5 Barevnost pigmentů v organickém pojivu připravené klasickou keramickou metodou *70*

3.2.6 Barevnost pigmentů v organickém pojivu připravené sol-gel metodou *72*

3.3 VELIKOST ČÁSTIC 73

4 ZÁVĚR **77**

5 POUŽITÁ LITERATURA **79**

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - a) La Gare Saint-Lazare **b)** Summer's day **c)** Corner of a Café-Concert **d)** Mural [17].....23
Obrázek 2 - Vybrané minerály a) Kobaltin b) Erytrín c) Safflorit 25
Obrázek 3: XDR záznam vzorku 3:1 připraveného z chloridu kobaltnatého kalcinovaný při teplotě 800 °C 50
Obrázek 4: XDR záznam vzorku 2:1 připraveného z dusičnanu kobaltnatého kalcinovaný při teplotě 800 °C 51
Obrázek 5: XDR záznam vzorku Co_2SnO_4 připraveného stanátovou metodou z chloridu kobaltnatého kalcinovaný při teplotě 1000 °C.....52
Obrázek 6: XDR záznam vzorku $CoSnO_3$ připraveného stanátovou metodou z chloridu kobaltnatého kalcinovaný při teplotě 1000 °C.....53
Obrázek 7: XDR záznam vzorku Co_2SnO_4 připraveného stanátovou metodou z dusičnanu kobaltnatého kalcinovaný při teplotě 1000 °C.....53
Obrázek 8: XDR záznam vzorku CoSnO3 připraveného stanátovou metodou z dusičnanu kobaltnatého kalcinovaný při teplotě 1000 °C.....54
Obrázek 9: XDR záznam vzorku Co2SnO4 připraveného chloridovou metodou kalcinovaný při teplotě 1000 °C.....54
Obrázek 10: XDR záznam vzorku CoSnO3 připraveného chloridovou metodou kalcinovaný při teplotě 1000 °C.....55
Obrázek 11: XDR záznam komerčního pigmentu Kremer 45730 56
Obrázek 12: Tabulka z prvkové analýzy vzorku Kremer 45730 56
Obrázek 13: XDR záznam komerčního pigmentu coelinova modř W&N.....56
Obrázek 14: Tabulka z prvkové analýzy vzorku coelinova modř W&N.....57
Obrázek 15: XDR záznam vzorku Co_2SnO_4 připravený chloridovou metodou kalcinovaný při teplotě 1100 °C **Obrázek 16:** XDR záznam vzorku CoMgSnO4 připravený chloridovou metodou kalcinovaný při teplotě 1100 °C 58
Obrázek 17: XDR záznam vzorku Co_2SnO_4 připravený stanátovou metodou z dusičnanů kalcinovaný při teplotě 1100 °C 59
Obrázek 18: XDR záznam vzorku $MgCoSnO_4$ připravený stanátovou metodou z dusičnanů kalcinovaný při teplotě 1100 °C 59

Obrázek 19: XDR záznam vzorku Co_2SnO_4 připravený stanátovou metodou z chloridů kalcinovaný při teplotě 1100 °C**Obrázek 20:** XDR záznam vzorku MgCoSnO4 připravený stanátovou metodou z chloridů kalcinovaný při teplotě 1100 °C.....60
Obrázek 21: XDR Záznam vzorku $Mg_{0,5}Co_{0,5}SnO_4$ připravený keramickou metodou z hydroxidu kalcinovaný při teplotě 1200 °C.....61
Obrázek 22: XDR Záznam vzorku Mg0,5Co0,5SnO4 připravený keramickou metodou z uhličitanu kalcinovaný při teplotě 1200 °C 62
Obrázek 23: Vzorník nátěrů pigmentů připravených srážecími metody.....69
Obrázek 24: Vzorník nátěrů pigmentů připravených keramickou metodou 72

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Fázové složení vzorků připravených z číničitanu draselného a chloridu kobaltnatého 50
Tabulka 2: Fázové složení vzorků připravených z číničitanu draselného a dusičnanu kobaltnatého 51
Tabulka 3: Fázové složení vzorků připravených srážením číničitanu draselného a chloridu kobaltnatého pomocí sody 52
Tabulka 4: Fázové složení vzorků připravených srážením číničitanu draselného a dusičnanu kobaltnatého pomocí sody 53
Tabulka 5: Fázové složení vzorků připravených srážením chloridu číničitého s chloridem kobaltnatým pomocí sody 54
Tabulka 6: Fázové složení vzorků připravených chloridovou metodou 57
Tabulka 7: Fázové složení vzorků připravených stanátovou metodou z dusičnanů kobaltnatých a hořečnatých 58
Tabulka 8: Fázové složení vzorků připravených stanátovou metodou z chloridů kobaltnatých a hořečnatých 59
Tabulka 9: Fázové složení vzorků připravené klasickou keramickou metodou za použití hydroxidů 61
Tabulka 10: Fázové složení vzorků připravené klasickou keramickou metodou za použití uhličitanu 61
Tabulka 11: Fázové složení vzorků připravené sol-gel metodou 62
Tabulka 12: Barevné vlastnosti pigmentů připravených srážecími metody v práškové podobě kalcinovaných při 1000 °C 64
Tabulka 13: Barevné vlastnosti pigmentů připravených srážecími metody v práškové podobě kalcinovaných při 1100 °C 64
Tabulka 14: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou v práškové podobě kalcinovaných při 1200 °C 65
Tabulka 15: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou v práškové podobě kalcinovaných při 1300 °C 66
Tabulka 16: Barevné vlastnosti pigmentů připravených sol-gel metodou v práškové podobě kalcinovaných při 1100 °C 66

Tabulka 17: Barevné vlastnosti pigmentů připravených srážecími metody v organickém pojivu kalcinovaných při 1000 °C 68
Tabulka 18: Barevné vlastnosti pigmentů připravených srážecími metody v organickém pojivu kalcinovaných při 1100 °C 69
Tabulka 19: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou z hydroxidů v organickém pojivu kalcinovaných při 1200 °C 70
Tabulka 20: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou z hydroxidů v organickém pojivu kalcinovaných při 1300 °C 71
Tabulka 21: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou z uhličitanu v organickém pojivu kalcinovaných při 1200 °C 71
Tabulka 22: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou z hydroxidů v organickém pojivu kalcinovaných při 1300 °C 71
Tabulka 23: Barevné vlastnosti pigmentů připravených sol-gel metodou v organickém pojivu kalcinovaných při 1100 °C 73
Tabulka 24: Velikost částic pigmentů připravených srážecí metodou kalcinovaných při 1000 °C 74
Tabulka 25: Velikost částic pigmentů připravených srážecí metodou kalcinovaných při 1100 °C 74
Tabulka 26: Velikost částic pigmentů připravených keramickou metodou kalcinovaných při 1200 °C 75
Tabulka 27: Velikost částic pigmentů připravených keramickou metodou kalcinovaných při 1300 °C 75
Tabulka 28: Velikost částic pigmentů připravených sol-gel metodou kalcinovaných při 1100 °C 75

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

a*	barevná souřadnice: zelená (-a*), červená (+a*)
b*	barevná souřadnice: modrá (-b). žlutá (+b*)
CIELAB	barevný prostor definovaný Mezinárodní komisí pro osvětlení
L*	souřadnice jasu: světlost (100), tmavost (0)
H°	míra barevného tónu v cylindrické soustavě [°]
S	sytost barvy
x, y, z	trichromatické souřadnice
X, Y, Z	trichromatické souřadnice měřeného vzorku
d(10); d(50); d(90)	10%, 50%, 90% percentil zastoupení velikosti částic
λ	vlnová délka
θ	Braggův reflexní úhel
n	dráhový posun záření
d	vzdálenost krystalových rovin
BET	Brunauer–Emmett–Teller metoda
DMC	dimethylkarbonát
DTA	diferenční termická analýza
EC	ethylenkarbonát
EDX	analýza prvkového složení
FESEM	rastrovací elektronová mikroskopie s emisí pole
FTIR	Fourierova infračervená spektroskopie
HER	reakce evoluce vodíku
HRTEM	vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie
NOx	oxidy dusíku

OER	reakce evoluce kyslíku
ORR	reakce redukce kyslíku
PAA	polyakrylová kyselina
PC	propylenkarbonát
PCP	pentachlorfenol
PMS	peroxymonosíran
PO	oxid propylenu
PTFE	polytetrafluorethylen
RhB	barvivo rhodamin B
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
TEA	triethylamin
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TGA/DSC	termogravimetrická a diferenční skenovací kalorimetrie
UV	ultrafialové záření
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	rentgenová difrakční analýza

ÚVOD

Pigmenty historického původu hrají zásadní roli nejen ve výzkumu materiálového složení uměleckých děl, ale především v praktické činnosti restaurátorů a umělců usilujících o autentické navázání na tradiční techniky. Pro tyto účely je nezbytné nejen pigmenty historického charakteru připravovat, ale především ověřit, zda jsou historické recepty a postupy vůbec reprodukovatelné v dnešních podmínkách. Vzhledem k tomu, že dochované písemné prameny bývají často nepřesné, neúplné či terminologicky nejednotné, je cílem moderního výzkumu tyto staré metody experimentálně ověřit a případně upravit tak, aby mohly být použitelné i v současnosti.

Cílem této diplomové práce bylo právě experimentálně ověřit reprodukovatelnost vybraných historických receptářů pro přípravu anorganických pigmentů, konkrétně Coelinové modře – pigmentu na bázi kobaltu a cínu, známého svou intenzivní blankytnou modrou barvou. Tato práce vychází z potřeb restaurátorských výzkumníků a výtvarníků, kteří se snaží navázat na práci starých mistrů co nejvěrnějším způsobem. Klíčovým přínosem je zhodnocení, zda a za jakých podmínek lze tyto pigmenty připravit metodami, které jsou historicky doložené, a jaký má volba surovin, podmínek výpalu a separace vliv na výsledné vlastnosti pigmentu.

V experimentální části byly připraveny vzorky pigmentu pomocí několika metod: srážením, tedy historicky doloženými postupy, klasickou keramickou metodou, která v receptářích zmiňována není, tak i moderním způsobem pomocí sol-gel metody. Byly sledovány nejen jejich barevné vlastnosti a fázové složení, ale i technologická proveditelnost jednotlivých kroků dle starých popisů. Práce tak přináší nejen nové poznatky o chemii pigmentů, ale i praktický přínos pro obory restaurování a výtvarného umění.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Anorganické pigmenty

Ve 20. století byl pojmu pigment přidělen jeho moderní význam. Podle tohoto významu, je moderní pigment charakterizován jako materiál složený z malých částic, které jsou téměř nerozpustné v médiu, do kterého byly aplikovány. Anorganické pigmenty, které se vyznačují svým stabilním chemickým složením, specifickými optickými vlastnostmi, jako jsou index lomu, barva, propustnost světla a technickými vlastnostmi jako je dispergovatelnost i velikost a tvar zrna, jsou odlišeny od organických barviv svou nízkou rozpustností v rozpouštědlech a pojivech.[1]

1.1.1 Historie

Pigmenty byli využívány již našimi pradávnými předky od doby kamenné, kdy byly používány pro tvorbu jeskynních maleb. Lidstvo během svého vývoje používalo různé druhy pigmentů v závislosti na geografickém výskytu a technologickém pokroku jednotlivých kultur. Ultramarín a jeho umělé varianty, jako je egyptská modř a kobaltová modř, byly uznány jako první známé modré pigmenty, malachit jako zelený pigment a sulfid arsenitý nebo neapolská žluť byly používány jako jasně žluté pigmenty. Během období starověkého Egypta a Babylonu, kdy došlo k vývoji pokročilých technik malby, smaltu, skla a barvení, byl kromě výše zmíněných pigmentů také používán jako černý pigment sulfid antimonitý nebo galenit. Rumělka byla k dispozici jako červené barvivo a mleté kobaltové sklo bylo přidáno ke skupině modrým pigmentům. Během rané renesance, kdy byl z Mexika do Evropy přivezen karmín a v Evropě byly vyvíjeny smalty a modrá skla s obsahem kobaltu, došlo k prvnímu významnému rozvoji pigmentů. V 18. století začal pigmentový průmysl s produkty jako berlínská modř, kobaltová modř, Scheeleova zelená a chromová žlutá. V 19. století byl zaznamenán rychlý vývoj ultramarínu, Guignetovy zeleně, kobaltových pigmentů, pigmentů na bázi oxidu železa a kadmiových pigmentů. Až ve 20. století se pigmenty staly předmětem intenzivního vědeckého výzkumu. V posledních desetiletích byly na trh uvedeny syntetické pigmenty jako kadmiová červeň, manganová modř, molybdenová červeň a směsné oxidy s bismutem. Taktéž oxid titaničitý s anatasovou nebo rutilovou strukturou byl v období roků 1930 – 1949 [2] představen jako nový typ syntetického bílého pigmentu a plniva.[1]

1.1.2 Charakterizace a vlastnosti pigmentů

Anorganické pigmenty jsou charakterizovány tím, že jsou typicky tvořeny oxidy, sulfidy, hydroxidy, křemičitany, sírany nebo uhličitany a obvykle představují jednosložkové částice. Červený oxid železitý α-Fe_2O_3 je známý svou dobře definovanou krystalovou strukturou a je v průmyslu vyhledáván pro svou odolnost vůči světlu a chemickou stabilitu. Kromě jednosložkových pigmentů jsou také známy smíšené a substrátové pigmenty, které se skládají z heterogenních nebo vícesložkových částic. Smíšené pigmenty jsou vytvářeny procesem smíchání nebo mletí pigmentů v suchém stavu. Jako příklad může sloužit chromová zelená, která je směsí chromové žluti a železné modři. Tyto pigmenty mohou poskytnout širokou škálu barev a odstínů, které nejsou dostupné s jednosložkovými pigmenty. Vytváření substrátových pigmentů je dosaženo nanášením jedné nebo více složek na substrát. Mokrý způsob nanášení je většinou využíván k tomuto účelu. Během sušení nebo kalcinace jsou mezi složkami vytvářeny přitažlivé síly různé intenzity, které brání segregaci při použití a zlepšují adhezi k povrchu nebo odolnost proti opotřebení. Separace složek při použití může být způsobena rozdíly ve velikosti a tvaru částic, hustotě, reaktivitě nebo povrchovém napětí, čímž je ovlivňována barva a vlastnosti finálního produktu.

Je podstatné zohlednit další vlastnosti pigmentu, jako jsou jeho obecné chemické a fyzikální vlastnosti, zahrnující chemické složení, obsah vlhkosti a solí i obsah látek rozpustných ve vodě a kyselinách, dále nesmí být opomenuta stabilita pigmentu vůči světlu, počasí, teplu, chemikáliím, jeho antikorozivnost a schopnost udržet lesk, důležitá je také jeho kompatibilita s vlastnostmi pojiva, dispergovatelnost, stabilita a speciální vlastnosti v určitých pojivech.[1]

1.1.3 Využití a aplikace pigmentů

Pigmentům je připisována široká škála aplikací. Mezi tyto aplikace patří malířské a tiskařské barvy, plasty, pryž, kosmetika, papír, glazury, smalty a stavební materiály. V případě stavebních materiálů, jako jsou cement, omítky, betonové cihly a dlaždice, jsou velice často používány pigmenty na bázi oxidů železa a chromu. Vysoce kvalitní pigmenty s optimální velikostí částic, které ovlivňují lesk, krycí schopnost, tónovací sílu a zesvětlovací schopnost, jsou preferovány průmyslem nátěrových hmot. Klíčovým aspektem je tloušťka nátěrových filmů, která nesmí být příliš silná, a proto jsou pro takové účely vyžadovány dobře dispergovatelné pigmenty s vysokou tónovací sílou a krycí schopností. Zásadní roli nejen v bílém zbarvení a krytí, ale také v zesvětlování barevných a černých pigmentů mají bílé pigmenty. Jedním z hlavních požadavků je, aby měly minimální vnitřní barevný tón,

vyznačující se ovlivněním výsledné barvy v nátěru nebo v kombinaci s jiným pigmentem. Tento pojem je spojen s absorpční hranou ve viditelném spektru. Žlutý podtón u rutilové modifikace oxidu titaničitého je připisován hraně na fialovém konci spektra, zato absorpční hrana u anatasové struktury je posunuta k nižší vlnové délce, tudíž žlutý odstín je minimalizován. [2] Při výběru pigmentu je třeba zvážit několik faktorů, včetně barvy, tónovací síly, zesvětlovací a krycí schopnosti v kontextu barevných vlastností.[1]

1.1.4 Vývoj

Vývoj nových anorganických pigmentů je zaměřován na několik klíčových oblastí, které otevírají nové možnosti jak pro samotné pigmenty, tak pro jejich aplikace:

1. Povrchová úprava pigmentů: Existuje mnoho pigmentů, které byly obohaceny o dodatečnou vrstvu, která neovlivňuje barvu, ale pozitivně ovlivňuje aplikační vlastnosti. Tyto úpravy zlepšují interakci mezi pigmentem a pojivem, což se projevuje lepším disperzním chováním a stabilitou vůči povětrnostním vlivům, jako je UV záření a vlhkost. Pro tyto úpravy se používají různé materiály, včetně anorganických látek (např. oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid zirkoničitý) nebo organických látek (polyalkoholy, siloxany, organofunkční silany, titanáty) a jejich kombinace.

2. Formy nabídky pigmentů: Různé formy nabídky pigmentů jsou k dispozici nejen ve formě prášků, ale také ve formě granulí, past a barevných koncentrátů, které obsahují vysokou koncentraci pigmentu spolu s pojivovými složkami. Tyto přípravky jsou navrženy tak, aby byla usnadněna aplikace pigmentu, zlepšena jeho disperzibilita a minimalizována prašnost při zavádění do systému.

3. Inovativní kombinace pigmentů: Výhody anorganických pigmentů, jako je vysoká krycí schopnost a stabilita, jsou kombinovány s brilancí a sytostí organických pigmentů v rámci nových metod vývoje [1]

1.2 Spinely

Spinelové materiály tvoří rozsáhlou a chemicky rozmanitou skupinu oxidických sloučenin s obecným vzorcem AB_2O_4, které mohou obsahovat jeden či více kovových prvků. Díky této strukturní flexibilitě mohou do spinelové mřížky vstupovat jak prvky hlavní skupiny, tak i přechodné kovy, což umožňuje cílené ladění jejich fyzikálně-chemických vlastností.

Základní vlastnosti spinelových materiálů jsou silně ovlivněny jejich složením, krystalovou strukturou a uspořádáním iontů v krystalové mřížce. Klíčovou roli hraje také valenční stav kovových prvků, defektní struktura, morfologie částic a jejich velikost, která významně ovlivňuje jejich elektronové, magnetické a katalytické chování.

Klasická syntéza spinelů spočívá ve vysokoteplotní reakci výchozích látek v pevné fázi, typicky směsi oxidů, dusičnanů nebo uhličitanů. Tento proces zahrnuje mletí a následnou kalcinaci při teplotách často přesahujících 1000 °C, která probíhá po delší dobu za účelem překonání difúzních bariér. Přestože je tento přístup technologicky zavedený, nese s sebou několik nevýhod – zejména energetickou náročnost, omezenou kontrolu nad velikostí částic a často i nižší homogenitu výsledného materiálu.

S cílem překonat omezení konvenčních postupů byly v posledních dvaceti letech vyvinuty moderní nízkoteplotní metody, které umožňují přípravu spinelových materiálů s vyšší čistotou, homogenní distribucí prvků a řízenou velikostí částic. Mezi tyto metody patří sol-gel syntéza, srážení, hydrotermální a solvotermální procesy, které navíc umožňují preciznější kontrolu nad výslednou morfologií, velikostí a porézní strukturou.

Díky možnosti modifikace složení a struktury lze spinelové materiály navrhovat s požadovanými elektronovými vlastnostmi, vodivostí, magnetickým chováním nebo katalytickou aktivitou, což z nich činí multifunkční materiály s širokým uplatněním v technologiích budoucnosti.[3]

1.2.1 Vlastnosti a využití

Spinely vykazují řadu pozoruhodných fyzikálních a chemických vlastností, které je činí atraktivními pro široké spektrum aplikací. Mezi ně patří například magnetické, optické, elektrické a katalytické charakteristiky.

Magnetické vlastnosti spinelů jsou silně závislé na složení a rozložení iontů mezi tetraedrickými a oktaedrickými polohami[4]. Mnohé spinelové sloučeniny vykazují feromagnetismus nebo paramagnetismus, zejména ty, které obsahují železo, kobalt, nikl nebo chrom[5]. Tyto materiály se uplatňují v elektronice, paměťových zařízeních, senzorech nebo v oblasti biomedicíny, kde nacházejí využití například při cíleném transportu léčiv nebo v magnetické hypertermii.

Některé průhledné nebo poloprůhledné spinely vykazují luminescenční vlastnosti, což je předurčuje k použití v elektrochemické luminiscenci, magneto-optických médiích a dalších optoelektronických aplikacích. Dále je prokázáno, že hybridní struktury spinelů kombinované s uhlíkovými materiály, které mají vysokou elektrickou vodivost a specifickou vazebnou interakci, významně zvyšují katalytickou aktivitu a stabilitu.[6]

Spinelové materiály s proměnlivými valenčními stavy kovů vykazují schopnost redoxních reakcí, proto jsou ideální pro aplikace v elektrodových materiálech. Jejich využití je již rozšířeno v lithium-iontových bateriích a stále více se studují také v sodíkových, hořčíkových a zinkových iontových bateriích, kde přinášejí výhody ve formě vysoké stability, bezpečnosti a ekologické šetrnosti.[7]

Z katalytického hlediska se spinelové sloučeniny uplatňují v celé řadě procesů. Jsou efektivně využívány při redukci NO_x, oxidaci CO, redukci CO_2, HER (hydrogen evolution reaction), v reakcích typu ORR (oxygen reduction reaction) a OER (oxygen evolution reaction), při spalování v chemických smyčkách, oxidaci formaldehydu, amoniaku, methanu a alkoholů, stejně jako při rozkladu organických kontaminantů – například močoviny, fenolu, glukózy nebo methylenové modři.[3]

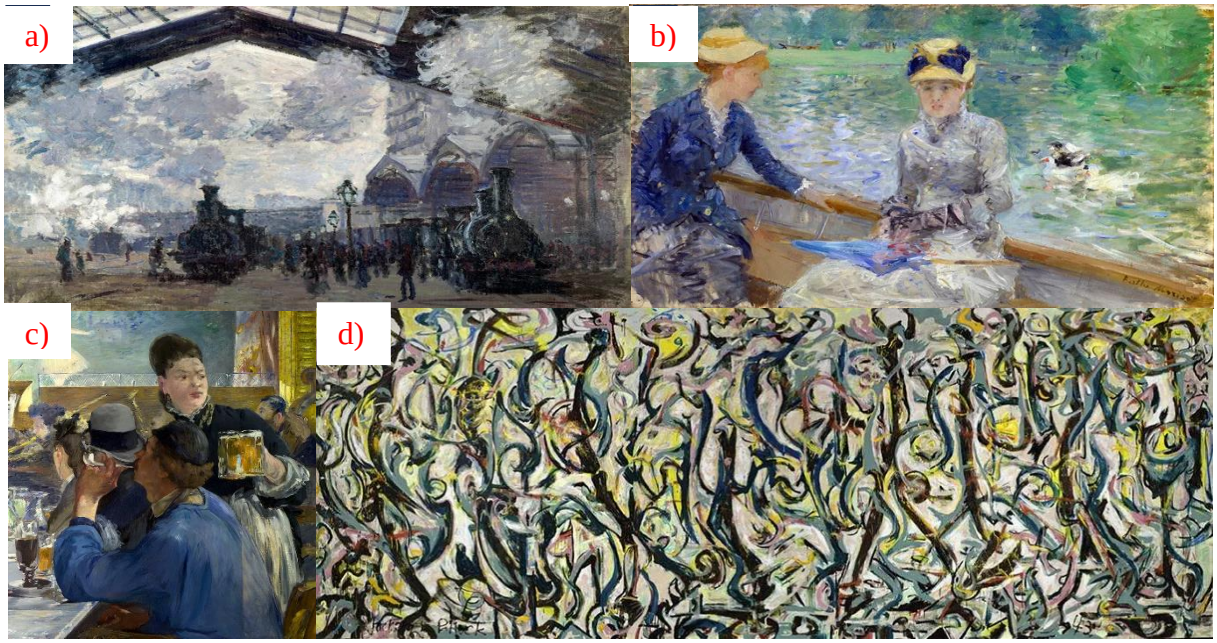
Reakce typu ORR a OER jsou považovány za klíčové v oblasti konverze a ukládání energie, zejména v systémech jako jsou palivové články, metal-vzduch baterie a elektrolyzéry. V současnosti se většina vysoce výkonných katalyzátorů pro tyto reakce opírá o drahé a vzácné prvky jako Pt, Pd, IrO_2 nebo RuO_2, jejichž využití je však limitováno vysokou cenou a nízkou dostupností. Spinelové katalyzátory nabízejí ekonomičtější a udržitelnější alternativu, přičemž cílenou úpravou jejich složení, oxidových stavů, defektů a morfologie lze dosáhnout katalytických výkonů srovnatelných s komerčně využívanými materiály na bázi drahých kovů.[8]

1.3 Pigmenty na bázi kobaltu a cínu dle historických receptářů

Nejstarší z dostupných receptářů z roku 1874, který byl sepsán autory Riffault a kol.[9], uvádí ve svém seznamu pigment, který je tvořen číničitanem kobaltnatým. V tomto receptáři, jako v jediném, je uveden také vzorec číničitanu kobaltnatého ve formě $3(SnO_2 \cdot CoO) + SnO_2$, sloučeniny známé taktéž jako Caeruleum. Tento název byl odvozen z latinského cæruleus, který znamená 'tmavě modrá' nebo 'tmavě zelená'. V historických receptářích byl pojem cæruleus hojně užíván a často byl zaměňován za modré pigmenty tvořené jinými sloučeninami. Jako příklad lze uvést sloučeniny železa, zinku, křemíku, hliníku, vápníku a mědi. [9–13] Nicméně tato diplomová práce se koncentruje pouze na ty pigmenty, které jsou primárně tvořeny kobaltem a cínem, proto bude pozornost soustředěna pouze na tyto sloučeniny.

