

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2025

Filip Hajda

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Historické pigmenty na bázi $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ dopované Ni a Zn
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Filip Hajda**
Osobní číslo: **C22071**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Historické pigmenty na bázi $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ dopované Ni a Zn**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

- Na základě dostupných historických studií a elektronických zdrojů vypracujete literární rešerši zaměřenou na přípravu a vlastnosti historického pigmentu Coelinova modř.
- Pomocí zvolené historické metody připravte pigmenty, kde ve složení $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ částečně nahradíte hořčík niklem a zinkem.
- Ověřte vliv teploty výpalu na fázové složení a barevné vlastnosti připravených produktů.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání bakalářské práce: **17. února 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2025**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

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

V Pardubicích dne 17. února 2025

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 23. 6. 2025

Filip Hajda

Poděkování

Děkuji vedoucí práce Ing. Janě Luxové, PhD. za zajímavé téma a cenné odborné rady. Také bych chtěl poděkovat rodině za podporu při studiu.

Bakalářská 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

Práce je věnována studiu historického pigmentu s názvem Coelinova modř neboli Caeruleum. Z chemického pohledu jde o pigment na bázi kobaltu a cínu. Ale zásadní pro získání modré barvy je přítomnost hořčíku ve struktuře sloučeniny. Tyto pigmenty byly připraveny pomocí postupů uvedených v historických receptářích, konkrétně srážecí reakcí mezi cíničitanem draselnatým, dusičnanem kobaltnatým a hořečnatým, přičemž hořčík byl částečně nahrazován niklem nebo zinkem. Precipitáty byly kalcinovány v teplotním režimu 900-1000 °C po dobu 3 h. Hlavním úkolem této práce pak bylo zkoumat vliv dopantů niklu a zinku na vlastnosti této modři, zejména na fázové složení pigmentů pomocí rentgenové difrakce, barevné vlastnosti a velikost částic.

KLÍČOVÁ SLOVA

Caeruleum, cíničitan kobaltnatý, modré pigmenty, Ni a Zn

TITLE

Historical pigments based on $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ doped with Ni and Zn

ANNOTATION

The work is devoted to the study of a historical pigment called Coelin's blue or Caeruleum. Chemically, it is a cobalt-tin-based pigment. However, the presence of magnesium in the compound structure is essential for obtaining the blue colour. These pigments were prepared using procedures outlined in historical recipe books, specifically a precipitation reaction between potassium stannate, cobalt and magnesium nitrate, with the magnesium being partially replaced by nickel or zinc. The precipitates were calcined at a temperature regime of 900-1000 °C for 3 h. The main task of this work was to investigate the effect of nickel and zinc dopants on the properties of this blue, especially on the phase composition of pigments using X-ray diffraction, colour properties and particle size distribution.

KEYWORDS

Caeruleum, cobalt stannate, blue pigments, Ni and Zn

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK	8
SEZNAM ZKRATEK	9
ÚVOD	10
1 TEORETICKÁ ČÁST	11
1.1 Coelinova modř historicky	11
1.1.1 O Coelinově modři	11
1.1.2 Kdo objevil Coelinovu modř	11
1.1.3 Přípravy Coelinové modři	12
1.1.4 Přípravy kobaltnatých rud pro pigment	12
1.2 Coelinova modř dnes	13
1.2.1 Chemické složení Coelinové modři	13
1.3 Mg_2SnO_4	14
1.3.1 Struktura Mg_2SnO_4	14
1.3.2 Příprava Mg_2SnO_4 a jeho dopovaných variant	14
1.3.3 Fotoluminiscence Mg_2SnO_4	16
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
2.1 Použité chemikálie, zařízení a pomůcky	18
2.1.1 Použité chemikálie	18
2.1.2 Použité zařízení	18
2.1.3 Použité pomůcky	18
2.2 Příprava pigmentů na bázi $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$	18
2.3 Měření rentgenové difrakce	20
2.4 Měření barevnosti	20
2.5 Měření velikosti částic	21
2.6 Mletí	21
3 VYHODNOCENÍ	22
3.1 Měření rentgenové difrakce	22
3.2 Měření barevnosti	26
3.3 Měření velikosti částic	31
ZÁVĚR	33
LITERATURA	35
PŘÍLOHY	38