Caeruleum je také možné nalézt v literatuře i pod jinými názvy jako jsou: Ceruleum blue, Cerulean blue, Cerulium, Coelin blue. Z hlediska popisu vlastností sloučeniny dle historických zdrojů se jedná o pigment světle modré barvy, lehce nazelenalý. Je velmi dobře kryvý, není zrnitý a je zvláště vhodný pro lakování. Nemění se slunečním světlem, ani s nečistotami v atmosféře. Alkálie a silné kyseliny na něj při běžné teplotě nepůsobí. Je ale zcela rozpustný v horké kyselině chlorovodíkové a po zředění vodou se světle modré zbarvení roztoku změní na červené. Kyselina dusičná rozpouští kobalt a zanechává bílý zbytek, který je převážně složen z kyseliny číničité. Koncentrovaná kyselina sírová pigment nerozpouští, ovšem zředěná způsobí částečný rozklad. [9, 11, 12]

Pigment byl použit na mnoha slavných obrazech 19. století, tudíž nelze zpochybnit jeho významnou roli v historii. Jako příklady by mohly být uvedeny následující malby. Na obraz s názvem La Gare Saint-Lazare (Obr.1.a), který byl namalován Claudem Monetem, bylo využito vedle dalších barev i Coelinovy modře [14]. V díle Summer's day (Obr.1.b), které bylo ztvárněno Berthe Morisotonovou, byl aplikován jmenovaný pigment pro vyobrazení tmavě modrého kabátu.[15] Také při tvorbě Corner of a Café-Concert (Obr.1.c) použil Édouard Manet výše zmiňovanou barvu na tmavou část rukávu blůzky muže kouřícího dýmku. Poslední vědecky ověřený přiklad použití číničitanu kobaltnatého jako pigmentu, byla uváděna olejová malba Mural (Obr.1.d), vytvořená Jackson Pollockem roku 1943.[16]



Obrázek 1 - a) La Gare Saint-Lazare **b)** Summer's day **c)** Corner of a Café-Concert **d)** Mural [17]

1.3.1 Příprava pigmentu

Riffault [9] ve své knize uvedl přípravu pigmentu, která byla založena na přidání roztoku číničitanu draselného do roztoku kobaltové soli v poměru 2:1. Vznikla namodralá sraženina, která po promytí získala světle červenou barvu a poté zhnědla. Kalcinací při bílém žáru se barva změnila na světle modrou.

Poměrně stabilní pigment, který byl světle modrý s nazelenalým odstínem a skládal se z oxidů cínu a kobaltu, byl popsán receptářem z roku 1892, jehož hlavním autorem byl Hurst[10]. V tomto případě byl roztok číničitanu srážen roztokem dusičnanu kobaltnatého. Sraženina, která vznikla, byla kalcinována při jasně červeném žáru, čímž byl získán modrý pigment. Další metoda uvedená v tomto zdroji, spočívala ve smíchání roztoků cínu a kobaltu a jejich následném vysrážení sodou. Po oplachu od alkálie byla sraženina kalcinována.

V knize z roku 1895 od Terry a kol. [11] byly předloženy tři metody přípravy pigmentu, které byly totožné s oběma předchozími. Do roztoku kobaltové soli byl přidán roztok číničitanu draselného, čímž byla vytvořena modrá sraženina, která se po promytí nejprve změnila na světle červenou a poté na hnědou. Když byla kalcinována bílým žárem, získala modrou barvu. Další zmiňovaná metoda uváděla: roztok číničitanu sodného byl smíchán s roztokem dusičnanu kobaltnatého a výsledná sraženina byla kalcinována do jasně červené barvy, čímž se vytvořil modrý pigment. Poslední metoda popisovala smíchání roztoku kobaltu a cínu a vysrážení sodou, přičemž sraženina, která byla promyta od sody, byla kalcinována jako ve všech ostatních

případech. Kniha také uvádí možnost použití jiného srážedla, a to křemičitan sodný. Ten byl dle autorů označen jako lepší srážedlo než soda, ale jeho použití by pravděpodobně znamenalo tvorbu křemičitanu kobaltnatého, který by fázově znečistil produkt.

Church a jeho kolegové [12] v receptáři z roku 1901 uváděli, že příprava pigmentu na bázi Co-Sn spočívala v navlhčení oxidu cínu roztokem dusičnanu kobaltnatého a silném zahřátí. Při tomto procesu vznikla nazelenalá modrá hmota, která po rozprášení a promytí vytvořila požadovaný pigment. Další metoda, která byla receptářem uvedena, bylo vysrážení číničitanu draselného chloridem kobaltnatým, promytí sraženiny a poté smíchání s trochou čistého oxidu křemičitého a zahřátí. V tomto případě byla opět vytvořena nežádoucí fáze (pravděpodobně křemičitanu kobaltnatého), která ovlivnila výslednou barevnost pigmentu.

Poslední historická kniha, která byla pro základní studium literatury použita, byla z roku 1901 a hlavním autorem byl Bersch. [13] Ten ve své práci uvedl výrobu pigmentu přeměnou cínu působením kyseliny dusičné na bílý oxid číničitý, dále pak přidáním roztoku dusičnanu kobaltnatého a následně odpařením do sucha v porcelánové misce za míchání. Po odpaření byl prášek kalcinován.

Studiem historických receptářů bylo nalezeno mnoho nejasností. Přesná teplota výpalu nebyla v žádném z pojednání uvedena. Knihy zmiňují pouze barvou plamene, a to jasně červený (cca 800 - 1000 °C) nebo bílý žár (1300 – 1500 °C). Dále nebyla nalezena doba výpalu. Přičemž oba tyto údaje jsou považovány za klíčové při výrobě pigmentů.

1.3.2 Zpracování rudy

Příprava co možná nejčistějšího protoxidu kobaltu z minerálů obsahující cizí kovy byla uváděna v nejstarším dostupném receptáři. V historickém pojetí byl pod pojmem protoxid míněn nejnižší možný oxid daného prvku. K tomuto účelu byly používány nerosty oxidu kobaltu, které byly prodávány některými výrobci modré v Sasku.[1] Pro ukázku byli vybrány 3 minerály z oblasti Sazka obsahující kobalt, a to Kobaltin - CoAsS, Erytrín - $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8(H_2O)$ a Safflorit - $(Co,Fe)As_2$, který byl často znečištěn niklem.[18] Znečistění kobaltových minerálů jinými kovy přinášelo při jejich zpracování mnohé potíže, což se projevilo nejen při samotné přípravě či vlastnostech produktu, ale i v pojmenování těchto rud. Například název Kobaltin byl odvozen z německého Kobold, což znamená 'Podzemní nebo zlý

duch', protože při zpracování kovových rud způsoboval kobalt problémy s tavením a uvolňoval arsen, proto měl být tento minerál začarovaný. [19]

Obrázek 2 - Vybrané minerály a) Kobaltin b) Erytrín c) Safflorit[20]

Protoxid kobaltu byl připraven následovně: minerál s kobaltem byl rozpuštěn ve třech dílech kyseliny chlorovodíkové a roztok byl odpařen do sucha. Zbytek byl znovu rozpuštěn v šesti dílech vody a louh byl ponechán procházet proudem sirovodíku, dokud probíhalo srážení. Čirý louh po dekantovaní od sulfidů cizích kovů byl znovu odpařen do sucha a zbytek byl rozpuštěn v dostatečném množství vody a rozdělen na deset dílů. Jeden litr tohoto roztoku neobsahoval více než sto gramů oxidu kobaltnatého. Tato kapalina byla uchovávána pro použití.[9]

1.4 Komerční pigmenty

Pigmenty na bázi kobaltu jsou všeobecně známy, jedná se o jedny z nejdražších pigmentů, které jsou průmyslově vyráběny. Mohou mít mnoho odstínů různých barev, a to v závislosti na ostatních složkách přítomných v daném pigmentu. Například německá firma Kremer zabývající se přípravou pigmentů (i historických) pro účely malířských umělců má ve svém portfoliu aktuálně 19 barevných pigmentů obsahující kobalt. Ale čistě na bázi kobaltu a cínu jen jeden a jeho název je Coelinova modř s uvedeným vzorcem $CoO \cdot n\ SnO_2$. Jako další příklad by mohla být uvedená Cerulean Blue od společnosti Winsor & Newton.

1.5 Možnosti přípravy a využití oxidu kobaltu a cínu

Podvojné oxidy nebo-li smíšené oxidy kobaltu a cínu jsou zkoumány především pro své elektrochemické, elektrokatalytické a fyzikálně-chemické vlastnosti. Využití nacházejí při vývoji lithiových baterií, katalytickém rozkladu barviv nebo snímání plynů jako je trimethylamin nebo ethanol. V této kapitole se diplomová zaměřuje na dvě hlavní oxidické sloučeniny kobaltu s cínem. Vzhledem k tomu, že historická pojednání i současné literární zdroje specifikují Coelinovu modř jako $CoSnO_3$, budou v první části této kapitoly reprezentovány studie věnující se této sloučenině. Protože chemicky lze popsat číničitan kobaltnatý jako Co_2SnO_4, bude ve druhé části kapitola soustředěna na sloučeninu této kompozice.

Nanokompozity na bázi oxidu číničitého (SnO_2) s různými příměsemi byly zkoumány ve studii A. I. Aparnev a kol.[21] vzhledem k jejich širokému uplatnění v polovodičových plynových senzorech i v zařízeních pro akumulaci a přeměnu energie. Systémy SnO–CoO a amorfní sloučenina $CoSnO_3$ se specifickou elektrickou kapacitou jsou považovány jako vhodné anodové materiály pro lithium-iontové baterie. Hlavním cílem této studie bylo připravit nanokompozity v systému SnO_2–CoO a analyzovat jejich krystalovou strukturu, morfologii, chemické a fázové transformace a elektrochemické vlastnosti. Jako výchozí sloučeniny byly použity chlorid kobaltnatý hexahydrát ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) a chlorid číničitý pentahydrát ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$), které byly rozpuštěny v 0,5 M HCl v molárním poměru Sn:Co = 1:1. Po vysrážení 1 M roztokem NH_4OH při pH 6–7 vznikl amorfní prekurzor $Sn[Co(OH)_6]$, který byl dále sušen a kalcinován v rozmezí 20–1000 °C. Struktura a morfologie vzorků byly charakterizovány rentgenovou difrakcí (XRD), termickou analýzou (TG/DTA), elektronovou mikroskopií a cyklickou voltametrií.

Rentgenová analýza prokázala, že při kalcinaci na 400 °C docházelo k dehydrataci prekurzoru $Sn[Co(OH)_6]$ a vzniku amorfního $CoSnO_3$. Při vyšších teplotách (650–800 °C) nastávalo formování nanokrystalických fází SnO_2 a CoO. Při teplotě 1000 °C probíhala chemická reakce mezi CoO a SnO_2 za vzniku nové krystalické fáze, pravděpodobně Co_2SnO_4 se spinelovou strukturou. Výsledné částice v kompozitu SnO_2–Co_2SnO_4 dosahovaly velikosti přes 100 nm. Termická analýza potvrdila vícestupňovou dekompozici vzorku, přičemž významná ztráta hmotnosti (~20 %) a endothermní efekt na DTA křivce byly detegovány v rozmezí 140–280 °C a odpovídaly dehydrataci. V rozmezí teplot 660–700 °C byl na DTA křivce nalezen exotermní efekt, který pravděpodobně souvisel s tvorbou směsi oxidů cínu a

kobaltu. Při 1000 °C již TG/DTA záznam nezaznamenával výrazné změny, přesto vznikl Co_2SnO_4. Elektronová mikroskopie ukázala, že původní $Sn[Co(OH)_6]$ krystalizuje v kubických krystalech o velikosti 0,1–0,5 μm. Při zahřívání docházelo k jejich rozkladu a přechodu do fáze s odlišnou morfologií. Výsledný nanokompozit vzniklý při 650 °C měl velikost zrn okolo 10 nm, ale při 1000 °C byly pozorovány větší krystaly pro Co_2SnO_4 (100–200 nm) a menší pro SnO_2 (50– 100 nm).

F. Huang s kolegy [22]ve svém bádání s názvem „A new composite, Co–Sn metal oxide anode for lithium ion batteries“ připravili růžový hydroxidový komplex $CoSn(OH)_6$. Cílem bylo sledovat strukturální a fázové přeměny v závislosti na teplotě žíhání a vyhodnotit elektrochemické vlastnosti výsledných produktů. Tento prekurzor byl připraven smícháním roztoků $CoSO_4$ a Na_2SnO_3 v molárním poměru 1:1, po promytí a vysušení byl prekurzor žíhán 4 hodiny při různých teplotách (350–800 °C). Fázové změny byly analyzovány metodami TG/DTA, rentgenovou difrakcí a HRTEM mikroskopií. Elektrochemické chování bylo zkoumáno pomocí galvanostatických cyklů v rozsahu 0–2 V proti Lij^+/Li.

TG/DTA analýza odhalila endotermní reakci okolo 300 °C, při níž docházelo k přeměně $CoSn(OH)_6$ na amorfní $CoSnO_3$ (ztráta hmotnosti ~19 %). Nad 350 °C již nedocházelo k dalším ztrátám hmotnosti. XRD analýza prokázala, že mezi 350–500 °C převažuje amorfní fáze $CoSnO_3$. Krystalická fáze SnO_2 se začínala tvořit při 600 °C a spinelová struktura Co_2SnO_4 se objevila při 700 °C. HRTEM analýza potvrdila přítomnost amorfních agregátů při 500 °C a vznik krystalických fází SnO_2 a Co_2SnO_4 při vyšších teplotách. Nejvyšší specifická kapacita v prvním cyklu byla naměřena u vzorku kalcinovaného při 350 °C, ale kvůli vysoké ztrátě kapacity (55–62 %) byla hodnota cyklické stability nejvyšší u vzorku kalcinovaného při 800 °C.

V práci byl také navržen mechanismus fázových přeměn:

$$CoSn(OH)_6 \text{ (krystalický)} \rightarrow CoSnO_3 \text{ (amorfní)} + 3H_2O \quad (1)$$

$$2\ CoSnO_3 \text{ (amorfní)} \rightarrow Co_2SnO_4 \text{ (amorfní)} + SnO_2 \text{ (krystalický)} \quad (2)$$

$$Co_2SnO_4 \text{ (amorfní)} \rightarrow Co_2SnO_4 \text{ (krystalický)} \quad (3)$$

Shang Gao a kol.[23] studovali přípravu amorfního oxidu kobaltnato-číničitého $CoSnO_3$ a jeho využití jako polovodičového senzoru pro detekci těkavé organické látky – triethylaminu (TEA). Materiál byl získán tepelným rozkladem prekurzoru $CoSn(OH)_6$ při teplotě 300 °C. Podvojný hydroxid kobaltnato-číničitý vznikl smícháním $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ a $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ v

molárním poměru 1:1 a srážením pomocí 2-aminoethanolu. Cílem bylo zhodnotit strukturu, morfologii, chemické složení, specifický povrch, pórovitost a plynovou citlivost výsledného amorfního materiálu.

Po kalcinaci při 300 °C byl $CoSnO_3$ zcela amorfní a tvořen nanokrychlemi o velikosti 70 nm. XRD analýza potvrdila úplnou ztrátu krystalinity původního $CoSn(OH)_6$. Termická analýza ukázala 19% ztrátu hmotnosti odpovídající dehydrataci dle reakce:

$$CoSn(OH)_6 \rightarrow CoSnO_3 + 3H_2O$$

BET analýza odhalila, že $CoSnO_3$ připravený při 300 °C měl specifický povrch 225 m^2/g, zatímco krystalický $CoSnO_3$ připravený při 700 °C pouze 8,8 m^2/g. Objem pórů amorfního cíničitanu kobaltnatého byl 10× vyšší než u krystalického vzorku, s dominancí mezopórů (2–50 nm). XPS a EDS techniky potvrdily, že poměr Co:Sn byl blízký 1:1 a prokázaly vysoký podíl defektů kyslíku a adsorbovaného kyslíku v amorfním vzorku. FTIR analýzou byly identifikovány přechody vazeb typu M–OH → M–O, což dokládá vznik sloučeniny $CoSnO_3$.

Hydrotermální syntézu přípravy kobaltového stanátu Co_2SnO_4 za použití NaOH jako mineralizátoru popsal V. K. Premkumar[24] ve své práci „Facile hydrothermal synthesis of cobalt stannate (Co_2SnO_4) nano particles for electrochemical properties“. Pro syntézu byly použity vodné roztoky 0,05 M $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ a 0,025 M $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. pH bylo upraveno na ~10 přidáním 3M NaOH za stálého míchání. Výsledná suspenze byla převedena do teflonového autoklávu a podrobena hydrotermální reakci při 200 °C po dobu 24 hodin. Produkt byl poté promyt, sušen při 100 °C a kalcinován při 900 °C po dobu 8 h na základě předchozích výsledků TG/DTA analýzy.

Termická analýza ukázala na TG/DTA křivkách dva endotermické píky s minimy při 230 °C a 600 °C, které korespondovaly odstranění vody a přechodu amorfní fáze na krystalickou. Krystalická fáze Co_2SnO_4 vznikla při teplotách nad 800 °C. Rentgenovou difrakcí byla zjištěna spinelová kubická fáze s průměrnou velikostí krystalitů 39 nm. Další zkoumání potvrdilo přítomnost pouze prvků Co, Sn a O, tedy vysokou čistotu syntetizovaného produktu. Nanostruktury vykazovaly agregované polyhedrální částice o velikosti přibližně 45 nm. Byla potvrzena polyhedrální morfologie jednotlivých nanočástic.

Další hydrotermální syntézu lze najít ve studii autorů Wang a kol. [13], kde zkoumali vliv přípravy kubických spinelových nanokrystalů Co_2SnO_4 hydrotermální cestou pro tvorbu anodových materiálů lithiových baterií. Krystaly pojmenované HT-Co_2SnO_4 byly syntetizovány za použití $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ a $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Reaktanty byly rozpuštěny v destilované vodě, po slití roztoků dohromady byl za neustálého míchání na magnetické míchačce kapán NaOH o různých koncentracích. Směs byla umístěna do nerezového autoklávu s PTFE vystýlkou a teplota byla udržována v rozmezí 150–240 °C po různě dlouhou dobu. Po ochlazení na pokojovou teplotu byly výsledné sraženiny separovány od roztoku pomocí centrifugy, promyty destilovanou vodou a nechány volně schnout po dobu 12 hodin. Pro srovnání byly připraveny částice s názvem SS-Co_2SnO_4 smícháním práškového Co_3O_4 a SnO_2 v molárním poměru 2:3, kalcinace byla provedena při 1200 °C. Pracovní elektrody byly vyrobeny z aktivních materiálů, acetylenové černě a PTFE v hmotnostním poměru 60:20:20, proběhlo vysoušení teplotě 80 °C po dobu 12 h. Jako protielektroda a referenční elektroda byla použita kovová fólie. Elektrolytem byl 1M $LiPF_6$ ve směsi ethylenkarbonátu (EC), propylenkarbonátu (PC) a dimethylkarbonátu (DMC) v poměru směsi 1:1:1.

Byl zkoumán vliv koncentrace hydroxidu sodného, teploty hydrotermální reakce a doby reakce na strukturu a morfologii výsledných produktů na základě XRD, SEM a TEM technik. Vybíjení i nabíjení článků bylo měřeno pomocí přístroje LAND-CT2001A a byl proveden experiment s potenciostatem CHI 600A pro tvorbu cyklických voltamogramů.

Na záznamech XDR vzorků, které byly v autoklávu 48 hodin při 240 °C, byl vliv koncentrace NaOH pozorován v rozdílném složení. Při absenci hydroxidu sodného proběhla pouze tvorba tetragonálního SnO_2, při zvýšení koncentrace na 1M přibyl kubický CoO. Vzniku čistého spinelu Co_2SnO_4 s dobrou krystalinitou bylo dosaženo použitím 2M NaOH, přičemž další zvyšování koncentrace mělo negativní dopad. Efekt teploty na tvorbu požadovaného produktu byl zkoumán na vzorcích s 2M NaOH a pobytem v autoklávu 48 hodin. XDR analýza při 150 °C identifikovala hexagonální $\beta - Co(OH)_2$ a kubický $CoSn(OH)_6$, teplota 180-200 °C dala vzniknout $CoSnO_3$ a tvorba spinelu byla potvrzena až při 240 °C. Spoluexistence $CoSnO_3$ a Co_2SnO_4 při 220 °C naznačila, že Co_2SnO_4 je buď přímo nukleován z syntetického roztoku, nebo nepřímo transformován z $CoSnO_3$. Vliv doby pobytu v autoklávu vzorků s 2M NaOH při teplotě 240 °C byl jednoznačný, při 1 hodině nebyl pozorován produkt, po 24 hodinách byly nalezeny píky produktu a při 48 hodinách byla pozorována perfektní krystalizace nanokrystalů. Během studia vlivu času při nebyl pozorován žádný $CoSnO_3$. SEM analýzou byly zjištěny jednotné sférické částice o velikosti pod 100 nm, a to u vzorku připraveného hydrotermální

metodou s 2M NaOH a 240 °C a dobou reakce 48 h. Pomocí TEM analýzy byla určena průměrná velikost nanokrystalů, která činila 80 – 120 nm. U vzorku s označením SS – Co_2SnO_4 byla prokázána široká distribuce velikostí částic s nepravidelným tvarem.

Bylo tedy potvrzeno, že čisté nanokrystaly Co_2SnO_4 s dobrou krystalinitou bylo možné získat hydrotermální metodou, a to z roztoků $CoCl_2$ a $SnCl_4$ reakcí s 2 M NaOH při 240 °C po dobu 48 hodin v autoklávu a jeho efektivní využití pro baterie bylo mnohem lepší než u vzorku připraveného reakcí v pevné fázi. [12]

Jako další hydrotermální syntézu lze uvést práci autorů Ali a kol.[15], kde se zaměřili na přípravu nanokrystalů Co_2SnO_4 s využitím jako vysokoúčinného katalyzátoru pro aktivaci peroxymonosíranu (PMS) při oxidační degradaci barviva rhodaminu B (RhB) a pentachlorfenolu (PCP). Nanočástice, byly získány hydrotermální cestou. Bylo použito 4 mmol $CoCl_2$ a 2 mmol $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, které byly rozpuštěny odděleně v 15 ml deionizované vody za nepřetržitého míchání při pokojové teplotě za vzniku dvou průhledných roztoků. Čerstvě připravený $SnCl_4$ byl po kapkách přidáván do $CoCl_2$ za neustálého míchání, stejným způsobem byl přidán 1 M NaOH za vzniku modré sraženiny při pH = 8, roztok byl dále míchán 30 minut. Směs byla převedena do teflonem vyloženého nerezového autoklávu o objemu 45 ml a udržována při teplotě 240 °C po dobu 24 hodin, po ochlazení zařízení na pokojovou teplotu byla získána sraženina, která byla opakovaně promyta deionizovanou vodou a vysušena při teplotě 100 °C po dobu 12 hodin.

Charakterizace proběhla pomocí technik XRD, TEM, EDX, XPS, TGA. Katalytický výkon byl vyhodnocen po aktivaci PMS k odstranění RhB a PCP z vody. Byl zkoumán vliv různých procesních parametrů na efektivitu degradace RhB a byla vyhodnocena katalytická stabilita. Rentgenová difrakční analýza potvrdila spinelovou strukturu Co_2SnO_4 bez vedlejších fází. Metody TEM a EDX ukázaly rovnoměrně rozptýlené částice velikosti 20–50 nm. XPS analýza prokázala přítomnost Co^{2+}/Co^{3+} a Sn^{4+}, a vysoký podíl defektního kyslíku, který zvyšuje povrchovou reaktivitu. Termická analýza – TGA prokázala úbytek hmotnosti 4,5 %. Studie dokázala, že takto připravené nanočástice jsou účinným a stabilním katalyzátorem pro aktivaci PMS k efektivní degradaci barviv ve vodném roztoku. Rychlost degradace byla velmi vysoká a stoupala s rostoucím množstvím katalyzátoru. Experimenty naznačily, že síranové radikály jsou dominantními druhy v degradačním procesu a navrhují prozkoumání sytému Co_2SnO_4/PMS pro rozklad perzistentních organických látek a pro další katalytické transformace.[15]

Porovnání dvou metod přípravy číničitanu kobaltnatého bylo uskutečněno ve studii vypracované autory G. Wang a kol.[25] První metodou byla hydrotermální syntéza a jako druhá byla použita syntéza v pevné fázi. Hlavním záměrem bylo posoudit vliv metody přípravy na strukturu, velikost částic a elektrochemické vlastnosti výsledného materiálu při použití jako anoda v lithium-iontových bateriích.

Tradiční metodou reakcí v pevné fázi byl syntetizován Co_2SnO_4 v práci hlavního autora P.A. Conora[26], přičemž byly vyšetřovány fyzikálně-chemické a elektrochemické vlastnosti. Hlavním cílem bylo porovnat výkonnost SSR-syntetizovaného materiálu s jinými metodami a ověřit jeho potenciál jako aktivního materiálu pro anody v lithium-iontových bateriích.

K syntéze byly použity komerčně dostupné prášky Co_3O_4 a SnO_2 v molárním poměru 2:1. Směs byla intenzivně mleta a následně žíhána při teplotách 900–1100 °C po dobu několika hodin. Produkty byly analyzovány pomocí XRD, SEM a elektrochemických testů.

XRD analýza prokázala tvorbu spinelové fáze Co_2SnO_4 při 1000 °C. Při nižších teplotách byly přítomny zbytky výchozích oxidů (Co_3O_4, SnO_2). Vznik spinelu je dán reakcí mezi SnO_2 a CoO (vzniklým rozkladem Co_3O_4) podle rovnice: $2CoO + SnO_2 \rightarrow Co_2SnO_4$. Vznikly hrubé, mikrokrystalické aglomeráty bez kontrolované velikosti částic. Vzhledem k vysoké teplotě a dlouhé době kalcinace docházelo k výraznému slinování, které negativně ovlivnilo povrchovou aktivitu.

Aguilar-Martínez se svým týmem [17] se věnoval přípravě a stanovení strukturních parametrů sloučeniny Co_2SnO_4 připravené pomocí sol-gel metody. Metoda spočívala v přípravě dvou samostatných roztoků, které byly připraveny rozpuštěním stechiometrického množství $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ a $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve směsi ethanolu a destilované vody v poměru 1:1 za použití plotny s magnetickým míchadlem při teplotě 60 °C do tvorby průhledných roztoků. Tyto dva roztoky byly smíchány s destilovanou vodou v skleněné kádince při teplotě 90 °C s mírným mícháním 24 h, čímž se měla podpořit hydrolýza a polymerizace, nakonec byla baňka zakryta hliníkovou fólií. Po uplynutí stanovené doby míchání bylo přidáno 10 ml etylenglykolu k podpoření tvorby gelu, hliníková fólie byla odstraněna z baňky po 1 hodině, otáčky vypnuty a teplota byla snížena na 60 °C, až do vytvoření gelu. Vzorky získaného gelu byly kalcinovány při teplotě 900 a 1500 °C po dobu 1 hodiny s rychlostí ohřevu a ochlazování 10 °C/min.

Pro charakterizaci byly využity techniky XRD, SEM, EDX, TGA-DSC. Rentgenová difrakční analýza vzorků připravených při 900 °C identifikovala sloučeniny odpovídající Co_3O_4, SnO_2 a Co_2SnO_4 se zastoupením 20,95; 26,82; 53,23 %. Až při 1500 °C docházelo k úplné transformaci na jednofázový Co_2SnO_4, což potvrdilo teplotní náročnost tvorby spinelu touto metodou. SEM a EDX analýzy byly ve shodě s výsledky z XRD. Termická analýza odhalila vícefázovou reakci probíhající následovně:

$Co(NO_3)_2 \rightarrow Co_3O_4$ (vzniká během rozkladu nitrátu) (4)

$Co_3O_4 \rightarrow CoO + O_2$ (dekompozice při vyšší teplotě) (5)

$SnCl_4 \rightarrow SnO_2$ (hydrolýza a oxidace) (6)

$CoO + SnO_2 \rightarrow Co_2SnO_4$ (hlavní krok tvorby spinelu) (7)

Na záznamu z termické analýzy sol-gel syntézy spinelu byl pozorován endotermický proces s hmotnostní ztrátou přibližně 1,46 % s maximem na DTG křivce při 920 °C, který souvisel s in situ tvorbou CoO z Co_3O_4 jako jediné fáze a jeho reakcí s SnO_2 k získání spinelu Co_2SnO_4. [17]

O rok později byla stejnými autory uvedena další práce.[18], která byla zaměřena na nalezení optimálních parametrů pro syntézu jednofázového spinelového typu Co_2SnO_4 pomocí sol-gel techniky. Ta zahrnovala použití $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ a $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, chelatační činidlo etylenglykol, absolutní ethanol a destilovanou vodu. Postup experimentu byl stejný jako v předchozím případě [17], avšak s tím rozdílem, že takto připravené vzorky získaného gelu byly žíhány při teplotách 900 °C, 1300 °C a 1400 °C po dobu 1, 5 a 8 h, s rychlostí ohřevu a ochlazování 10 °C/min. Byly použity stejné metody pro stanovení vlastností spinelu.

XRD analýza vzorků kalcinovaných při 900 °C potvrdila přítomnost sloučenin odpovídající Co_3O_4, SnO_2 a Co_2SnO_4 tedy ještě nekompletní reakce, zvyšující doba výpalu ovlivnila pouze procentuální zastoupení, které se o pár procent posunulo ke spinelu. Vzorky kalcinovány při 1300 °C již obsahovali pouze SnO_2 a Co_2SnO_4 se zastoupením 94,7 – 96,6 % spinelu v závislosti na zvyšující se době výpalu. Úplná přeměna na jednofázový spinel Co_2SnO_4 byla dosažena až při 1400 °C po 5 hodinách. SEM analýza vzorků žíhaných při 900 °C ukázala, že tvar a velikost zrna byly nehomogenní vlivem přítomnosti 3 fází, dále byl pak pozorován růst krystalů pro vyšší dobou výpalu při 1300 °C. K homogennímu a dobře krystalickému produktu byla nutná teplota 1400 °C a doba 5 hodin. Avšak čistě fázový spinel bylo možné získat i při 1300 °C s dobou výpalu 8h.

Studie zaměřená na konstrukci makroporézního Co_2SnO_4 s dutou kostrou jako anody pro lithium-iontové baterie byla vytvořena kolektivem výzkumníků, jehož hlavním autorem byl Wang [20]. Krystalický Co_2SnO_4 byl syntetizován metodou sol-gel doprovázenou separací fází, kdy bezvodý chlorid kobaltnatý $CoCl_2$ a dihydrát chloridu cínatého $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ byly rozpuštěny v absolutním ethanolu s glycerolem obsahujícím polyakrylovou kyselinu (PAA). Tento roztok byl míchán při pokojové teplotě po dobu 30 min, poté byl pomalu za míchání přidán urychlovač želatinace oxid propylenu (PO), což bylo doprovázeno vznikem gelu. Gel byl ponechán stárnout 24 h při 60 °C a byl třikrát ponořen do absolutního ethanolu za stejných podmínek jako stárnutí. Produkt byl sušen při 60 °C po dobu 48 h a kalcinován při 550 °C na vzduchu po dobu 2 h. Řízením množství PAA činidla pro fázovou separaci, byly připraveny tři druhy xerogelů, proto po kalcinaci byly získány 3 druhy produktu.

Pokud se složení během sol-gelového přechodu nacházelo v blízkosti kritického složení, došlo k „zamrznutí“ ko-kontinuální struktury složené ze dvou vzájemně propojených fází v gelu, 1. fáze tvořena smíšeným hydroxidem a fázovým oddělovačem a 2. fáze byla tvořena rozpouštědly. Proto bylo možné za podmínek sušení za atmosférického tlaku získat kontinuální makroporézní xerogelový blok z hydroxidu kobaltu a cínu, který byl následně tepelně zpracován při teplotě 550 °C, složení uprostřed porézní struktury difundovalo ven a nakonec byla získána stabilní dutá kostra. V případě kdy bylo množství separačního činidla příliš malé, nedošlo oddělení fází a pevnost struktury skeletu byla příliš nízká, což vedlo k rozpadu na menší nanočástice. Příliš vysoké množství bylo příčinou rychlé separace fází a skelet s byl tvořen uzavřenými póry.

Charakterizace byla provedena pomocí technik FESEM,TEM, EDS, XRD XPS BET, TG-DSC. XRD analýzou bylo potvrzeno čisté složení produktu. Na TG křivce byli zobrazeny 3 poklesy hmotnosti, první úbytek hmotnosti zaznamenaný do150 °C souvisel s odpařením fyzisorbované vody a zbytků rozpouštědel. Druhé poklesnutí zaznamenané pro teplotní interval 150 – 350 °C odpovídalo rozkladu organických složek, především polyakrylové kyseliny (PAA) a částečné degradaci síťoviny gelu. V této oblasti byl však na DSC křivce zaznamenán širší exotermický efekt, indikující oxidaci fragmentů polymeru. Třetí a poslední úbytek hmotnosti mezi teplotami 350 – 500 °C souvisel s úplnou degradací organického skeletu a počátkem tvorby anorganického oxidu Co_2SnO_4. Zřetelný exotermický pík v oblasti 500 – 550 °C odpovídal právě krystalizaci spinelové fáze.

Výzkum Balasubramaniam Gnana Sundara Raj [27]byl zaměřen na syntézu nanokrychlových částic Co_2SnO_4 pomocí sonochemické metody a hodnocení jejich elektrochemických vlastností v kontextu superkondenzátorů. Cílem bylo získat materiál s vysokou specifickou kapacitou, dlouhou cyklickou životností a dobrou výkonovou hustotou, a zároveň demonstrovat výhody sonochemické syntézy oproti tradičnějším metodám. Syntéza probíhala v alkalickém prostředí za pokojové teploty pomocí ultrazvukového ozařování, čímž došlo k akustické kavitaci, která umožnila rychlou nukleaci a růst nanočástic. Nejprve byly připraveny dva samostatné vodné roztoky s použitím dvojitě destilované vody: 30 ml roztoku 0,06 M $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ a 30 ml roztoku 0,03 M $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Roztoky byly následně smíchány za intenzivního magnetického míchání. Poté bylo po kapkách přidáno 30 ml 0,5 M roztoku NaOH, čímž došlo k vysrážení světle hnědého precipitátu. Směs byla dále podrobena ultrazvukovému ošetření po dobu 30 minut. Vzniklý tmavě hnědý precipitát byl odstředěn, několikrát důkladně promyt dvojitě destilovanou vodou, následně pak acetonem, a sušen při 70 °C po dobu 12 hodin. Vzorek byl kalcinován při 900 °C po dobu 2 hodin, čímž byla získána jednofázová spinelová fáze Co_2SnO_4 ve formě nanokrychlí. Výsledný produkt byl následně charakterizován pomocí XRD, FTIR, FE-SEM, HR-TEM a EIS technik. XRD analýza potvrdila čistou krystalickou spinelovou fázi Co_2SnO_4. HR-TEM ukázal nanokrychle s velikostí okolo 100 nm bez přítomnosti vedlejších fází. FE-SEM snímky odhalily pravidelný tvar krychlí a homogenní distribuci částic. FTIR spektra potvrdila charakteristické kov–kyslíkové vibrace.

Syntéza nanočástic číničitanu kobaltnatého pomocí srážecí metody byla zkoumána autory Armen Shamirian a kol.[28] Cílem této studie bylo srážení za přítomnosti kyseliny olejové jako povrchově aktivního činidla a optimalizovat syntézní podmínky s využitím statistického návrhu Taguchi. Taguchiho metoda je statistická metoda navržená pro optimalizaci experimentálních podmínek tak, aby se minimalizovala variabilitu výsledků a maximalizovala kvalitu produktu, jejím cílem je zjistit nejvýznamnější faktory, které ovlivňují výstup experimentu pomocí minimálního počtu pokusů. Důraz byl kladen na ovlivnění velikosti krystalitů, morfologie a čistoty produktu prostřednictvím tří proměnných parametrů: koncentrace OA, doba kalcinace a teplota kalcinace.

Srážecí syntéza byla provedena rozpuštěním surovin $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ a $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ v destilované vodě, které byly následně smíchány v poměru 2:1. Do směsi byla přidána kyselina olejová v koncentracích 750 nebo 1500 ppm, jako tvarující a stabilizační látka. pH bylo upraveno na hodnotu 10 pomocí 2M NaOH. Vzniklý modrý precipitát byl odstředěn, promyt destilovanou vodou a ethanolem a sušen při 120 °C po dobu 12 h. Kalcinace prekurzoru probíhala ve vzduchu při teplotách 900 °C nebo 1100 °C po dobu 4 nebo 6 hodin.

Rentgenová difrakční analýza potvrdila formaci kubické spinelové fáze Co_2SnO_4. Vzorky kalcinované při 900 °C obsahovaly navíc fáze SnO_2 a Co_3O_4. Vzorek č. 1 (750 ppm OA, 4 h, 900 °C) vykazoval nejmenší velikost krystalitů, a to 41,12 nm. Největší krystality (90,6 nm) byly u vzorku č. 2 (750 ppm, 6 h, 1100 °C). Výsledky prokázaly, že teplota kalcinace měla největší vliv na velikost krystalitů. Analýzou SEM byly zjištěny kulovité nanočástice s průměrem < 100 nm, s homogenní distribucí. Vyšší koncentrace kyseliny olejové významně přispěla ke stabilizaci částic, zamezení agregaci a dosažení homogenní velikosti.

1.6 Charakterizační techniky k popisu vlastností oxidických pigmentů na bázi kobaltu a cínu

1.6.1 Rentgenová difrakční analýza (XDR)

Rentgenová difrakční analýza je významná analytická metoda sloužící ke zkoumání krystalové struktury materiálů. Umožňuje detailní charakterizaci uspořádání atomů v základní buňce, jejich prostorového rozložení a vzdáleností mezi jednotlivými atomovými rovinami. Jedná se o rychlou a nedestruktivní metodu, která nachází uplatnění při analýze široké škály anorganických i organických materiálů – od minerálů, kovů, polovodičů a keramiky, až po polymery, plasty či solární články.[29]

Rentgenové záření má vlnovou délku srovnatelnou s rozměry základní buňky krystalů. Jelikož průměry atomů se pohybují v řádu angströmů, jsou i rozměry jednotkových buněk běžně v rozsahu několika desítek až stovek angströmů. Krystaly o velikosti v mikrometrech pak obsahují miliony těchto jednotkových buněk, které se periodicky opakují ve všech třech prostorových dimenzích. Kvalita difrakčního signálu je přitom silně závislá na míře periodičnosti – jakékoliv porušení ideálního krystalového řádu se odráží ve výsledném difraktogramu. Rentgenové záření interaguje s elektronovým obalem atomu, přičemž dochází k rozptylu záření. Rozptýlená vlna má stejnou vlnovou délku jako dopadající záření, přičemž její amplituda je úměrná počtu elektronů v atomu. Z tohoto důvodu jsou lehké prvky (s nízkým atomovým číslem) méně efektivními rozptylovači než prvky těžké. [30]

Princip rentgenové práškové difrakce je založen na interferenci rentgenového záření s rovinami krystalové mřížky. Tato metoda je tedy vhodná výhradně pro materiály s pravidelnou krystalovou strukturou. Pro vznik interference musí být splněna tzv. Braggova rovnice, která vyjadřuje vztah mezi strukturou krystalu a parametry záření:

$$\mathbf{2} \,.\, \boldsymbol{d} \,.\, \boldsymbol{sin\theta} = \boldsymbol{n} \,.\, \boldsymbol{\lambda} \qquad (7)$$

kde vlnovou délku rentgenového záření označuje λ, θ označuje Braggův reflexní úhel, který mezi sebou svírá rovina vzorku a zdroj RTG, n je dráhový posun záření neboli řád difrakce a d které je vzdálenost krystalových rovin [31]. Difraktogram je grafický záznam závislosti intenzity odraženého záření na reflexním úhlů.

1.6.2 Měření velikosti částic[1]

Anorganické pigmenty jsou ve velké míře vyráběny ve formě prášku. Ideální práškový materiál je tvořen pouze částicemi stejné velikosti, zatímco reálný systém je tvořen částicemi s daným rozpětím velikostí. V tomto kontextu se využívá pojem distribuce velikosti částic. Tento parametr je považován za velmi důležité kritérium práškových pigmentů, jelikož granulometrie má zásadní vliv na optické vlastnosti pigmentů. Výsledná kryvost a barevnost jsou výrazně ovlivněny rozptylem světla na částicích. Dalším důležitým parametrem popisu částic je jejich tvar. Velikost a tvar částic práškového materiálu mohou být hodnoceny mikroskopickým měřením. Studium velikosti částic pomocí světelné mikroskopie poskytuje podrobné vlastnosti jednotlivých částic, jako je povrch nebo přítomnost shluků. Shluky částic mohou být vytvořeny při úpravách práškového materiálu, jako jsou mletí, srážení, sušení či výpal. Agregáty neboli srostlice, mohou vzniknout především při termických technologických postupech. Pokud jsou slabými elektrostatickými nebo magnetickými silami navzájem spojeny agregáty nebo shluky primárních částic, mluvíme o aglomerátech neboli slepencích. Agregáty a aglomeráty, jsou považovány za nežádoucí. V průběhu dalšího technologického procesu mohou být aglomeráty částic rozdruženy, zatímco v případě agregátů je to velmi obtížné.

Optimální velikost částic pro většinu aplikací je stanovena v intervalu 0,1 až 10 μm. Při měření pigmentů s optimálními velikostmi částic jsou především uplatňovány metody sedimentační, mikroskopické a metody založené na ohybu a rozptylu světla. Sítová analýza a propustností metody jsou mezi dalšími používanými metodami. Vhodnost použití jednotlivých metod měření je primárně rozhodována požadovanou velikostí částic, rychlostí, ale také nákladností či složitostí měřícího zařízení.

Laserová metoda byla využita na zjištění velikosti částic, která je založena na ohybu a rozptylu monochromatického světla na částicích pohybujících se volně v kapalině. Předpokládá se interakce záření s kulovou částicí při měření pomocí laseru, přičemž se uplatňují následující 2 děje: částečná absorpce a částečný rozptyl světla. Tyto děje jsou způsobovány interakcí primárního záření s částicí, rozhodující je vlnová délka dopadajícího záření a průměr částice. Mieho rozptyl se uplatňuje v případě srovnatelného průměru částice s vlnovou délkou dopadajícího záření. Pokud je průměr částic větší než vlnová délka primárního záření, dochází k Fraunhoferovu ohybu.

Při použití zředěné suspenze v čerpací cele mohou být s vysokou přesností určeny i částice vzdálené od hlavní distribuce, které jsou přítomné pouze v malých množstvích. To umožňuje několikrát zachytit částice, což má za následek dobrou reprodukovatelnost výsledku měření. Tyto přístroje vyžadují komplexní index lomu pro všechny vlnové délky světla, které používají. Většina typů přístrojů používá pouze jednu vlnovou délku, avšak existují i přístroje, které využívají až čtyři různé vlnové délky. Pro materiály, které mají být měřeny, by měli být indexy lomu známy s dostatečnou jistotou. Ultrazvuk je využíván k lepšímu rozptýlení vzhledem k přítomnosti shluků ve zkoumaných pigmentech.

Formou distribuční křivky mohou být prezentovány výsledky měření distribuce velikosti částic, dále mohou být odečteny charakteristické hodnoty d10, d50, d90 (velikost částic pro 10, 50 a 90% naměřeného množství v μm). Kromě výše uvedených možností prezentace distribuce velikosti částic, mohou být výsledky také zobrazeny pomocí histogramu, který umožňuje jasné hodnocení četnosti jednotlivých velikostních frakcí.

1.6.3 Měření barevnosti[1]

Základy popisu barvy vycházejí z faktu, že všechny barevné podněty lze simulovat aditivním mícháním pouze tří vybraných barevných podnětů (trichromatický princip). Barevný podnět však lze vytvořit i mícháním spektrálních barev, a má tedy spektrální rozložení, které se u neosvětlených, vnímaných barev nazývá spektrální odrazivost. Po definování tří referenčních podnětů umožňuje trichromatický princip vytvoření trojrozměrného barevného prostoru, ve kterém lze barevné souřadnice (tristimulové hodnoty) interpretovat jako složky vektoru. Tři CIE tristimulové hodnoty (X, Y a Z) závisí na spektrální odrazivosti a spektru osvětlovacího zdroje následovně:

$$X = \int_{380}^{700} x(\lambda)\, \rho(\lambda)\, S(\lambda)\, d\lambda \tag{8}$$

$$Y = \int_{380}^{700} y(\lambda)\rho(\lambda)S(\lambda)\, d\lambda \tag{9}$$

$$Z = \int_{380}^{700} z(\lambda)\rho(\lambda)S(\lambda)\, d\lambda \tag{10}$$

kde x(λ), y(λ), a z(λ) jsou CIE tristimulové hodnoty spektrálních barev a nazývají se CIE spektrální tristimulové hodnoty. CIE chromatické souřadnice (x, y a z) jsou dány vztahy:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \tag{11}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \tag{12}$$

$$z = 1 - x - y \tag{13}$$

Jsou reprezentovány jako souřadnice v barevné rovině. Chromatické souřadnice x a y se používají k určení sytosti a odstínu jakékoli barvy v CIE chromatickém diagramu. CIE spektrální tristimulová hodnota y(λ) odpovídá křivce citlivosti lidského oka na světlost. Proto je kromě x a y specifikována třetí barevná proměnná, a to CIE tristimulová hodnota Y, která je mírou světlosti.

Tento systém umožňuje přesné měření barvy v celosvětovém měřítku. Pro testování pigmentů to však nestačí, protože obvykle je třeba určit a vyhodnotit malé barevné rozdíly (např. mezi testovacím a referenčním pigmentem). Pomocí CIE systému je sice možné říci, která spektrální rozložení jsou vizuálně identická, ale to není vhodné pro určení barevných rozdílů. Pro stanovení barevných rozdílů musí být použit "absolutní barevný prostor". Zde jsou barvy uspořádány trojrozměrně tak, že vzdálenost mezi dvěma barvami v jakémkoli směru v prostoru odpovídá vnímanému rozdílu. Takový typ barevného prostoru může být založen na barevných kvalitách světlosti, odstínu a sytosti. Existuje několik takových systémů. Nejrozšířenějším barevným systémem je pravděpodobně systém Munsell, který je k dispozici ve formě atlasu.

Pro kvantitativní určení barevných rozdílů je nutné stanovit transformační vztahy mezi CIE systémem a fyziologicky ekvidistantním barevným systémem. Barevné rozdíly lze poté vypočítat v tomto druhém systému. Bylo vyvinuto mnoho systémů pro určení barevných rozdílů, především pro potřeby průmyslového testování barev. Systém Adams–Nickerson (AN), známý již mnoho desetiletí a odvozený od systému Munsell, byl DIN (Německým institutem pro standardizaci) a později celosvětově CIE doporučen pro testování pigmentů. Tři souřadnice jsou označeny a* (osa červená – zelená), b* (osa žlutá–modrá) a L* (osa světlosti). Pro výpočet souřadnic CIELAB jsou nejprve hodnoty X, Y a Z převedeny na funkce X*, Y* a Z* pro hodnoty větší než 0.008856 pomocí vztahu:

Pro menší hodnoty se rovnice stávají:

$$X^* = \sqrt[3]{\frac{X}{X_n}}; \quad Y^* = \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}}; \quad Z^* = \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \tag{14-16}$$

pro hodnoty větší než 0.008856. Pro menší hodnoty se rovnice stávají:

$$X^* = \left(7.787\frac{X}{X_n}\right) + 0.138; \quad Y^* = \left(7.787\frac{Y}{Y_n}\right) + 0.138; \quad Z^* = \left(7.787\frac{Z}{Z_n}\right) + 0.138 \tag{17-19}$$

Hodnoty a*, b* a L* jsou získány z hodnot X*, Y* a Z*:

$$a^* = 500(X^* - Y^*); \quad b^* = 200(Y^* - Z^*); \quad L^* = 116Y^* - 16 \tag{20-23}$$

Složky barevného rozdílu jsou získány jako rozdíly mezi testovacím vzorkem (T) a referenčním pigmentem R:

$$\Delta a^* = a_T^* - a_R^*; \quad \Delta b^* = b_T^* - b_R^*; \quad \Delta L^* = L_T^* - L_R^* \tag{24-26}$$

Barevný rozdíl je nakonec vypočítán jako geometrická vzdálenost mezi dvěma pozicemi v barevném prostoru CIELAB:

$$\Delta E_{CIE}^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \tag{27}$$

Důležitou výhodou systému CIELAB je, že výsledný barevný rozdíl lze rozdělit na složky příspěvků, konkrétně světlost, sytost a odstín, což odpovídá uspořádání barevného prostoru.

Rozdíl světlosti:

$$\Delta L^* = L_T^* - L_R^* \tag{28}$$

Rozdíl chromaticity (rozdíl sytosti):

$$\Delta S = \sqrt{(a_T^*)^2 + (b_T^*)^2} - \sqrt{(a_R^*)^2 + (b_R^*)^2} \tag{29}$$

Rozdíl odstínu:

$$\Delta H_{CIE}^{\circ} = \sqrt{\Delta E_{ab}^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C_{ab}^{*2}} \tag{30}$$

1.6.4 Termická analýza

Termická analýza představuje důležitý nástroj pro charakterizaci fyzikálně-chemických vlastností materiálů, zejména pokud jde o jejich chování při zvýšené teplotě. V oblasti anorganických pigmentů, které se využívají například v keramickém průmyslu, při výrobě nátěrových hmot nebo plastů, hraje znalost jejich tepelné stability a fázových přechodů zásadní roli. Mezi nejvýznamnější metody používané pro tyto účely patří termogravimetrická analýza (TGA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Tyto techniky se často aplikují společně, čímž poskytují komplexní informace o změnách hmotnosti i o energetických procesech probíhajících ve vzorku při řízeném tepelném zatížení.

TGA měří změnu hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě nebo čase při řízeném zahřívání v definovaném prostředí (např. v atmosféře vzduchu, dusíku či argonu). U pigmentových materiálů se TGA využívá především ke:

- stanovení tepelné stability, což je klíčové pro jejich zpracování i koncové použití,
- detekci přítomnosti těkavých nebo organických složek, jako jsou pojiva, stabilizátory nebo zbytky z prekursorů,
- určení degradačních mechanismů nebo stupeň oxidace a redukce, což je důležité pro anorganické pigmenty obsahující přechodné kovy.

U některých pigmentů, jako jsou například kobaltové nebo železité pigmenty, může dojít při vyšších teplotách k přeměně fází či změně oxidačního stavu kovového kationtu, což má zásadní vliv na výsledné optické vlastnosti materiálu.

DSC umožňuje sledovat tepelné události, které nejsou přímo doprovázeny změnou hmotnosti, ale jsou spojeny se změnou tepelného toku – jako jsou fázové přechody, tání, krystalizace, skelné přechody, či exotermní nebo endotermní chemické reakce. V kontextu pigmentů lze touto metodou identifikovat fázové změny a přechody mezi polymorfy, což je zásadní pro kontrolu barvy, stálosti a reaktivity pigmentu. Detekovat exotermní procesy spojené s oxidací nebo jinými reakcemi povrchových nebo zbytkových složek. Kvantifikovat entalpie přechodů, což napomáhá při porovnávání různých syntetických postupů nebo při sledování opakovatelnosti přípravy materiálu.

Spojení obou metod přináší komplexní pohled na tepelnou historii a stabilitu pigmentového materiálu. Zatímco TGA odhaluje změny hmotnosti související např. s odpařením zbytkových rozpouštědel nebo dekompozicí komponent, DSC umožňuje zaznamenat tepelné přechody, které s hmotnostní změnou přímo nesouvisejí – jako je přechod mezi fázemi různého krystalového uspořádání. Tato synergie je mimořádně užitečná při vývoji pigmentů, kde je důležitá kontrola barevné stálosti při vysokých teplotách, ale také schopnost reprodukovat specifické fáze, které ovlivňují odstín, sytost i chemickou odolnost výsledného materiálu.

Termická analýza je nedílnou součástí vývoje a optimalizace pigmentů, zvláště těch anorganických typu spinelů nebo sloučenin s obsahem přechodných kovů (např. Co, Fe, Mn, Ni, Sn), u nichž hrají krystalová struktura a oxidační stav klíčovou roli.[32, 33]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a tlakové láhve

Hexahydrát dusičnanu kobaltnatého	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	98%	Sigma-Aldrich
Hexahydrát chloridu kobaltnatého	$CoCl_2.6H_2O$	97%	Merck
Oxid kobaltnatý	CoO	70%	
Hydroxid kobaltnatý	$Co(OH)_2$	77%	Shepherd
Uhličitan kobaltnatý	$CoCO_3$	p.a.	Shepherd
Trihydrát číničitanu sodného	Na_2SnO_3	95%	Sigma-Aldrich
Trihydrát číničitanu draselného	K_2SnO_3	95%	Alfa Sesar
Pentahydrát chloridu číničitého	$SnCl_4.5H_2O$	98%	Sigma-Aldrich
Oxid číničitý	SnO_2	p.a.	Alfa Sesar
Hexahydrát dusičnanu hořečnatého	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	p.a.	Lach:Ner
Hexahydrát chloridu hořečnatého	$MgCl_2.6H_2O$	p.a.	Lach:Ner
Hydroxid hořečnatý	$Mg(OH)_2$		Fisher Scientific
Uhličitan hořečnatý	$MgCO_3$	p.a.	Shepherd
Uhličitan sodný	Na_2CO_3		Lachema
Denaturovaný ethanol	C_2H_6O		
Absolutní ethanol	C_2H_6O	96,80%	
Ethylen glykol	$C_2H_6O_2$		
Tlakové láhve a plyny			
Kyslík	O_2		Linde gas

2.2 Použitá zařízení

Rentgenový difraktometr MiniFlex 600	Rigaku, Japonsko
Laserový granulometr Mastersizer 3000	Malvern Panalytical, VB
Spektrofotometr (VIS) UltraScan VIS	Hunter Lab, USA
Planetový mlýn Pulverisette 5	Fritsch, SRN
Vibrační mlýn	BRIO Hranice, ČR
Odporová pec 1013L	Classic CZ, ČR
Sušárna UNB 400	Memmert GmbH, SRN
Váhy EG 420	KERN & Sohn, SRN
Magnetická míchačka MR Hei-Tech	Heidolph, SRN
Centrifuga	
Obvyklé laboratorní vybavení	

2.3 Příprava pigmentů

2.3.1 Příprava vzorků na hledání struktury

Pro první skupinu vzorků byl dle uvedeného vzorce $CoO.nSnO_2$ v historickém receptáři zvyšován poměr cínu ku kobaltu v poměrech. Byli vytvořeny vzorky o poměrech 1:1, 2:1 a 3:1. Pro tuto metodu byl zvolen název stanátová. Receptář samotný uváděl poměr 2:1. [9]V receptářích byly uváděny 3 hlavní metody přípravy. První použitou metodou dle [10] bylo vysrážení roztoku číničitanu sodného pomocí roztoku dusičnanu kobaltnatého. Receptář obsahoval i druhou metodu přípravy založenou na smíchání roztoku číničitanu draselného a roztoku kobaltu, byl použit dusičnan kobaltnatý vzhledem k jeho opakovaném výskytu v historické literatuře. [10, 11, 13] Třetí metoda uvedena v [13]využila chloridu kobaltnatého na vysrážení číničitanu draselného.

Množství použitých surovin bylo počítáno na 3 g produktu CoSnO3. Množství redestilované vody pro rozpuštění surovin bylo zvoleno tak, aby vznikl roztok o koncentraci 0,1M.

Pro první metodu bylo naváženo 3,74 g, 7,84 g a 11,22 g (1:1, 2:1, 3:1) trihydrátu číničitanu sodného a 3,95g hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého pro každý poměr. Tyto navážky byly rozpuštěny v odpovídajícím množství redestilované vody a smíchány. U druhé metody bylo použito 4,19 g, 8,38 g a 12,57 g trihydrátu číničitanu draselného a 3,95 g hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého, po úplném rozpuštění látek v rozpouštědle byly takto připravené roztoky slity dohromady. Třetí metoda byla připravena pomocí roztoků s 4,19 g, 8,38 g a 12,57 g trihydrátu číničitanu draselného, které byly následně sráženy roztokem hexahydrátu chloridu kobaltnatého, jehož navážka byla 3,26g

Takto připravené roztoky byly týden ponechány sedimentovat. U roztoků s poměrem 1:1 bylo indikováno pomocí pH papírku pH okolo 8, při vyšším poměru až 12. Vhledem k velmi špatné filtrovatelnosti nebylo využito podtlakové filtrace pomocí büchnerovy nálevky, odsávací baňky a vývěvy. Tento problém byl vyřešen pomocí centrifugy, do které byl postupně každý roztok se sraženinou umístěn v pěti 50 ml nádobkách. V centrifuze při 6000 ot/min po dobu 20 minut došlo díky odstředivým silám k nahromadění sraženiny na dnu nádobek, zbylý roztok byl odstraněn a nahrazen redestilovanou vodou, ve které byla sraženina promíchána. Proces byl opakován 3-5x v závislosti na poměru cínu do neutrálního pH kapaliny po odstředění.

Promyté vzorky byly umístěny do sušárny, kde zůstali přes noc/po dobu 12 hodin při teplotě 80 °C. Vysušené vzorky byly rozmělněny v achátové misce s tloučkem, převedeny do korundových kelímku a kalcinovány. Kalcinace při 800 °C byla provedena v muflové peci, která byla vyhřívaná rychlostí 10 °C/min, po dobu 1 hodiny. Po vychladnutí byly vzorky rozmělněny v achátové misce a připraveny na XRD. Změřené vzorky pomocí XRD byly opět převedeny do korundových kelímků a teplota kalcinace byla zvýšena o 100°C, takto byly vzorky kalcinovány až po teplotu 1300 °C.

2.3.2 Příprava vzorků na zkoumání vlivu doby zrání

Po analýze prvních vzorků pomocí XRD nebyl zjištěn $CoSnO_3$, nýbrž byl nalezen Co_2SnO_4 a SnO2, proto byl poměr Sn:Co změněn na 1:2 a pro porovnání byly vytvořeny nové vzorky 1:1. Každý vzorek byl vytvořen dvakrát, jeden byl ponechán 1 hodinu zrát a druhý 24 hodin. Poté následovala filtrace. Pro tuto skupinu vzorků byly použity dvě metody přípravy zmiňovány u předchozí skupiny: roztok trihydrátu číničitanu draselného byl srážen hexahydrátem chloridu kobaltnatého i hexahydrátem dusičnanu kobaltnatého. Srážení trihydrátu číničitanu sodného bylo pro naše účely nevhodné a proto bylo nahrazeno novou metodou. V Pigments, paint and painting [11]byla nalezena metoda, ve které byl smíchán roztok cínu a kobaltu o stejném aniontu, takto vytvořený roztok byl srážen sodou. V této diplomové práci bylo využito chloridu číničitého a chloridu kobaltnatého a tato metoda nesla pracovní název chloridová. Srážené sodou bylo provedeno i u vzorků připravené předchozími metody, množství sody použité záviselo na množství aniontů dané metody + 20 % nadbytek. Soda byla rozpuštěná v redestilované vodě, tak aby měla koncentraci 0,1M.

Vzorky 1:2 byly tvořeny následovně. Pro první metodu bylo naváženo 2,98 g trihydrátu číničitanu draselného, 5,81g hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého a 4 g sody. Druhá metoda zahrnovala opět 2,98 g trihydrátu číničitanu draselného a 4,75 g hexahydrátu chloridu kobaltnatého a 4 g sody. Chloridový způsob přípravy zahrnoval pro 1:1 složení 4,75 g trihydrátu chloridu číničitaného, 3,16 g hexahydrátu chloridu kobaltnatého a 8 g sody. Opět nešlo využít podtlakové filtrace, ovšem u takto sražených vzorků se sraženina nerozpouštěla při pokusu o promytí. Byl využit dvojitý skládaný filtr. Promyté vzorky byly umístěny do sušárny, kde zůstali po dobu 12 hodin při teplotě 80 °C. Vysušené vzorky byly rozmělněny v achátové misce s tloučkem, převedeny do korundových kelímku a kalcinovány. Kalcinace při 900 °C byla provedena v muflové peci, která byla vyhřívaná rychlostí 10 °C/min, po dobu 1 hodiny.

Po vychladnutí byly vzorky rozmělněny v achátové misce a připraveny na XRD. Změřené vzorky pomocí XRD byly opět převedeny do korundových kelímků a teplota kalcinace byla zvýšena o 100°C, takto byly vzorky kalcinovány až po teplotu 1100 °C. Všechny vzorky připravené srážením v této diplomové práci následně vypalované po dobu 1 hodiny.

2.3.3 Příprava vzorků na zkoumání vlivu obsahu hořčíku

Na vyžádání standardů z Národní galerie byla zjištěna skutečnost, že pigmenty obsahují i sloučeniny hořčíku, konkrétně Mg_2SnO_4. Proto byly stanátovou a chloridovou metodou připraveny obě varianty ciničitanu kobaltnatého, tak že polovina kobaltu byla nahrazena hořčíkem. Byly připraveny vzorky i tohoto složení $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ a $CoMgSnO_4$. Smíchané roztoky byly ponechány hodinu sedimentovat a následně byli přefiltrované a promyté. Vložené do sušárny přes noc při teplotě 80 °C. Kalcinace proběhla při teplotě 1000 - 1100 °C.

2.3.4 Příprava vzorků pomocí klasické keramické metody

Příprava $CoSnO_3$,Co_2SnO_4,$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ a $CoMgSnO_4$ dle klasické keramické metody byla uskutečněna pomocí mísení složek cínu ve formě oxidů či hydroxidu spolu s kobaltovou složkou ve formě oxidu, hydroxidu a uhličitanu. V případě vzorků s hořčíkem bylo využito hydroxidu hořečnatého. Heterogenní suroviny v achátové misce s tloučkem byly homogenizovány do bodu, kdy byla celá směs jednotná. V případě keramické metody byla zvolena teplota kalcinace 1200 - 1300 °C po dobu 3 hodin.

2.3.5 Příprava vzorků sol-gel metodou

Postup přípravy citrátovou metodou byl použit dle práce uvedené Luxové a kol. Pro tuto metodu byly použit trihydrát chloridu číničitaného, hexahydrát chloridu kobaltnatého, kyselina citronová a metanol. Stechiometrická množství látek byly rozpuštěny v metanolu a byla přidána kyselina citronová, kyselina citronová byla použita v dvojnásobném nadbytku. Stejně byly připraveny i vzorky s hořčíkem s přidáním chloridu hořečnatého. Při syntéze byly připravovány vzorky $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ a $CoMgSnO_4$.

Míchání bylo uskutečněno při 300 ot/ minut po dobu 5 hodin, do té doby kdy byl metanol odpařen a vzniklý viskózní roztok byl dán do sušárny na dosušení po dobu 48 hodin. Pevný produkt byl z kádinky odstraněn rozmělněn v achátové misce s tloučkem a připraven pro další kalcinace. Stejné varianty pigmentů byly připraveny tak, že polovina kobaltu byla nahrazená hořčíkem.

Všechny vzorky připravených pigmentů byly podrobeny operací mletí s cílem snížit střední velikost částic d_{50} mezi 1-2 μm, tj. velikost částic která je doporučována pro aplikace do nátěrových pojivových systémů. Mletí bylo uskutečněno na planetovém odstředivém mlýnku Pulverissete. Mletí pigmentových prášků bylo uskutečněno v prostředí ethanolu za otáček 250 $ot.min^{-1}$ po dobu 10 min. Mlecí nádoba byla achátová o velikosti 80 ml, mlecí tělíska ze ZrO_2 a jejich průměr se pohyboval v intervalu 2 - 2,5 mm. Hmotnostní poměr meliva ku tělískům byl 1:40.

2.4 Charakterizace pigmentů

2.4.1 Rentgenová difrakční analýza (XDR)

NK určení fázového složení pigmentu byla zvolena metoda rentgenové difrakční analýzy. Vzorek pigmentu byl umístěn mezi dvě skleněné destičky a vložen do přístroje MiniFlex 600. Bylo využito rentgenového záření z měděné trubice (CuKα) a detekce probíhala pomocí detektoru D/teX Ultra. Měření se provádělo v úhlovém rozsahu od 10° do 80° s krokem 0.02°a rychlostí 10° za minutu. Naměřená data poté byla porovnávána s databází ICCD-PDF2 a dle ní vyhodnocena.

2.4.2 Měření velikosti částic

Za účelem změření velikosti částic byl použit přístroj Mastersizer 3000, jenž odpovídá analytickým požadavkům a poskytuje tak přesná a spolehlivá naměřená data. Toto měření bylo založené na technice difrakce laserového paprsku na dílčích částicích daného vzorku. Na základě jeho intenzity se poté uplatňuje analýza dat a jejich vyhodnocení. Pro vlastní měření byl připraven roztok pyrofosforečnanu sodného s danou koncentrací 3 g/l a funkcí dispergačního činidla. Do něj se následně přidal analyzovaný práškový materiál. Celá směs se

nechala homogenizovat v ultrazvukovém zařízení po dobu 2 minut za občasného míchání, které mělo zabránit úplné dispergaci.

2.4.3 Dispergace pigmentů do organického pojivového systému

Jednou ze základních technik pro posouzení barevnosti a krycí schopnosti pigmentů je stahovací zkouška, která spočívá v používání jednoduchých nástrojů k dosažení informací o barevnosti pigmentů. Umožňuje totiž zkoumat organická barviva a pigmenty a zároveň jejich identifikaci. Stahovací zkouška byla provedena na směsných oxidických pigmentech připravených s využitím keramické metody a srážením se sodou. Na vahách bylo přibližně naváženo 0.8 g pigmentu, toto množství bylo převedeno do achátové třecí misky a rozetřeno. Poté bylo přidáno cca 0,8 g akrylátového laku, sloužícího jako pojivo, za účelem vzniku viskózní suspenze. Pomocí tloučku došlo ke spojení a vytvoření homogenní husté pasty. Pasta se přenesla ocelovou špachtlí na určitou část bílého lesklého papíru. K tvorbě hladké rovné vrstvy nátěrového filmu na většině délky papíru sloužil tzv. Birdův aplikátor. Tento postup byl aplikován i u zbylých pigmentů. Jednotlivé nátěry byly ponechány ke schnutí a připraveny tak k jejich následnému proměření barevnosti.

2.4.4 Měření barevnosti

Barevnost byla změřena jak u prášků tak i u nátěrech zhotovených z připravených pigmentů a pojivového systému na spektrofotometru UltraScan VIS. Ještě před samotným měřením musel být přístroj zkalibrován pro ověření jeho správného měření. Ke kalibraci se využívá černé světelné pasti a bílé kachle dodávané výrobcem. Přístroj měřil za použití standardizovaného denního světla typu D65. Při analýze odraženého světla byly využity referenční hodnoty 2° normálního a 10°doplňkového pozorovatele. Spektrální odrazivost byla zaznamenávána v rozsahu 400-700 nm s intervalem 10 nm. Samotné měření probíhalo tak, že vzorky nátěrů byly přikládány k měřící štěrbině.

3 VÝSLEDKY A DIZKUZE

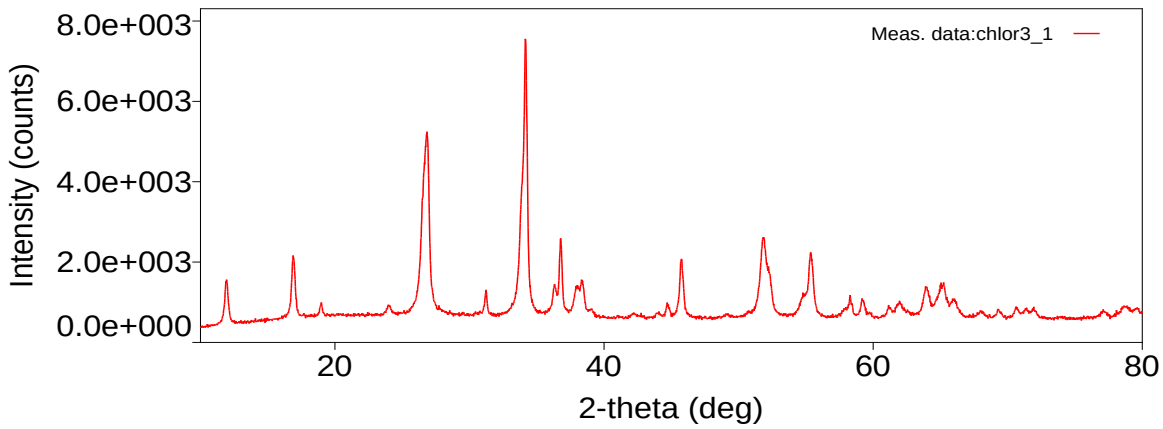
3.1 Fázové složení

3.1.1 Vzorky na hledání struktury

Coelinovu modř lze zařadit mezi historické pigmenty obsahující kobalt. Chemický vzorec a struktura Coelinové modře je nejasná, protože historické receptáře neuvádějí přesný vzorec tohoto pigmentu. Zmiňují pouze slovné spojení „stannate of cobalt“. Pouze jediný historický receptář uvádí chemický vzorec této modré, a to je $CoSnO_3$, resp. přesnější vzorec podle autora $3(SnO_2 \cdot CoO) + SnO_2$ [9]. Rifault také uvádí, že Coelinová modř je kombinace oxidů kobaltu a cínu a na daný vzorec je požadováno 75 částí kyselina cíničité a 37,5 částí oxidu kobaltu, což odpovídá poměru 2:1. Proto v této části diplomové práce byly vzorky připravovány tak, aby odpovídající složení bylo $CoSnO_3$. Dle doporučení receptáře byl zvyšován poměr cíničité složky od 1 do 3. Fázové složení vzorků připravených v této fázi výzkumu je uvedeno v tabulce 1 a 2. Pro výchozí sloučeniny chlorid kobaltnatý (tabulka 1) a dusičnan kobaltnatý (tabulka 2). Rentgenovou difrakční analýzou bylo u všech meziproduktů zjištěno složení $CoSn(OH)_6$. Z obou tabulek je patrné, že pro molární poměr 1:1 u obou výchozích kobaltnatých surovin při teplotě 800 °C bylo identifikováno složení kasseteritu (SnO_2 – tetragonální soustava) a kobaltnato-kobaltitého spinelu (Co_3O_4 – kubická soustava). Zvýšením teploty na 900 °C se začal u obou surovin objevovat produkt Co_2SnO_4, který krystaluje v kubické soustavě. Víceméně v případě chloridové suroviny se vyskytoval oxid kobaltnato-kobaltitý. Fázové složení v případě molárního poměru 1:1 od teploty 1000 °C se neměnilo a vždy bylo nalezeno dvoufázové složení, tzn. SnO_2 a Co_2SnO_4. U vzorků, kde byla zvyšována cíničitá složka na poměr 2:1 a 3:1, bylo nalezeno vždy více fázové složení. Navíc v případě vyšších poměrů byly nalezeny i neznámé píky, které se databází ICCD-PDF2 nepodařilo identifikovat. Složení je uvedeno v tabulce 1 a tabulce 2.

Tabulka 1: Fázové složení vzorků připravených z číničitanu draselného a chloridu kobaltnatého

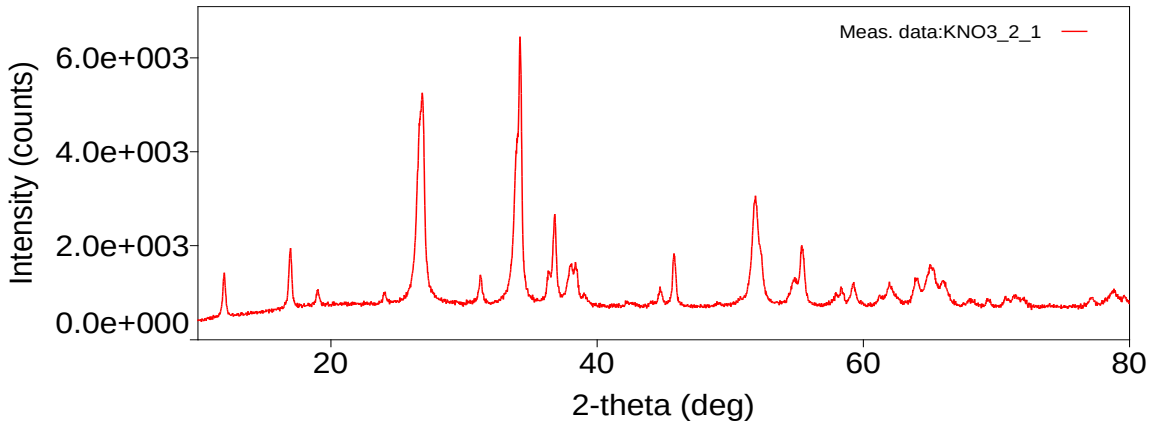
Poměr/teplota výpalu	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C
1:1	SnO_2, Co_3O_4	SnO_2, Co_2SnO_4 $Co_{2.77}O_4$	SnO_2 Co_2SnO_4	SnO_2 Co_2SnO_4	SnO_2 Co_2SnO_4	SnO_2 Co_2SnO_4
2:1	SnO_2, Co_3O_4	SnO_2 Co_2SnO_4 Co_3O_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2, Co_2SnO_4 Co_3O_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2, Co_2SnO_4 Co_3O_4	SnO_2, Co_2SnO_4 Co_3O_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2 Co_2SnO_4
3:1	SnO_2 Co_3O_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2 Co_2SnO_4 Co_3O_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2 Co_2SnO_4 Co_3O_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2, Co_2SnO_4 Co_3O_4, $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2 Co_2SnO_4 CoO $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2 Co_2SnO_4



Obrázek 3: XDR záznam vzorku 3:1 připraveného z chloridu kobaltnatého kalcinovaný při teplotě 800 °C

Tabulka 2: Fázové složení vzorků připravených z číničitanu draselného a dusičnanu kobaltnatého

Poměr/teplota výpalu	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C
1:1	SnO_2, Co_3O_4	SnO_2, Co_2SnO_4	SnO_2 Co_2SnO_4	SnO_2 Co_2SnO_4	SnO_2 Co_2SnO_4	SnO_2 Co_2SnO_4
2:1	SnO_2, Co_3O_4	SnO_2 Co_2SnO_4 Co_3O_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2 Co_2SnO_4 Co_3O_4	SnO_2 Co_2SnO_4 Co_3O_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2, Co_2SnO_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2, Co_2SnO_4 $K_2(Sn(OH)_6)$
3:1	SnO_2 Co_3O_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2, Co_3O_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2 Co_2SnO_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2 Co_2SnO_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2 Co_2SnO_4 $K_2(Sn(OH)_6)$	SnO_2, Co_2SnO_4 $K_2(Sn(OH)_6)$



Obrázek 4: XDR záznam vzorku 2:1 připraveného z dusičnanu kobaltnatého kalcinovaný při teplotě 800 °C

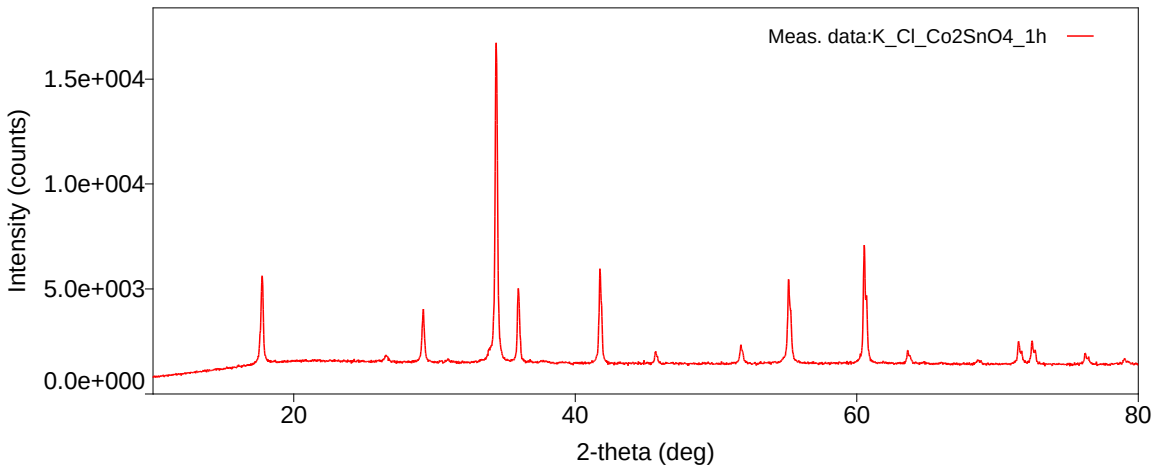
Jelikož veškeré vzorky s molárním poměrem 1:1, které byly těmito metody připraveny, od 1000 °C vykazovaly dvoufázové složení, tzn. SnO_2 a Co_2SnO_4. Nabízí se tedy myšlenka, že vzorec $CoSnO_3$ je správný, ale výsledné složení by mělo být psáno Co_2SnO_4 + SnO_2. Tuto hypotézu lze podpořit literaturou, kde autoři také potvrdili existenci Co_2SnO_4 a SnO_2.[34, 35]Proto v další fázi byly připraveny pigmenty, které odpovídaly složení jiné variantě číničitanu kobaltnatého, tedy spinelu, který se v předchozích vzorcích vyskytoval a to Co_2SnO_4.

3.1.2 Zkoumání doby zrání

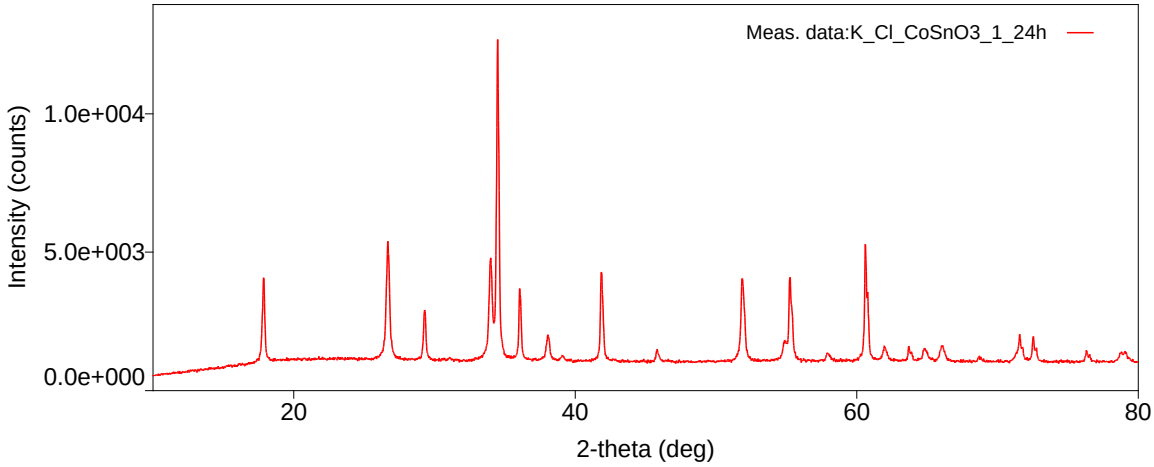
V další fázi výzkumu, kdy byl studován vliv doby zrání pro obě varianty číničitanu kobaltnatého, připraveného jak chloridovou metodou, tak i stanátovou pro obě kobaltnaté suroviny. Z předchozího výzkumu bylo potvrzeno, že dostatečná teplota pro vznik požadovaného dvou fázového složení je 900, proto v tomto případě byly vzorky kalcinovány od 900 do 1100. Z analýzy vyplynulo, že, doba zrání nemá žádný vliv na fázové složení připravených pigmentů. XDR záznamy pro $CoSnO_3$ a Co_2SnO_4 mají identické difrakční linie poloh, nicméně pro verzi Co_2SnO_4 záznamy vykazují nižší intenzity píků pro SnO_2. se liší, vzorky připravené pro 2 vykazují nižší linie píku pro SnO_2.

Tabulka 3: Fázové složení vzorků připravených srážením číničitanu draselného a chloridu kobaltnatého pomocí sody

Vzorek	900 °C	1000 °C	1100 °C
Co_2SnO_4 24h	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2
Co_2SnO_4 1h	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2
$CoSnO_3$ 24h	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2
$CoSnO_3$ 1h	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2



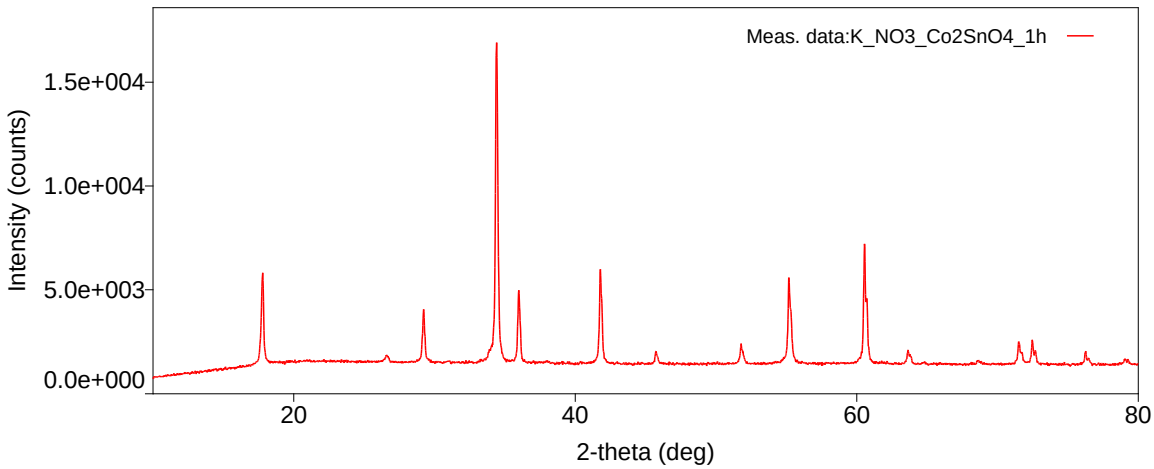
Obrázek 5: XDR záznam vzorku Co_2SnO_4 připraveného stanátovou metodou z chloridu kobaltnatého kalcinovaný při teplotě 1000 °C



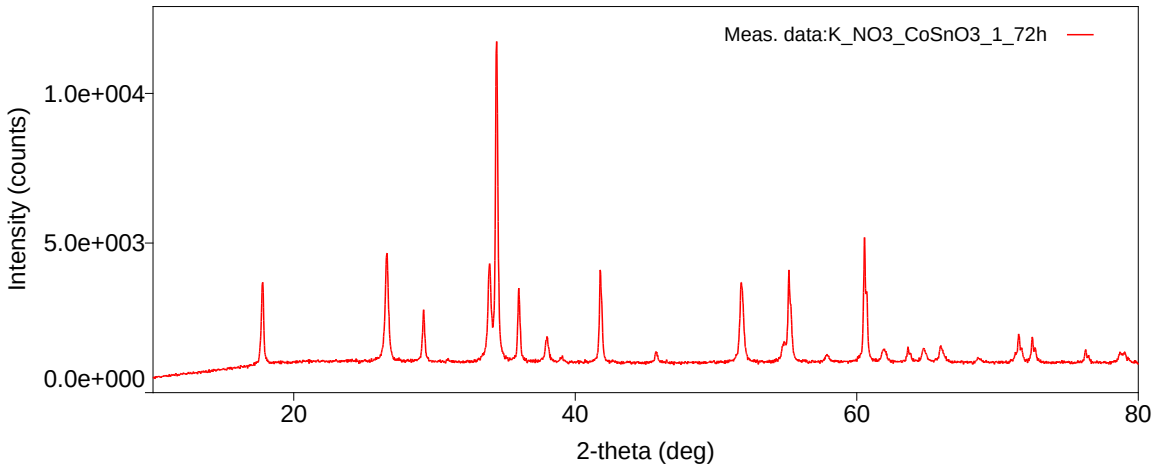
Obrázek 6: XDR záznam vzorku $CoSnO_3$ připraveného stanátovou metodou z chloridu kobaltnatého kalcinovaný při teplotě 1000 °C

Tabulka 4: Fázové složení vzorků připravených srážením číničitanu draselného a dusičnanu kobaltnatého pomocí sody

Vzorek	900 °C	1000 °C	1100 °C
Co_2SnO_4 24h	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2
Co_2SnO_4 1h	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2
$CoSnO_3$ 24h	SnO_2, Co_2SnO_4	SnO_2, Co_2SnO_4	SnO_2, Co_2SnO_4
$CoSnO_3$ 1h	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2



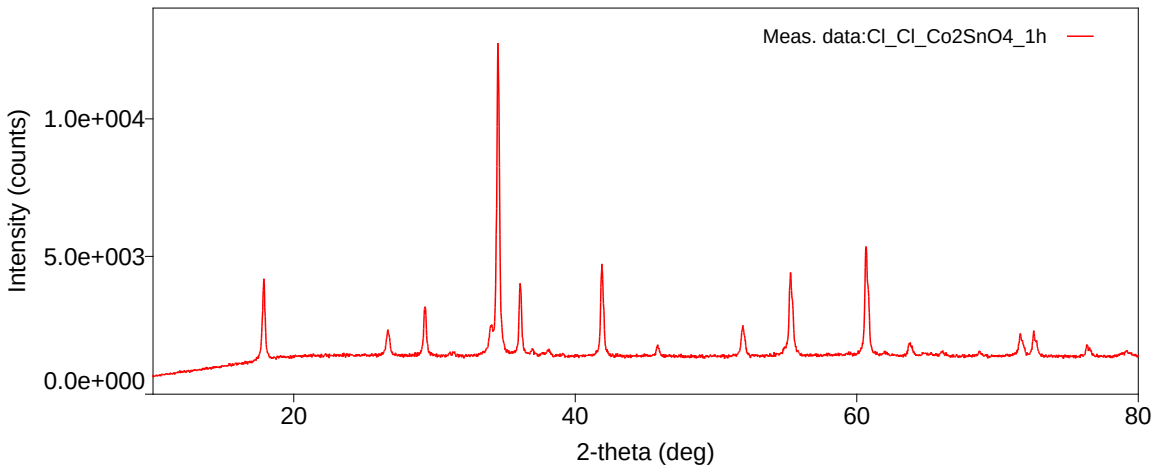
Obrázek 7: XDR záznam vzorku Co_2SnO_4 připraveného stanátovou metodou z dusičnanu kobaltnatého kalcinovaný při teplotě 1000 °C



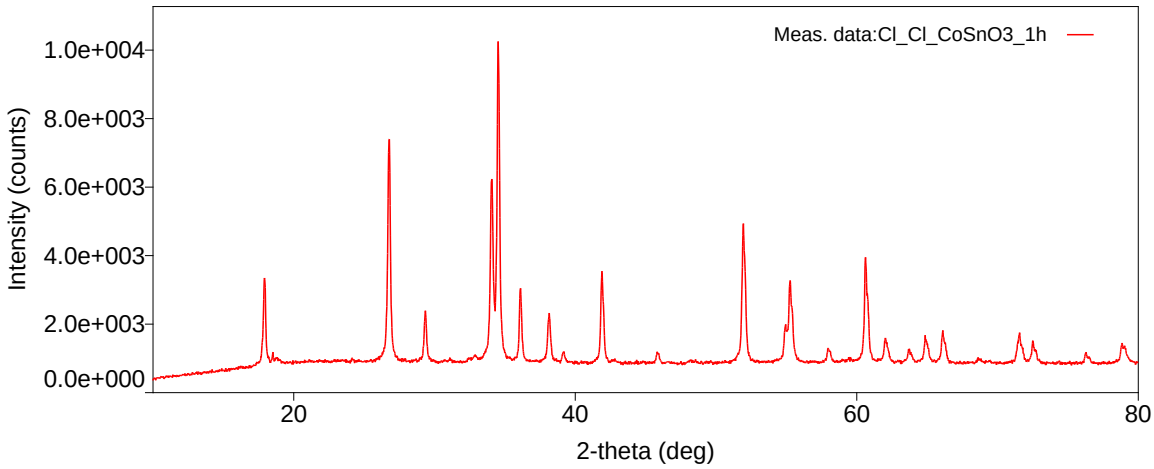
Obrázek 8: XDR záznam vzorku CoSnO3 připraveného stanátovou metodou z dusičnanu kobaltnatého kalcinovaný při teplotě 1000 °C

Tabulka 5: Fázové složení vzorků připravených srážením chloridu číničitého s chloridem kobaltnatým pomocí sody

Vzorek	900 °C	1000 °C	1100 °C
Co_2SnO_4 24h	SnO_2, Co_2SnO_4 Co_3O_4	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2
Co_2SnO_4 1h	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2
$CoSnO_3$ 24h	SnO_2, Co_2SnO_4	SnO_2, Co_2SnO_4	SnO_2, Co_2SnO_4
$CoSnO_3$ 1h	SnO_2, Co_2SnO_4	SnO_2, Co_2SnO_4	SnO_2, Co_2SnO_4

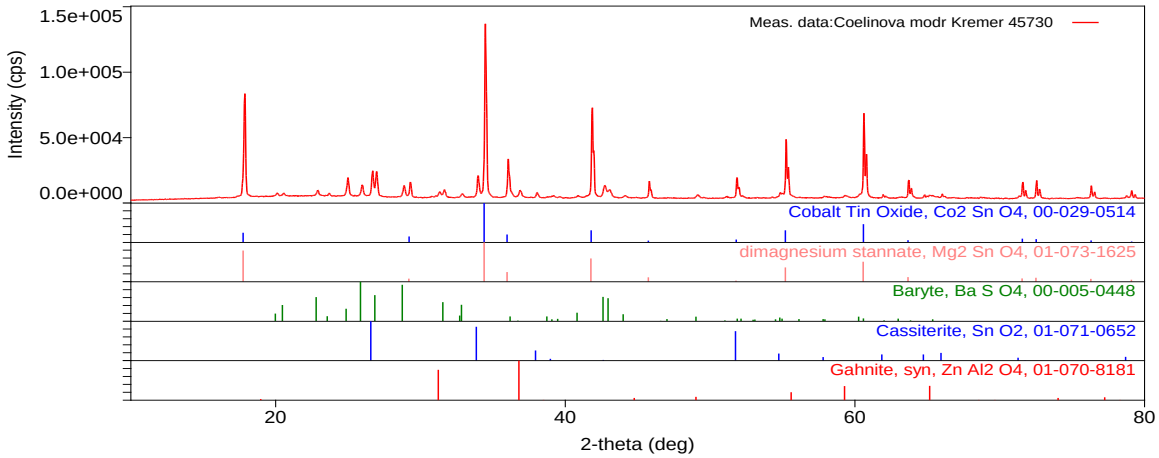


Obrázek 9: XDR záznam vzorku Co2SnO4 připraveného chloridovou metodou kalcinovaný při teplotě 1000 °C



Obrázek 10: XDR záznam vzorku CoSnO3 připraveného chloridovou metodou kalcinovaný při teplotě 1000 °C

Velkým problémem bylo, že vzorky připravené při hledáni struktury a vzorce i pigmenty připravené při studování doby zrání nebyly modré, ale zelené. Jelikož barva neodpovídala žádané modré, byla uskutečněna XRD a prvková analýza komerčně dostupných standardů. Coelinová modř 45730 (Kremer USA) a Coelinová modř (Wincor&Newton VB). XDR Coelinové modře standardů poukázala na zajímavý fakt. Když odmyslíme přítomnost některých sloučenin ve standardech jako $BaSO_4$ nebo $CoAl_2O_4$, které měly za úkol ředit nebo dobarvovat výsledný ton standardu, rentgenové záznamy byly velmi podobné námi připravených vzorkům. Navíc prvkovou analýzou bylo odhaleno, že oba standarty obsahují velké množství hořčíku, které bylo blízké obsahu kobaltu. Následně bylo rentgenovou difrakční analýzou potvrzeno, že difrakční čáry sloučenin Co_2SnO_4 a Mg_2SnO_4, resp. $MgCoSnO_4$ se překrývaly. Proto v další fázi výzkumu byly syntetizovány další varianty pigmentů, kde polovina kobaltu byla nahrazena hořčíkem. Stanovení prvkové analýzy obou standardů je uvedeno v obrázcích 12 a 14. Tuto teorii podporuje studie od autorů Anjali Verma a kol.[36], ve které byla připravena keramickou metodou řada vzorků $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$. Jako vstupní suroviny byly použity oxidy kovů, které byly homogenizovány v achátové misce, slisovány do pelet a vypalovány až na teplotu 1300 °C po dobu 12 hodin. Takto připravené vzorky se zastoupením kobaltové složky v rozmezí $x = 0{,}1 – 1$ vykazovali odstíny modré barvy.

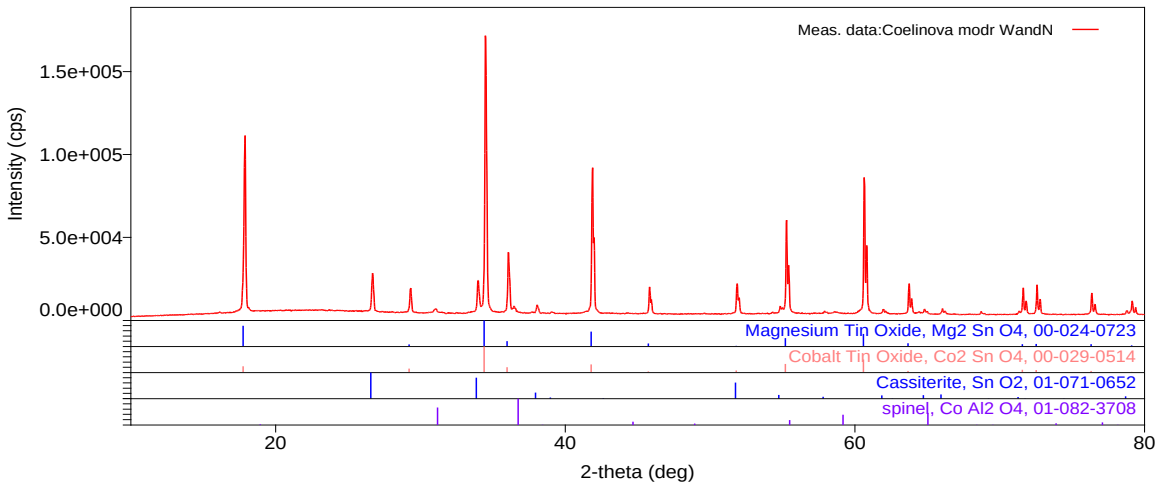


Obrázek 11: XDR záznam komerčního pigmentu Kremer 45730

Mass%

	Mg	Al	S	Cr	Co	Zn	Sr	Sn	Ba	Total
1	10.13	7.71	2.46	1.29	13.03	2.70		49.69	12.99	100.00
2	3.23	2.87	12.14		3.82	0.99	0.59	13.96	62.40	100.00
3	10.96	7.26	1.67	1.02	14.12	2.99		51.37	10.61	100.00
4	19.37	4.08	0.79	1.02	10.99	1.37		57.78	4.60	100.00
5	12.94	4.83	1.02	0.82	9.88	1.48		63.37	5.67	100.00

Obrázek 12: Tabulka z prvkové analýzy vzorku Kremer 45730



Obrázek 13: XDR záznam komerčního pigmentu coelinova modř W&N

Mass%

	Mg	Al	Cr	Co	Sn	Total
1	13.58	2.33	2.05	14.20	67.84	100.00
2	9.43	2.02	1.99	16.70	69.86	100.00
3	9.48	4.21	4.04	17.31	64.96	100.00
4	9.08	1.87	2.48	16.72	69.84	100.00
5	6.20	1.15	1.39	15.97	75.29	100.00
6	20.47	1.80	0.87	11.10	65.76	100.00

Obrázek 14: Tabulka z prvkové analýzy vzorku coelinova modř W&N

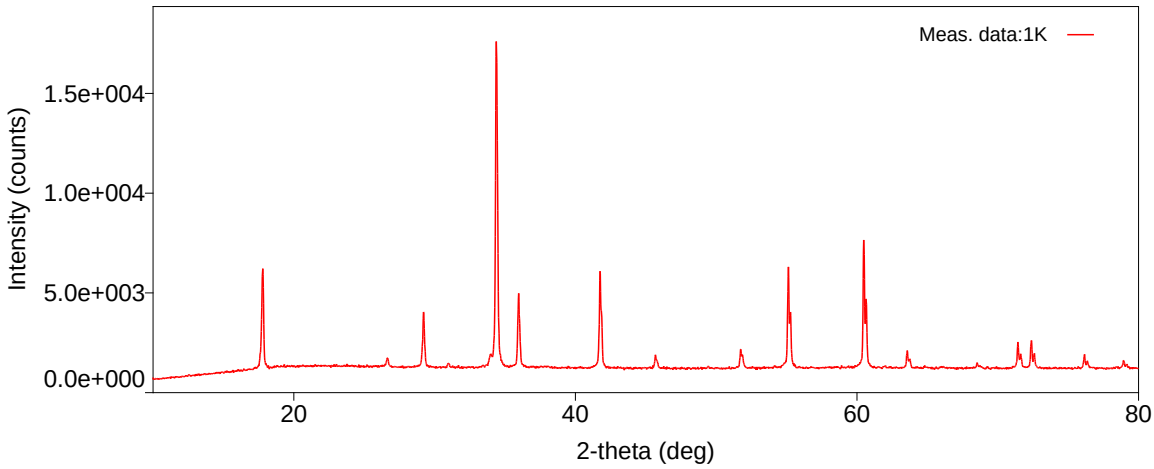
3.1.3 Vzorky na zkoumání vlivu obsahu hořčíku

V rámci této časti práce, byly připraveny vzorky jak stanátovou, tak i chloridovou metodou i s přidaným hořčíkem. Vzhledem k předchozím výsledkům, kdy teplota 900 °C nebyla dostatečná na celé zreagování, byly v tomto případě zvoleny teploty kalcinace 1000 °C a 1100 °C. Fázová analýza pro vzorky připravené chloridovou metodou je uvedena v tabulce 6. Z tabulky je patrné, že u vzorků, kde hořčík nebyl, vznikla opět sloučenina o fázovém složení Co_2SnO_4 a SnO_2. U vzorků, kde byl hořčík byla potvrzena místo Co_2SnO_4 sloučenina $MgCoSnO_4$.

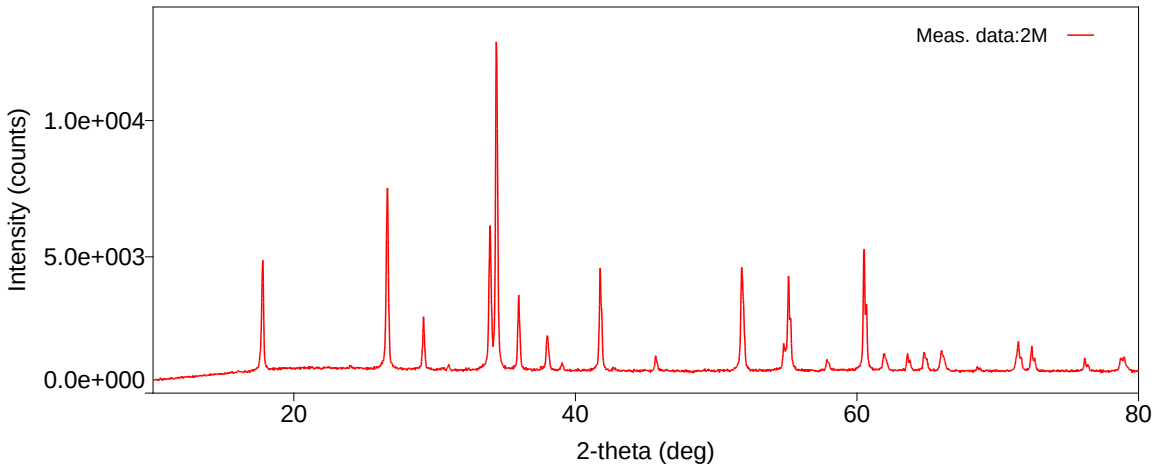
Obrázek 15 ukazuje XDR záznam vzorku Co_2SnO_4 připravený chloridovou metodou kalcinovaný při teplotě 1100 °C, kde jsou nižší linie pro SnO_2 fázi. V případě varianty číničitanu hořečnato-kobaltnatého (obrázek 16) ukazuje zvýšené difrakční linie na pozicích 2θ 26,58; 33,86; 37,95; 38,98; 42,66; 51,76, které odpovídaly SnO_2 fázi.

Tabulka 6: Fázové složení vzorků připravených chloridovou metodou

Teplota/Sloučenina	Co_2SnO_4	$CoMgSnO_4$	$CoSnO_3$	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$
1000	Co_2SnO_4 SnO_2	SnO_2 $MgCoSnO_4$	SnO_2 Co_2SnO_4	SnO_2 $MgCoSnO_4$
1100	Co_2SnO_4 SnO_2	$MgCoSnO_4$ SnO_2	SnO_2 Co_2SnO_4	SnO_2 $MgCoSnO_4$



Obrázek 15: XDR záznam vzorku Co_2SnO_4 připravený chloridovou metodou kalcinovaný při teplotě 1100 °C

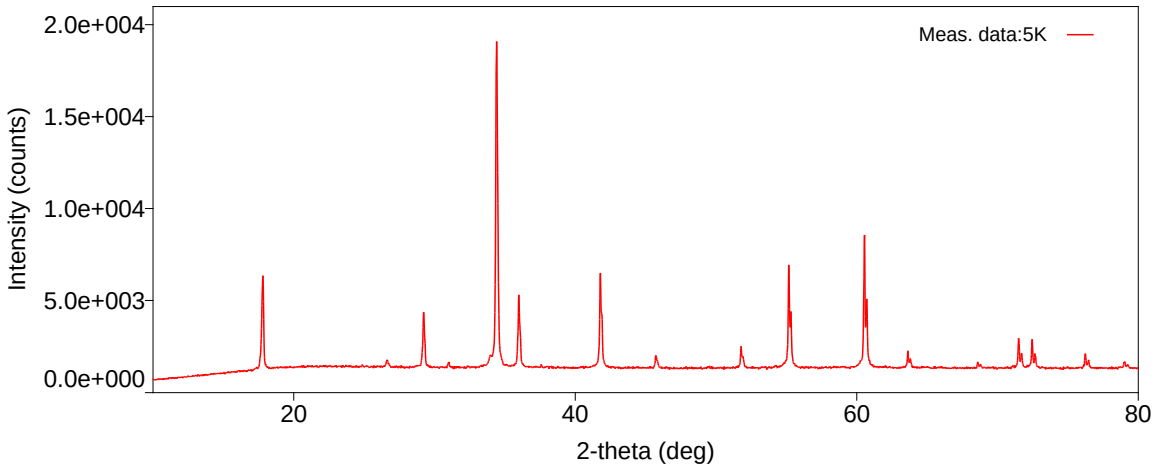


Obrázek 16: XDR záznam vzorku CoMgSnO4 připravený chloridovou metodou kalcinovaný při teplotě 1100 °C

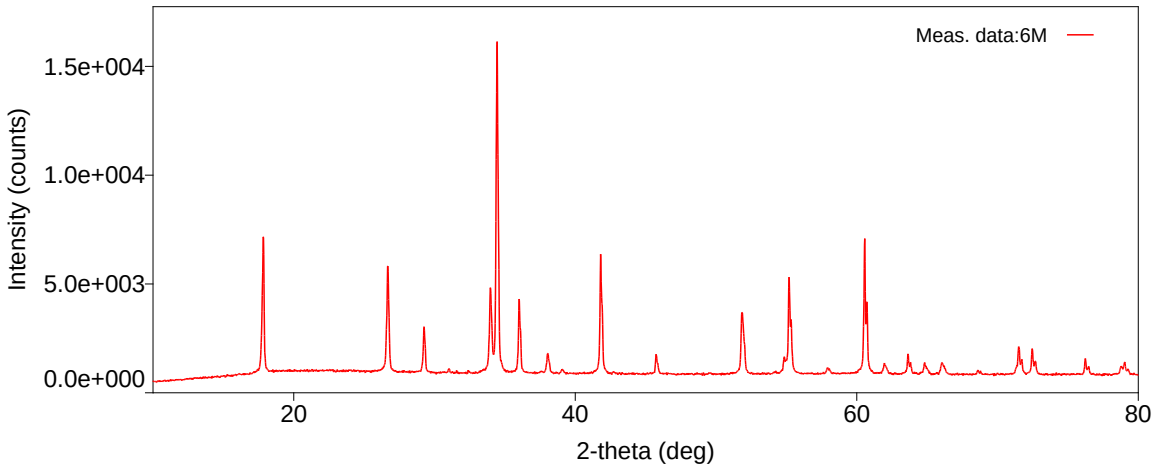
Stanátová metoda z dusičnanů i chloridů kobaltnatých a hořečnatých, vykazuje podobný charakter, jak lze vidět na obrázcích 18-20, rentgenovou difrakční analýzou bylo potvrzeno totožné složení, které je sumarizováno v tabulkách 7 a 8. To znamená, že v tomto případě nelze jednoznačně potvrdit vliv dané kobaltnaté suroviny, z hlediska XDR jsou výsledky naprosto totožné.

Tabulka 7: Fázové složení vzorků připravených stanátovou metodou z dusičnanů kobaltnatých a hořečnatých

Teplota/Sloučenina	Co_2SnO_4	$CoMgSnO_4$	$CoSnO_3$	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$
1000	Co_2SnO_4 SnO_2	$MgCoSnO_4$ SnO_2	SnO_2 Co_2SnO_4	SnO_2 $MgCoSnO_4$
1100	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2	SnO_2 $MgCoSnO_4$



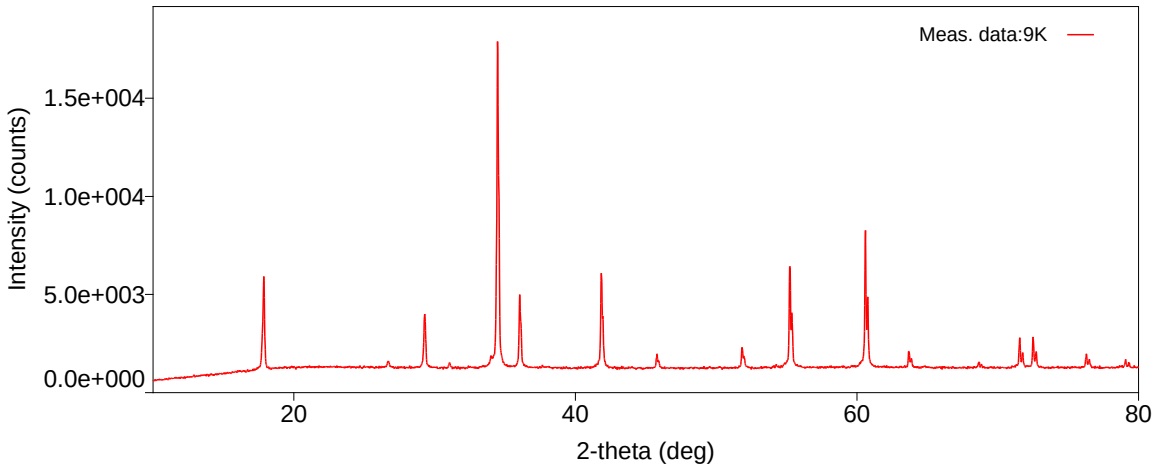
Obrázek 17: XDR záznam vzorku Co_2SnO_4 připravený stanátovou metodou z dusičnanů kalcinovaný při teplotě 1100 °C



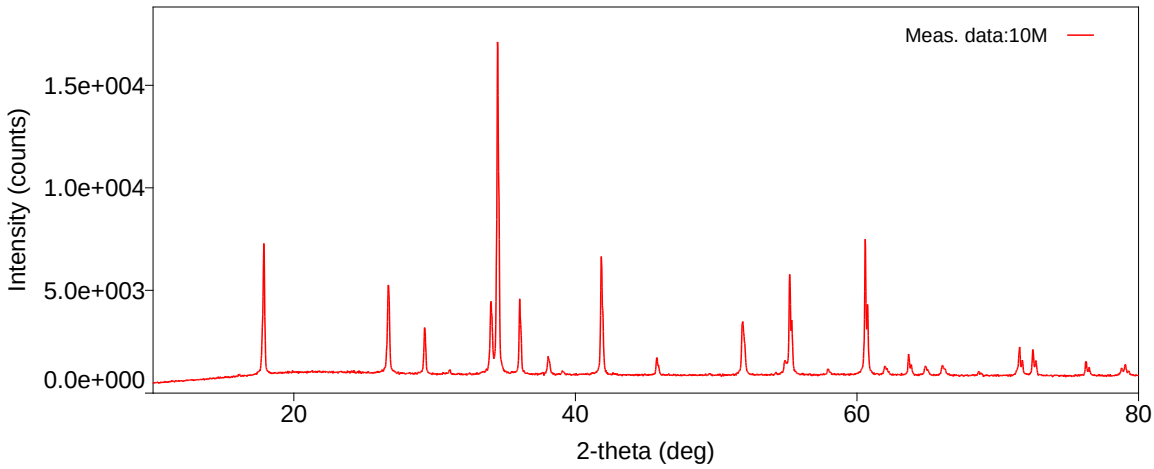
Obrázek 18: XDR záznam vzorku $MgCoSnO_4$ připravený stanátovou metodou z dusičnanů kalcinovaný při teplotě 1100 °C

Tabulka 8: Fázové složení vzorků připravených stanátovou metodou z chloridů kobaltnatých a hořečnatých

Teplota/Sloučenina	Co_2SnO_4	$CoMgSnO_4$	$CoSnO_3$	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$
1000	Co_2SnO_4 SnO_2	SnO_2 $MgCoSnO_4$	SnO_2 Co_2SnO_4	SnO_2 $MgCoSnO_4$
1100	Co_2SnO_4 SnO_2	SnO_2 $MgCoSnO_4$	SnO_2 Co_2SnO_4	SnO_2 $MgCoSnO_4$



Obrázek 19: XDR záznam vzorku Co_2SnO_4 připravený stanátovou metodou z chloridů kalcinovaný při teplotě 1100 °C



Obrázek 20: XDR záznam vzorku MgCoSnO4 připravený stanátovou metodou z chloridů kalcinovaný při teplotě 1100 °C

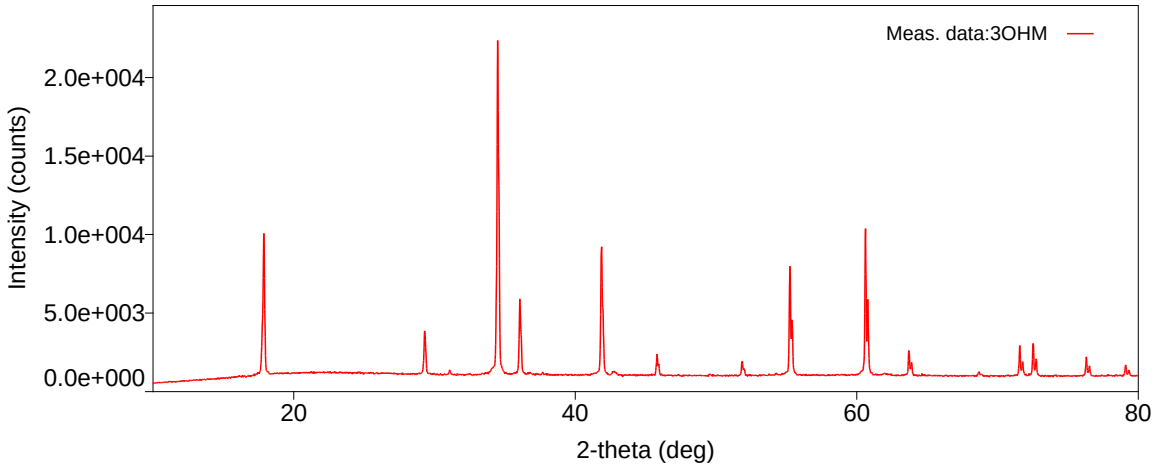
3.1.4 Příprava klasickou keramickou metodou

Pro pigmenty připravené klasickou keramickou metodou byly jako výchozí suroviny kobaltové a hořčíkové složky použity hydroxidy a uhličitany těchto kovů. Vzhledem k podstatě metody byla zvolená vyšší teplota kalcinace. Jejich fázové složení bylo analyzováno pomocí rentgenové difrakční analýzy a výsledky jsou shrnuty v tabulkách 9 a 10.

Při použití hydroxidů měl vzorek $CoSnO_3$ čisté fázové sloužení. U vzorku Co_2SnO_4 byl identifikován také Co_3O_4, což naznačuje neúplnou reakci nebo přebytek kobaltu. U hořčíkem dopovaných vzorků docházelo k tvorbě fází $MgCoSnO_4$. Vzorek $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ byl doprovázen MgO. Vzniklý $Mg_{1,2}Co_{0,8}SnO_4$ u sloučeniny $CoMgSnO_4$ značí částečnou substituci kobaltu hořčíkem při vyšší teplotě. Přítomnost oxidů MgO a CoO může být důsledkem nedokonalého zreagování surovin.

Tabulka 9: Fázové složení vzorků připravené klasickou keramickou metodou za použití hydroxidů

Teplota/Sloučenina	$CoSnO_3$	Co_2SnO_4	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	$CoMgSnO_4$
1200	SnO_2 Co_2SnO_4	Co_2SnO_4 $CoCo_2O_4$	$MgCoSnO_4$ MgO	$MgCoSnO_4$ CoO
1300	SnO_2 Co_2SnO_4	Co_2SnO_4 $CoCo_2O_4$	$MgCoSnO_4$ MgO, SnO_2	$Mg_{1.2}Co_{0.8}SnO_4$

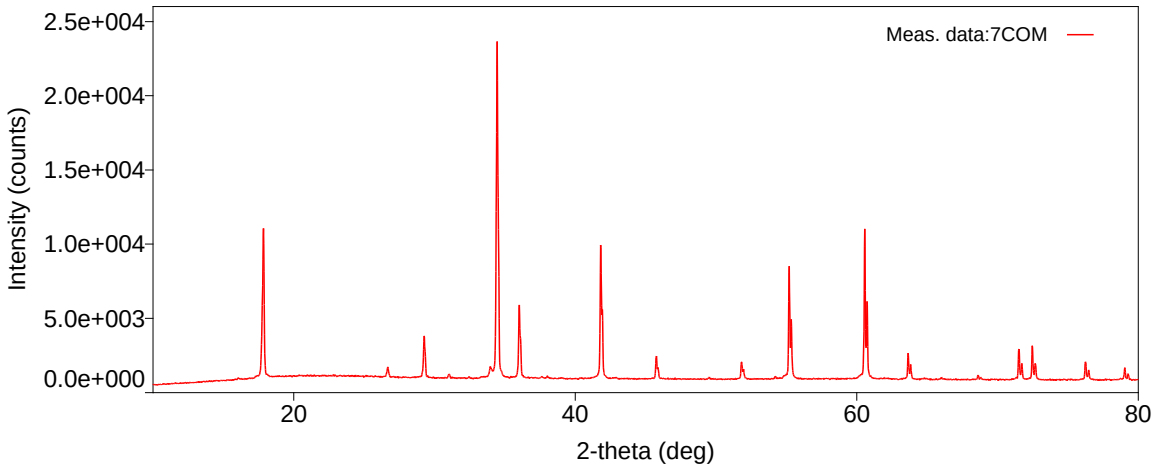


Obrázek 21: XDR Záznam vzorku $Mg_{0,5}Co_{0,5}SnO_4$ připravený keramickou metodou z hydroxidu kalcinovaný při teplotě 1200 °C

Při přípravě pomocí uhličitanů byl zaznamenán obdobný charakter fázových složení, avšak s větší mírou přítomnosti SnO_2 i ve vzorcích, kde byl očekáván úplný vznik spinelové fáze. U $CoSnO_3$ a Co_2SnO_4 zůstává dominantní fáze Co_2SnO_4 doprovázená SnO_2. U dopovaných vzorků byla opět potvrzena tvorba $MgCoSnO_4$, ale zároveň také přítomnost vedlejších fází MgO, CoO a Co_3O_4.

Tabulka 10: Fázové složení vzorků připravené klasickou keramickou metodou za použití uhličitanu

Teplota/Sloučenina	$CoSnO_3$	Co_2SnO_4	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	$CoMgSnO_4$
1200	Co_2SnO_4 SnO_2	Co_2SnO_4 SnO_2	$MgCoSnO_4$ SnO_2	$MgCoSnO_4$ MgO, SnO_2 $CoCo_2O_4$
1300	SnO_2 Co_2SnO_4	Co_2SnO_4 SnO_2	$MgCoSnO_4$ SnO_2	$Mg_{0.4}Co_{1.6}SnO_4$ CoO, MgO



Obrázek 22: XDR Záznam vzorku Mg0,5Co0,5SnO4 připravený keramickou metodou z uhličitanu kalcinovaný při teplotě 1200 °C

3.1.5 Příprava sol-gel metodou

Vzhledem k citlivosti sol-gel metody byla fázová analýza těchto vzorků zjišťována již od 600 °C a z tabulky 11 je patrné, že do 800 °C byly v pigmentu přítomny nezreagovaný sloučeniny ve formě SnO_2 a stechiometrických i nestechiometrických oxidů kobaltnato-kobaltitých. U vzorků s hořčíkem navíc i MgO. Tabulka naznačuje, že od 900 °C dochází k tvorbě požadovaného spinelu Co_2SnO_4 a pevných roztoků $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$. Z tabulky je patrné, že navýšením teploty na 1000 °C i 1100 °C nepřispělo k zlepšení fázového složení, vzorky zůstali tří fázové. Sol-gel metoda navíc ukázala nevhodnost metody, protože výsledkem byl pokaždé spinelový číničitan hořečnato-kobaltnatý jiného složení.

Tabulka 11: Fázové složení vzorků připravené sol-gel metodou

Sloučenina /teplota výpalu	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
$CoSnO_3$	SnO_2 $Co_{2.75}O_4$	SnO_2, Co_3O_4	SnO_2, Co_3O_4	SnO_2, Co_3O_4 Co_2SnO_4	SnO_2, Co_3O_4 Co_2SnO_4	SnO_2, Co_3O_4 Co_2SnO_4
Co_2SnO_4	SnO_2 $Co_{2.75}O_4$	SnO_2, Co_3O_4	SnO_2, Co_3O_4	SnO_2, Co_3O_4 Co_2SnO_4	SnO_2, Co_3O_4 Co_2SnO_4	SnO_2, Co_3O_4 Co_2SnO_4
$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	SnO_2, Co_3O_4 MgO	SnO_2, Co_3O_4 MgO	SnO_2, Co_3O_4 MgO	SnO_2, $Mg_{1,2}Co_{0,8}SnO_4$ CoO, MgO	SnO_2, $Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$ CoO	SnO_2, $Mg_{1,2}Co_{0,8}SnO_4$ CoO
$CoMgSnO_4$	SnO_2, Co_3O_4 MgO	SnO_2, Co_3O_4 MgO	SnO_2, Co_3O_4 MgO	SnO_2, $Mg_{1,2}Co_{0,8}SnO_4$ CoO, MgO	$Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$ CoO, SnO_2	$Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$ CoO, SnO_2

3.2 Barevné vlastnosti

Barevné vlastnosti mletých pigmentů zejména ve třetí fázi výzkumu, tzn. sloučeniny s hořčíkem, byly zkoumány v prášku i v organickém pojivovém systému. Barevné vlastnosti byly studovány i u vzorků připravené netradičními postupy. Z hlediska barevného odstínu H° se pigmenty pohybovali v oblastech zelené (H°= 105°-195°) a modré (H°= 195°-285°) barvy

3.2.1 Barevné vlastnosti pigmentů připravené srážením v práškové podobě

U vzorků vypalovaných na 1000 °C je zřejmé, že sloučeniny obsahující hořčík mají nejmenší hodnotu b*, jak ukazuje tabulka 12. Dále vzorky s hořčíkem vykazují vyšší hodnoty L*, což znamená, že jsou světlejší. Z hlediska hodnocení odstínu H° vzorky $CoSnO_3$ a Co_2SnO_4 se nachází na hranici 200°, což znamená, že jsou zelenomodré. Naopak vzorky obsahující hořčík mají hodnotu H° od 212° do 233°, což vypovídá o čistě modrém odstínu. Nejvyšší hodnotu b* vykazuje vzorek $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ připravený stanátovou metodou z dusičnanů. Pro tento vzorek byla také zjištěna nejvyšší hodnota sytosti barvy S (22,22). Vzorky, připravené chloridovou metodou vykazují oproti vzorkům syntetizované stanátovou metodou z obou surovin menší hodnoty sytosti.

Zvýšení teploty kalcinace na 1100 °C se projevilo mírným růstem souřadnice b* a růstem souřadnice a*, což mělo za následek, že u sloučenin neobsahující hořčík došlo k posunu ze zelenomodré do zelené. Růst barevných souřadnic se projevil mírnou ztrátou sytosti barvy. Nicméně i v tomto případě, lze za nejlepší vzorek s nejvyšší hodnotou S a nejvíc modrým odstínem považovat vzorek $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ připravený stanátovou metodou z dusičnanů.

Tabulka 12: Barevné vlastnosti pigmentů připravených srážecími metody v práškové podobě kalcinovaných při 1000 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	L*	a*	b*	H°	S
Chloridová metoda	Co_2SnO_4	47,09	-10,40	-4,17	201,85	11,20
	$CoMgSnO_4$	50,74	-12,45	-7,85	212,22	14,72
	$CoSnO_3$	49,55	-11,10	-4,09	200,24	11,83
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	54,89	-12,69	-9,82	217,74	16,04
Stanátová metoda s dusičnanem	Co_2SnO_4	46,99	-11,17	-4,08	200,07	11,89
	$CoMgSnO_4$	52,81	-13,32	-12,56	223,31	18,31
	$CoSnO_3$	48,22	-10,35	-3,72	199,79	11,00
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	57,67	-13,38	-17,74	232,97	22,22
Stanátová metoda s chloridem	Co_2SnO_4	47,33	-11,17	-4,12	200,27	11,90
	$CoMgSnO_4$	53,46	-13,37	-13,82	225,95	19,23
	$CoSnO_3$	48,97	-11,46	-4,11	199,72	12,17
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	56,75	-12,70	-16,01	231,56	20,43

Tabulka 13: Barevné vlastnosti pigmentů připravených srážecími metody v práškové podobě kalcinovaných při 1100 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	L*	a*	b*	H°	S
Chloridová metoda	Co_2SnO_4	45,19	-8,97	-2,49	195,50	9,31
	$CoMgSnO_4$	50,22	-11,56	-7,51	213,01	13,78
	$CoSnO_3$	48,71	-10,04	-3,38	198,63	10,59
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	53,18	-11,60	-8,71	216,90	14,51
Stanátová metoda s dusičnanem	Co_2SnO_4	45,19	-9,28	-2,95	197,62	9,74
	$CoMgSnO_4$	51,61	-12,48	-12,03	223,94	17,34
	$CoSnO_3$	47,63	-8,78	-2,79	197,64	9,22
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	58,88	-12,80	-16,84	232,76	21,15
Stanátová metoda s chloridem	Co_2SnO_4	45,27	-9,34	-2,93	197,42	9,79
	$CoMgSnO_4$	51,70	-12,69	-12,29	224,08	17,67
	$CoSnO_3$	48,26	-9,96	-3,21	197,85	10,46
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	58,10	-12,73	-16,59	232,49	20,91

3.2.2 Barevnost pigmentů připravené klasickou keramickou metodou v práškové podobě

Velmi obdobně lze hodnotit i prášky připravené keramickou metodou. Při kalcinaci na 1200 °C dosahovaly nejvyšší hodnoty sytosti vzorky připravené s uhličitanem, zejména vzorek $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ u kterého byla zjištěna sytost o hodnotě 20,43 a odstín H° = 236,04°, což odpovídá výrazně modrému zabarvení. Naopak vzorky bez hořčíku tj. $CoSnO_3$ a Co_2SnO_4, vykazovaly nižší hodnoty sytosti a odstíny blížící se hranici mezi zelenou a modrozelenou. V případě přípravy s hydroxidy byly zaznamenány nižší hodnoty sytosti i posun odstínů H° směrem k méně modrým tónům, s výjimkou vzorku $CoMgSnO_4$ (S = 15,12; H° = 225,33°). Z hlediska L* lze opět pozorovat, že pigmenty obsahující hořčík obecně dosahují vyšších hodnot, tedy světlejšího vzhledu. Nejvyšší hodnota L* byla zaznamenána u vzorku $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ připraveného uhličitanovou metodou při 1200 °C (L* = 52,50), což odpovídá předchozím pozorováním.

Zvýšením kalcinační teploty na 1300 °C došlo ve většině případů k mírnému snížení sytosti barvy, zejména u vzorků připravených s hydroxidy. Například u vzorku $CoMgSnO_4$ klesla sytost z 15,12 na 9,92. Vzorky připravené s uhličitanem si však i při vyšší teplotě udržely vyšší barevnou intenzitu – $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ dosáhl hodnoty S = 17,41 při odstínu H° = 231,83. Nejnižší sytost byla pozorována u sloučenin bez hořčíku, především u Co_2SnO_4 (S = 4,40 při použití hydroxidu, respektive 8,53 při použití uhličitanu).

Celkově lze tedy potvrdit, že keramická metoda s použitím uhličitanů a přídavkem hořčíku vede k pigmentům s vyšší sytostí a modřejším odstínem než varianta s hydroxidy, a to zejména při kalcinační teplotě 1200 °C. Mezi nejvýraznější vzorky opět patří $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ s vysokými hodnotami H° i S.

Tabulka 14: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou v práškové podobě kalcinovaných při 1200 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	L*	a*	b*	H°	S
Keramická metoda s hydroxidy	$CoSnO_3$	47,60	-7,49	-2,56	198,87	7,92
	Co_2SnO_4	42,24	-3,93	-1,07	195,22	4,08
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	51,10	-8,05	-6,29	218,00	10,21
	$CoMgSnO_4$	49,97	-10,63	-10,75	225,33	15,12
Keramická metoda s uhličitanem	$CoSnO_3$	46,93	-6,98	-2,57	200,24	7,44
	Co_2SnO_4	44,01	-6,57	-2,63	201,78	7,08
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	52,50	-11,41	-16,94	236,04	20,43
	$CoMgSnO_4$	52,01	-11,70	-12,96	227,92	17,46

Tabulka 15: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou v práškové podobě kalcinovaných při 1300 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	L*	a*	b*	H°	S
Keramická metoda s hydroxidy	$CoSnO_3$	48,72	-7,47	-2,84	200,83	7,99
	Co_2SnO_4	43,80	-4,23	-1,20	195,85	4,40
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	50,01	-9,90	-10,40	226,39	14,36
	$CoMgSnO_4$	52,05	-7,46	-6,53	221,21	9,92
Keramická metoda s uhličitanem	$CoSnO_3$	48,73	-7,32	-2,90	201,65	7,87
	Co_2SnO_4	45,59	-7,75	-3,55	204,64	8,53
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	51,62	-10,76	-13,68	231,83	17,41
	$CoMgSnO_4$	52,90	-8,51	-9,12	226,99	12,48

3.2.3 Barevnost pigmentů připravené sol-gel metodou v práškové podobě

Pigmenty připravené pomocí sol-gel metody a kalcinované při 1100 °C vykazují obdobné trendy jako u předchozích způsobů syntézy, přičemž opět potvrzují pozitivní vliv hořčíku na barevné vlastnosti, z hlediska získání modrého odstínu.

Z hlediska odstínu H° a sytosti S lze za nejvýraznější vzorky považovat sloučeniny obsahující hořčík. Vzorky s hořčíkem dosáhly stejné hodnoty odstínu H° = 236,50°, což odpovídá hlubokému modrému tónu. Zejména vzorek $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$. vynikl svou nejvyšší sytostí barvy S = 20,83 a zároveň nejvyšší hodnotou L* = 54,84, což z něj činí nejvýraznější pigment připravený touto metodou. Naopak vzorky bez hořčíku, tedy $CoSnO_3$ a Co_2SnO_4 se vyznačují nižšími hodnotami sytosti a jejich odstín H° zůstává na hranici mezi zeleným a modrým odstínem Tyto vzorky jsou i tmavší, jak ukazuje nižší hodnota L*.

Tabulka 16: Barevné vlastnosti pigmentů připravených sol-gel metodou v práškové podobě kalcinovaných při 1100 °C

Vzorek	L*	a*	b*	H°	S
$CoSnO_3$	47,81	-7,51	-2,91	201,21	8,06
Co_2SnO_4	45,09	-6,72	-2,52	200,59	7,17
$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	54,84	-11,50	-17,37	236,50	20,83
$CoMgSnO_4$	52,67	-11,11	-11,71	236,50	16,14

3.2.4 Barevnost pigmentů v organickém pojivu připravené srážením

Vzhledem k tomu, že některé pigmenty mohou mít skrytý podtón (posun do červené, zelené, žluté či modré oblasti) byly realizovány ředěné nátěry, které mají napomáhat tyto odklony odhalit. Souhrn barevných parametrů ředěných i neředěných vrstev je uveden v tabulce 17. Nejnižší hodnoty barevných souřadnic u neředěných tónu vykazoval opět vzorek $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ připravený stanátovou metodou z dusičnanů. S hodnotou b* = -22,95 a a* = -14,6 tomu odpovídala hodnota barevného odstínu 237,54°, která odpovídá velmi blízké hodnotě středu barevného regionu pro modrou barvu. Čistota barvy tohoto vzorku byla 27,2. Vzorek připravený stanátovou metodou z chloridu má velmi blízké hodnoty jako vzorek z dusičnanu, což ukazuje na to, že volba kobaltové suroviny nemá zásadní vliv na výslednou barevnost v případě stanátové metody. Co se týče hodnocení metody chloridové, byly připraveny vzorky vykazující vyšší hodnoty barevných souřadnic, což se projevilo nižšími hodnotami barevného odstínu a čistoty barvy. Při hodnocení ředěných tonů lze konstatovat, že kopírovaly vlastnosti plných tónů. Nejlepším vzorkem byl ten samý ze stanátové metody z dusičnanů, který je nejblíže barevnému středu H° pro modrou barvu.

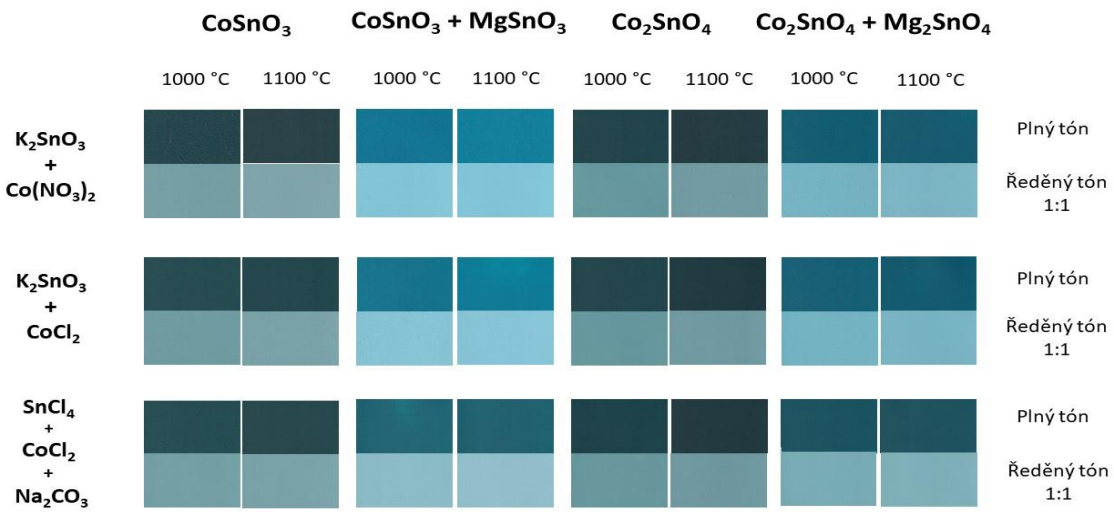
Zvýšením teploty na 1100 °C byla opět zvýšena hodnota b* i a* a došlo k mírnému posunutí barevných parametrů odstínu. Obecně lze konstatovat, že teplota 1000 °C byla z hlediska barevných vlastností dostatečná.

Tabulka 17: Barevné vlastnosti pigmentů připravených srážecími metody v organickém pojivu kalcinovaných při 1000 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	L*	a*	b*	H°	S
Srážení chloridů	Co_2SnO_4	33,84	-10,07	-4,68	204,91	11,10
	Co_2SnO_4 ředěný	58,90	-14,52	-6,94	205,55	16,09
	$CoMgSnO_4$	36,34	-12,72	-9,16	215,75	15,68
	$CoMgSnO_4$ ředěný	65,57	-14,37	-10,22	215,41	17,63
	$CoSnO_3$	35,50	-11,32	-4,59	202,08	12,21
	$CoSnO_3$ ředěný	61,97	-13,76	-6,36	204,81	15,16
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	41,05	-14,45	-12,12	220,00	18,86
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ ředěný	70,97	-13,35	-10,93	219,32	17,25
Srážení stanátů s dusičnanem	Co_2SnO_4	32,60	-10,52	-5,14	206,06	11,71
	Co_2SnO_4 ředěný	59,06	-14,61	-7,78	208,03	16,55
	$CoMgSnO_4$	38,23	-13,41	-15,56	229,23	20,54
	$CoMgSnO_4$ ředěný	67,65	-15,24	-14,64	223,85	21,14
	$CoSnO_3$	34,10	-10,17	-4,00	201,49	10,93
	$CoSnO_3$ ředěný	62,01	-12,69	-6,18	205,96	14,11
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	45,83	-14,60	-22,95	237,54	27,20
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ ředěný	73,35	-15,08	-16,61	227,76	22,44
Srážení stanátů s chloridem	Co_2SnO_4	32,68	-10,62	-5,05	205,44	11,76
	Co_2SnO_4 ředěný	58,78	-14,59	-7,64	207,63	16,47
	$CoMgSnO_4$	38,77	-13,73	-16,36	229,98	21,36
	$CoMgSnO_4$ ředěný	67,32	-15,53	-15,05	224,10	21,63
	$CoSnO_3$	34,60	-11,42	-4,66	202,22	12,33
	$CoSnO_3$ ředěný	60,82	-13,65	-6,72	206,20	15,21
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	44,60	-14,71	-21,03	235,03	25,67
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ ředěný	73,19	-14,57	-15,58	226,92	21,33

Tabulka 18: Barevné vlastnosti pigmentů připravených srážecími metody v organickém pojivu kalcinovaných při 1100 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	L*	a*	b*	H°	S
Srážení chloridů	Co_2SnO_4	30,43	-8,37	-3,78	204,32	9,19
	Co_2SnO_4 ředěný	59,49	-11,98	-7,51	212,09	14,14
	$CoMgSnO_4$	35,44	-12,48	-8,99	215,76	15,38
	$CoMgSnO_4$ ředěný	67,04	-13,56	-9,75	215,71	16,70
	$CoSnO_3$	33,81	-10,73	-4,00	200,45	11,46
	$CoSnO_3$ ředěný	62,91	-12,23	-6,59	208,31	13,90
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	39,43	-14,24	-11,47	218,85	18,28
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ ředěný	72,15	-12,27	-10,59	220,78	16,21
Srážení stanátů s dusičnanem	Co_2SnO_4	30,33	-8,63	-4,01	204,91	9,52
	Co_2SnO_4 ředěný	60,52	-12,14	-7,86	212,91	14,47
	$CoMgSnO_4$	36,97	-13,46	-15,21	228,49	20,31
	$CoMgSnO_4$ ředěný	68,09	-14,04	-14,49	225,90	20,18
	$CoSnO_3$	32,50	-9,14	-3,41	200,47	9,76
	$CoSnO_3$ ředěný	63,65	-11,06	-6,66	211,07	12,91
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	72,91	-15,07	-17,48	229,24	23,08
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ ředěný	72,91	-15,07	-17,48	229,24	23,08
Srážení stanátů s chloridem	Co_2SnO_4	30,30	-8,65	-4,01	204,90	9,53
	Co_2SnO_4 ředěný	59,78	-12,21	-7,85	212,76	14,51
	$CoMgSnO_4$	36,95	-13,20	-15,37	229,34	20,26
	$CoMgSnO_4$ ředěný	67,61	-14,23	-14,86	226,24	20,58
	$CoSnO_3$	33,73	-10,82	-4,01	200,32	11,54
	$CoSnO_3$ ředěný	62,47	-12,11	-6,96	209,90	13,97
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	46,11	-16,00	-23,02	235,19	28,03
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ ředěný	73,11	-13,93	-16,54	229,89	21,63



Obrázek 23: Vzorník nátěrů pigmentů připravených srážecími metody

3.2.5 Barevnost pigmentů v organickém pojivu připravené klasickou keramickou metodou

Pigmenty připravené klasickou keramickou metodou byly kalcinovány při 1200 °C a 1300 °C za použití hydroxidových i uhličitanových výchozích kobaltnatých surovin. Obecně platí, že ředěné vzorky vykazují vyšší hodnotu L* a často i mírně vyšší sytost barvy. Nejnižší hodnoty L* i S byly pozorovány u neředěného Co_2SnO_4 připraveného z hydroxidů (L* = 27,94; S = 3,63), zatímco nejvyšší čistotu a světlost měly ředěné nátěry Mg pigmentů připravených z uhličitanu, zejména $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ (L* = 70,27; S = 23,08) a $CoMgSnO_4$ (L* = 69,62; S = 20,03), s odstínem v modré oblasti. Přídavek Mg do struktury jednoznačně posouvá barvu směrem k sytě modré a zároveň zvyšuje její intenzitu.

Vyšší teplota kalcinace měla většinou jen mírný vliv – některé vzorky byly o něco světlejší nebo sytější, ale trend vlivu výchozí suroviny a ředění zůstával zachován. Použití uhličitanu vedlo oproti hydroxidům k vyšší sytosti a čistším odstínům. Celkově byly nejvýraznější barevné vlastnosti dosaženy u Mg- sloučenin připravených z uhličitanu a následně ředěných v organickém pojivu.

Tabulka 19: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou z hydroxidů v organickém pojivu kalcinovaných při 1200 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	L*	a*	b*	H°	S
Keramická metoda s hydroxidy	$CoSnO_3$	32,93	-9,27	-3,36	199,92	9,86
	$CoSnO_3$ ředěný	64,75	-10,72	-6,65	211,81	12,62
	Co_2SnO_4	27,94	-3,43	-1,18	198,92	3,63
	Co_2SnO_4 ředěný	55,74	-6,33	-6,35	225,09	8,97
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	35,75	-8,64	-7,83	222,18	11,66
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ ředěný	68,07	-9,32	-8,82	223,42	12,83
	$CoMgSnO_4$	34,51	-11,37	-13,36	229,60	17,54
	$CoMgSnO_4$ ředěný	68,99	-12,56	-13,36	226,78	18,33

Tabulka 20: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou z hydroxidů v organickém pojivu kalcinovaných při 1300 °C

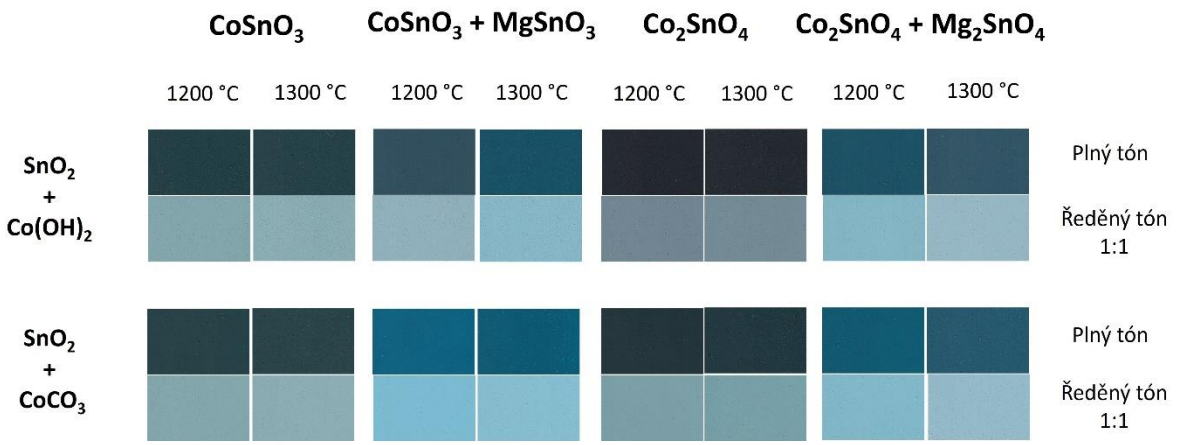
Metoda přípravy	Sloučenina	L*	a*	b*	H°	S
Keramická metoda s hydroxidy	$CoSnO_3$	33,55	-8,86	-3,70	202,69	9,60
	$CoSnO_3$ ředěný	66,74	-10,53	-6,68	212,38	12,47
	Co_2SnO_4	28,76	-3,87	-1,33	199,00	4,10
	Co_2SnO_4 ředěný	57,30	-7,12	-5,55	217,92	9,03
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	35,14	-11,37	-13,62	230,14	17,74
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ ředěný	69,77	-12,20	-13,32	227,52	18,07
	$CoMgSnO_4$	37,36	-9,33	-9,27	224,82	13,15
	$CoMgSnO_4$ ředěný	70,43	-9,30	-9,39	225,26	13,22

Tabulka 21: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou z uhličitanu v organickém pojivu kalcinovaných při 1200 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	L*	a*	b*	H°	S
Keramická metoda s uhličitanem	$CoSnO_3$	32,45	-9,42	-3,34	199,51	9,99
	$CoSnO_3$ ředěný	64,73	-10,57	-6,76	212,61	12,55
	Co_2SnO_4	29,09	-7,29	-3,06	202,76	7,91
	Co_2SnO_4 ředěný	62,12	-10,49	-7,59	215,88	12,95
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	38,29	-12,27	-22,97	241,89	26,04
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ ředěný	70,27	-13,81	-18,50	233,25	23,08
	$CoMgSnO_4$	37,39	-12,99	-16,88	232,41	21,30
	$CoMgSnO_4$ ředěný	69,62	-13,23	-15,04	228,66	20,03

Tabulka 22: Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou z hydroxidů v organickém pojivu kalcinovaných při 1300 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	L*	a*	b*	H°	S
Keramická metoda s uhličitanem	$CoSnO_3$	33,59	-8,85	-3,53	201,75	9,53
	$CoSnO_3$ ředěný	67,02	-10,37	-6,66	212,72	12,33
	Co_2SnO_4	30,46	-8,05	-4,12	207,07	9,04
	Co_2SnO_4 ředěný	62,42	-11,84	-7,91	213,75	14,24
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	36,94	-12,39	-18,22	235,79	22,03
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ ředěný	71,31	-12,81	-15,54	230,49	20,14
	$CoMgSnO_4$	38,33	-10,58	-12,45	229,63	16,34
	$CoMgSnO_4$ ředěný	71,45	-10,10	-11,17	227,88	15,06



Obrázek 24: Vzorník nátěrů pigmentů připravených keramickou metodou

3.2.6 Barevnost pigmentů v organickém pojivu připravené sol-gel metodou

Pigmenty připravené sol-gel metodou a kalcinované při 1100 °C vykazují výrazné rozdíly v barevných vlastnostech v závislosti na chemickém složení a ředění v organickém pojivu. Obecně lze pozorovat, že ředěné vzorky mají vyšší L* a často i vyšší sytost barvy, přičemž tón zůstává ve stejné oblasti, což naznačuje, že ředění ovlivňuje především vizuální intenzitu odstínu.

Mezi neředěnými vzorky vynikal zejména $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$, který dosáhl nejvyšší čistoty barvy (S = 26,28) i velmi nízkých hodnot souřadnic a* a b* (–12,28; –23,24), s odstínem H° = 242,14°, což odpovídá velmi syté modré barvě. Takto vysoké hodnoty sytosti nebyly dosaženy u žádné jiné metody ani kalcinační teploty. Oproti tomu, Co_2SnO_4 měl nižší L* = 29,31 i nižší sytost barvy S = 7,60, což odpovídá méně výrazné tmavé modré. Ředěné vzorky se vyznačovaly vyšší světlostí, přičemž např. $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ ředěný dosáhl L* = 69,30 a vysoké sytosti S = 23,38, což znamená, že i po zředění zůstává intenzita odstínu výrazná. V případě $CoMgSnO_4$ byl rozdíl mezi ředěným a neředěným vzorkem menší, oba vykazovaly podobnou sytost barvy, ale ředění zvýšilo světlost z L* = 36,67 na 66,32.

Tabulka 23: Barevné vlastnosti pigmentů připravených sol-gel metodou v organickém pojivu kalcinovaných při 1100 °C

Vzorek	L*	a*	b*	H°	S
$CoSnO_3$	32,73	-9,30	-3,83	202,38	10,06
$CoSnO_3$ ředěný	61,18	-11,19	-8,05	215,74	13,79
Co_2SnO_4	29,31	-6,96	-3,04	203,56	7,60
Co_2SnO_4 ředěný	57,81	-10,45	-7,96	217,29	13,14
$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	40,06	-12,28	-23,24	242,14	26,28
$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ ředěný	69,30	-13,49	-19,10	234,77	23,38
$CoMgSnO_4$	36,67	-12,32	-14,83	230,27	19,28
$CoMgSnO_4$ ředěný	66,32	-13,27	-14,73	228,00	19,83

3.3 Velikost částic

Velikost částic pigmentů byla hodnocena pomocí parametrů Dx(10), Dx(50) a Dx(90). Všechny pigmenty byly upraveny mletím v planetovém mlýnu Pulverisette 5

Pigmenty připravené srážecí metodou a kalcinované při 1000 °C (tab. 24) vykazovaly obecně jemné částice, zejména u čistých sloučenin Co_2SnO_4 a $CoSnO_3$, s Dx(50) pod 0,3 µm. Vzorky obsahující Mg, zejména $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$, měly výrazně vyšší hodnoty, především u varianty připravené srážením stanátů dusičnanem, kde Dx(90) dosahoval až 21,1 µm. Při kalcinaci při 1100 °C (tab. 25) došlo ke zvětšení částic u většiny vzorků, zejména u $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$, kde byla pozorována největší Dx(90) až 10,1 µm.

Tabulka 24: Velikost částic pigmentů připravených srážecí metodou kalcinovaných při 1000 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	Dx (10)	Dx (50)	Dx (90)
Srážení chloridů	Co_2SnO_4	0,03	0,15	6,16
	$CoMgSnO_4$	0,03	0,51	6,29
	$CoSnO_3$	0,03	0,25	5,48
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	0,12	1,71	8,14
Srážení stanátů dusičnanem	Co_2SnO_4	0,02	0,19	4,29
	$CoMgSnO_4$	0,11	1,40	8,62
	$CoSnO_3$	0,02	0,21	5,36
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	0,37	4,42	21,10
Srážení stanátů chloridem	Co_2SnO_4	0,02	0,16	4,54
	$CoMgSnO_4$	0,14	1,49	8,23
	$CoSnO_3$	0,02	0,13	2,59
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	0,30	2,74	15,60

Tabulka 25: Velikost částic pigmentů připravených srážecí metodou kalcinovaných při 1100 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	Dx (10)	Dx (50)	Dx (90)
Srážení chloridů	Co_2SnO_4	0,02	0,36	4,55
	$CoMgSnO_4$	0,03	0,85	8,34
	$CoSnO_3$	0,02	0,28	4,16
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	0,07	1,85	8,19
Srážení stanátů dusičnanem	Co_2SnO_4	0,02	0,19	3,79
	$CoMgSnO_4$	0,04	1,29	4,61
	$CoSnO_3$	0,02	0,33	4,55
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	0,21	1,78	10,10
Srážení stanátů chloridem	Co_2SnO_4	0,02	0,22	4,25
	$CoMgSnO_4$	0,04	1,40	8,12
	$CoSnO_3$	0,02	0,10	2,52
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	0,27	1,83	8,78

U pigmentů připravených keramickou metodou a kalcinovaných při 1200 °C (tab. 26) byly zjištěny velikosti částic konzistentně větší než u vzorků připravených srážením. Hodnoty Dx(50) byly naměřeny v rozmezí 1–2 μm, přičemž největší částice byly zaznamenány u vzorků $CoMgSnO_4$ a $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$.

Po zvýšení teploty kalcinace na 1300 °C (tab. 27) byla pozorována další růst velikosti částic, a to zejména u vzorků obsahujících hořčík. U vzorků připravených jak z hydroxidů, tak z uhličitanů, byly zaznamenány obdobné trendy – nárůst hodnot Dx(50) nad 2 µm u Mg-pigmentů.

Tabulka 26: Velikost částic pigmentů připravených keramickou metodou kalcinovaných při 1200 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	Dx (10)	Dx (50)	Dx (90)
Keramická metoda s hydroxidy	$CoSnO_3$	0,03	1,21	8,62
	Co_2SnO_4	0,03	1,08	5,11
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	0,16	1,95	8,03
	$CoMgSnO_4$	0,32	2,04	5,88
Keramická metoda s uhličitanem	$CoSnO_3$	0,03	1,24	4,36
	Co_2SnO_4	0,03	1,46	4,48
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	0,80	2,14	6,20
	$CoMgSnO_4$	0,32	1,91	5,63

Tabulka 27: Velikost částic pigmentů připravených keramickou metodou kalcinovaných při 1300 °C

Metoda přípravy	Sloučenina	Dx (10)	Dx (50)	Dx (90)
Keramická metoda s hydroxidy	$CoSnO_3$	0,04	1,50	5,09
	Co_2SnO_4	0,03	0,98	4,63
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	0,69	2,34	6,68
	$CoMgSnO_4$	0,61	2,22	5,97
Keramická metoda s uhličitanem	$CoSnO_3$	0,04	1,32	4,55
	Co_2SnO_4	0,03	1,40	4,61
	$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	0,59	2,10	5,26
	$CoMgSnO_4$	0,56	2,15	6,25

Pigmenty připravené sol-gel metodou (tab. 28) a kalcinované při 1100 °C vykazují výrazně větší rozptyl velikostí částic. Hodnoty Dx(90) byly naměřeny až do hodnot 63–72 µm u vzorků $CoSnO_3$ a Co_2SnO_4, což svědčí o přítomnosti aglomerátů. Přidáním hořčíku byla distribuce velikostí částic zúžena, zejména u vzorku $CoMgSnO_4$, u kterého byla naměřena hodnota Dx(90) pouze 4,1 µm.

Tabulka 28: Velikost částic pigmentů připravených sol-gel metodou kalcinovaných při 1100 °C

Vzorek	Dx (10)	Dx (50)	Dx (90)
$CoSnO_3$	0,506	1,71	72,5
Co_2SnO_4	0,502	1,62	63,2
$Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$	0,497	1,43	19,6
$CoMgSnO_4$	0,432	1,26	4,1

4 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla studovaná reprodukovatelnost historických postupů. Studiem historických receptářů bylo zjištěno, že potřebné informace pro přípravu pigmentů byly buď milné nebo neúplné. Doporučována teplota výpalu ve formě bílého žáru byla milná, dostačující byla teploto 900 – 1000 °C pro srážecí metody. Naopak velmi vhodnou informací byly vstupní suroviny a postupy přípravy sloučenin. Zásadní informaci byla separace sraženiny, jelikož bylo zjištěno, že jakékoliv urychlení metody separace znemožnilo filtraci dané sraženiny. Proto bylo přistoupeno k nejstarší metodě, a to filtrací přes skládaný filtr. Další důležitou informací, která byla výzkumem zjištěna, je jiné výsledné fázové složení pigmentu Coelinové modře, které je v literatuře uváděno $SnO_2 \cdot CoO$ resp. $CoSnO_3$. Naší studií bylo potvrzeno, že vzorec v literatuře uváděny je pravděpodobně správný, nicméně jde o sumární vzorec, který by měl být psaný ve formě $Co_2SnO_4 + SnO_2$. Dalším významným faktem bylo zjištění, že pro získání modrého odstínu Coelinové modře je nutná přítomnost prvku hořčíku. A jelikož bylo XRD analýzou zjištěno, že existují různé varianty pevných roztoků cíničitanů obsahujících hořčík a kobalt, jejich difrakční čáry se překrývají a jejich identifikace je velmi obtížná, mělo by správné složení Coelinové modře být psáno obecněji $Mg_{2-x}Co_xSnO_4 + SnO_2$.

Ve druhé části byly připravené vzorky chloridovou i stanátovou metodou pro obě kobaltnaté suroviny, kdy bylo zjištěno, že vliv kobaltnaté suroviny u stanátové metody nemá zásadní význam na fázové složení ani barevné vlastnosti výsledného pigmentu. Z hlediska hodnocení chloridové metody lze konstatovat, že touto metodou byly připraveny vzorky horších barevných vlastností, nicméně výhodou této metody byla lepší filtrovatelnost vzorků.

Vzorky Coelinové modře byly připraveny nestandartními metody, a to keramickou a sol-gel metodou. Z hlediska hodnocení keramické metody lze konstatovat, že pro získání potřebné fáze tzn. Co_2SnO_4/ $Mg_2SnO_4 + SnO_2$ je potřeba mnohem vyšší teplota, než u vzorků připravených srážením.

Z hodnocení hlediska barevnosti touto metodou byly připraveny velmi podobných vlastností jako u srážení, nicméně srážecí metoda vykazovala stále lepší parametry. Hodnocení sol-gel metody lze konstatovat, že touto metodou se nepodařilo připravit pigment o požadovaném složení. Všechny vzorky obsahovali část nezreagovaného oxidu kobaltu. Což se projevilo na barevných vlastnostech pigmentů připravených touhle metodou.

Vzorek $Co_{0,5}Mg_{0,5}SnO_3$ připravený stanátovou metodou z dusičnanu kobaltnatého a hořečnatého s fázovým složením $MgCoSnO_4 + SnO_2$, kalcinovaný při teplotě 1000 °C po dobu 1 hodiny a rychlosti ohřevu 5 °C / min vykazoval ideální barevné vlastnosti v prášku i organickém pojivu. Proto byla tato metoda zvolena jako nejvhodnější.

5 POUŽITÁ LITERATURA

[1] HEMPELMANN, Uwe, Gunter BUXBAUM a Hans G. VÖLZ. Introduction. In: *Industrial Inorganic Pigments* [online]. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd, 2005, s. 1–50. ISBN 978-3-527-60373-2. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/3527603735.ch1

[2] BRAUN, Juergen H., Andrejs BAIDINS a Robert E. MARGANSKI. TiO2 pigment technology: a review. *Progress in Organic Coatings* [online]. 1992, **20**(2), 105–138. ISSN 0300-9440. Dostupné z: doi:10.1016/0033-0655(92)80001-D

[3] ZHAO, Qing, Zhenhua YAN, Chengcheng CHEN a Jun CHEN. Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond. *Chemical Reviews* [online]. 2017, **117**(15), 10121–10211. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.7b00051

[4] OUNNUNKAD, Kontad (formerly Suriya) a Sukon PHANICHPHANT. Cellulose-precursor synthesis of nanocrystalline Co0.5Cu0.5Fe2O4 spinel ferrites. *Materials Research Bulletin* [online]. 2012, **47**(2), 473–477. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2011.10.012

[5] MARCO, José F., J. Ramón GANCEDO, Mercedes GRACIA, Juan Luis GAUTIER, Edmundo I. RÍOS, Helen M. PALMER, Colin GREAVES a Frank J. BERRY. Cation distribution and magnetic structure of the ferrimagnetic spinel NiCo2O4. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2001, **11**(12), 3087–3093. ISSN 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/B103135J

[6] LIANG, Yongye, Yanguang LI, Hailiang WANG, Jigang ZHOU, Jian WANG, Tom REGIER a Hongjie DAI. Co3O4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nature Materials* [online]. 2011, **10**(10), 780–786. ISSN 1476-4660. Dostupné z: doi:10.1038/nmat3087

[7] WHITTINGHAM, M. Stanley. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews* [online]. 2004, **104**(10), 4271–4301. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr020731c

[8] SEITZ, Linsey C., Colin F. DICKENS, Kazunori NISHIO, Yasuyuki HIKITA, Joseph MONTOYA, Andrew DOYLE, Charlotte KIRK, Aleksandra VOJVODIC, Harold Y. HWANG, Jens K. NORSKOV a Thomas F. JARAMILLO. A highly active and stable IrOx/SrIrO3 catalyst for the oxygen evolution reaction. *Science (New York, N.Y.)* [online]. 2016, **353**(6303), 1011–1014. ISSN 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.aaf5050

[9] RIFFAULT DES HÊTRES, J.R.D.R., A.D. VERGNAUD, G.A. TOUSSAINT, F. MALEPEYRE a A.A. FESQUET. Manufacture of Colors. In: *A Practical Treatise on the Manufacture of Colors for Painting: Comprising the Origin, Definition, and Classification of Colors; the Treatment of the Raw Materials Etc* [online]. B.m.: H.C. Baird, 1874, s. 354–356. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=HfXwAAAAIAAJ

[10] HURST, G.H. Blue pigments. In: *Painters' Colours, Oils, and Varnishes: a Practical Manual* [online]. B.m.: C. Griffin, 1892, s. 221–223. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=b146AAAAMAAJ

[11] TERRY, G. Blues. In: *Pigments, Paint and Painting: A practical book for practical men* [online]. B.m.: DigiCat, 1895, s. 12. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=H8aIEAAAQBAJ

[12] CHURCH, A.H. Blue pigments. In: *The Chemistry of Paints and Painting* [online]. B.m.: Seeley, 1890, s. 187–188. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=a4c6AAAAMAAJ

[13] BERSCH, J. Blue cobalt pigments. In: *The Manufacture of Mineral and Lake Pigments ...* [online]. B.m.: Scott, Greenwood & Son, 1901, s. 230. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=zynczgEACAAJ

[14] ROY, Ashok. The Palettes of Three Impressionist Paintings. *National Gallery Technical Bulletin*. 1985, **9**, 12–20. ISSN 01407430.

[15] WILSON-BAREAU, Juliet. Art in the Making. Impressionism. London, National Gallery. *The Burlington Magazine*. 1991, **133**(1055), 127–129. ISSN 00076287.

[16] SZAFRAN, Y., L. RIVERS, A. PHENIX, T. LEARNER, E.G. LANDAU a S. MARTIN. *Jackson Pollock's Mural: The Transitional Moment* [online]. B.m.: J. Paul Getty Museum, 2014. Getty Publications - Series. ISBN 978-1-60606-323-1. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=SVO6AgAAQBAJ

[17] Cerulean blue. *ColourLex* [online]. [vid. 2024-04-27]. Dostupné z: https://colourlex.com/project/cerulean-blue/

[18] *Mindat.org* [online]. [vid. 2025-05-04]. Dostupné z: https://www.mindat.org/

[19] *Mineralogy Database* [online]. [vid. 2025-05-04]. Dostupné z: https://www.webmineral.com/

[20] *Mindat.org* [online]. [vid. 2025-05-15]. Dostupné z: https://www.mindat.org/

[21] *Synthesis of nanocomposite materials based on cobalt-doped tin oxide and study of their physicochemical properties | Russian Journal of Applied Chemistry* [online]. [vid. 2025-05-12]. Dostupné z: https://link.springer.com/article/10.1134/S1070427216020087

[22] *(PDF) A new composite, Co–Sn metal oxide anode for lithium ion batteries* [online]. [vid. 2025-05-12]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/268423945_A_new_composite_Co-Sn_metal_oxide_anode_for_lithium_ion_batteries

[23] GAO, Shang, Chenyu WANG, Xinmeng LI, Ruihua YUAN, Qin ZHANG, Juan ZHAO a Hongwei CHU. Amorphous CoSnO3 for conductometric triethylamine gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2024, **401**, 135086. ISSN 0925-4005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2023.135086

[24] PREMKUMAR, V. K., G. SIVAKUMAR, S. DINESH a S. BARATHAN. Facile hydrothermal synthesis of cobalt stannate (Co2SnO4) nano particles for electrochemical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2017, **28**(6), 4780–4787. ISSN 1573-482X. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-016-6123-8

[25] WANG, G., X. P. GAO a P. W. SHEN. Hydrothermal synthesis of Co2SnO4 nanocrystals as anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2009, **192**(2), 719–723. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.074

[26] CONNOR, P. A. a J. T. S. IRVINE. Novel tin oxide spinel-based anodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2001, **97–98**, Proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries, 223–225. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-7753(01)00545-6

[27] RAJ, Balasubramaniam Gnana Sundara, Senniyappan BHUVANESHWARI, Jerry J. WU, Abdullah M. ASIRI a Sambandam ANANDAN. Sonochemical synthesis of Co2SnO4 nanocubes for supercapacitor applications. *Ultrasonics Sonochemistry* [online]. 2018, **41**, 435–440. ISSN 1350-4177. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.10.006

[28] SHAMIRIAN, Armen, Mohammad EDRISI a Mahnaz NADERI. Synthesis, Characterization, and Optimization of Co2SnO4 Nanoparticles via Co-precipitation Method. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2013, **22**(1), 306–311. ISSN 1544-1024. Dostupné z: doi:10.1007/s11665-012-0237-9

[29] ALI, Asif, Yi W. CHIANG a Rafael M. SANTOS. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals* [online]. 2022, **12**(2). ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min12020205

[30] STANJEK, H. a W. HÄUSLER. Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine Interactions* [online]. 2004, **154**(1), 107–119. ISSN 1572-9540. Dostupné z: doi:10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38

[31] ČIČMANEC, P., M. HÁJEK a H. DROBNÁ. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. 2016.

[32] *Dehydration Process and Mechanism of Magnesium Nitrate Hexahydrate Using Thermal Analysis Technique* [online]. [vid. 2025-05-12]. Dostupné z: https://www.mater-rep.com/EN/10.11896/cldb.19120063

[33] *(PDF) Thermogravimetry Analysis for Characterization of Nanomaterials* [online]. [vid. 2025-05-12]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/312222177_Thermogravimetry_Analysis_for_Characterization_of_Nanomaterials

[34] ROTH, R. S. *Classification of perovskite and other ABO3-type compounds* [online]. B.m.: National Bureau of Standards, 1957 [vid. 2025-05-12]. Dostupné z: http://archive.org/details/jresv58n2p75

[35] COFFEEN, William W. Ceramic and Dielectric Properties of the Stannates. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1953, **36**(7), 207–214. ISSN 1551-2916. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1953.tb12869.x

[36] VERMA, Anjali, Jun LI, Arthur P. RAMIREZ a M. A. SUBRAMANIAN. Understanding color variation with site distribution in inverse spinel structure via neutron diffraction, magnetism, and optical studies. *Progress in Solid State Chemistry* [online]. 2024, 100455. ISSN 0079-6786. Dostupné z: doi:10.1016/j.progsolidstchem.2024.100455