Seznam obrázků a tabulek

Tabulka 1: Složení připravovaných pigmentů	19
Obr. 1: Rentgenový záznam STANDARDU	24
Obr. 2: Rentgenový záznam vzorku 5 Zn-Mg	25
Obr. 3: Rentgenový záznam vzorku 5 Ni-Mg	25
Obr. 4: Závislost barevných souřadnic a^* na b^* pro nemleté vzorky vypálené při 900 °C	28
Obr. 5: Závislost barevných souřadnic a^* na b^* pro mleté vzorky vypálené při 900 °C	28
Obr. 6: Závislost barevných souřadnic a^* na b^* pro nemleté vzorky vypálené při 1000 °C	30
Obr. 7: Závislost barevných souřadnic a^* na b^* pro mleté vzorky vypálené při 1000 °C	30
Obr. 8: Vzorník práškových pigmentů vypálených při 900 °C	38
Obr. 9: Vzorník práškových pigmentů vypálených při 1000 °C	38
Tabulka 2: Fázové složení připravených pigmentů	39
Tabulka 3: Naměřená a vypočítaná data při měření barevnosti pro vzorky vypálené při 900 °C	40
Tabulka 4: Naměřená a vypočítaná data při měření barevnosti pro vzorky vypálené při 1000 °C	40
Tabulka 5: Naměřené hodnoty velikostí částic pro vzorky vypálené na 900 °C	41
Tabulka 6: Naměřené hodnoty velikostí částic pro vzorky vypálené na 1000 °C	41

Seznam zkratek

XRF – Rentgenová fluorescence

XRD – Rentgenová difrakce

OM – optická mikroskopie

SEM-EDS – Skenovací elektronová mikroskopie – Energo-disperzní rentgenová spektroskopie

FTIR – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

PVP – polyvinylpyrrolidon

L* - světlost/tmavost

a*, b* - barevné souřadnice

S – sytost barvy

H°- barevný odstín

ΔE_{CIE}^* – celková barevná diference

ICCD-PDF2 – databáze rentgenové difrakce

Úvod

U pigmentů, používaných pro restaurátorské účely, musí být ověřován historický postup jejich přípravy, aby se vzniklý pigment skutečně shodoval s pigmentem historickým. Navíc je důležité vědět, zda jsou postupy realizovatelné a reprodukovatelné, protože historické záznamy bývají často obecné. Proto restaurátoři analyzují reálné pigmenty z výtvarných děl a porovnávají je s pigmenty připravenými v laboratoři pomocí historických postupů. V době objevení Coelinovy modře bylo odstraňování doprovodných nečistot ze suroviny kobaltu nedokonalé a tyto nečistoty se zabudovaly do krystalové mřížky historického pigmentu, který následně umělci přenesli na malířské plátno. Výzkumem pigmentů s názvem Coelinova modř vyplynulo, že zásadní pro získání modrého blankytného odstínu je přítomnost hořčíku v pigmentu. Nicméně se tato důležitá informace v dobových knihách neuváděla. Proto je znalost, nejen chování reakčních směsí při výpalu, ale zejména změna barvy, a to, jak nečistoty barvu ovlivňují, velmi důležitý poznatek.

Cílem této bakalářské práce bylo připravit vzorky Coelinovy modře, tj. pigmentu cíničitanu hořečnato-kobaltnatého dopované niklem a zinkem. Hlavním úkolem bylo slevovat fázové složení v závislosti na teplotě výpalu a studovat barevné vlastnosti a velikost částic, respektive jejich změny oproti STANDARDU. Tyto studované pigmenty byly připraveny jednou z nejvíce zmiňovaných metod v historických pojednáních. K přípravě pigmentu byla použita srážecí stanátová metoda, kdy jako hlavní výchozí látky sloužily cíničitan draselný a dusičnany kobaltnatý a hořečnatý. Částečnou substitucí byl nahrazován hořčík dopanty niklem a zinkem, jako nejčastějšími nečistotami. Tato práce tedy přináší poznatky o vlivech těchto dvou prvků na vlastnosti této modré barvy.

1 Teoretická část

1.1 Coelinova modř historicky

1.1.1 O Coelinově modři

Coelinova modř neboli Cæruleum nebo Cerulean blue je světle modrý až nazelenalý pigment, který není ovlivňován atmosférickými podmínkami nebo světlem, je také odolný vůči alkáliím i kyselinám. Tento pigment nemá taky fialový odstín ani pod umělým světlem.[1]

Pod názvem Cæruleum se skrývají dva pigmenty. Prvním je pigment používaný ve starověkém Egyptě, kde byl nalezen na různých malbách a freskách. Tento pigment se skládal z oxidu křemičitého (SiO_2 63,7 hm. %), oxidu vápenatého (CaO 14,3 hm. %), oxidu měďnatého (CuO 21,3 hm. %) a oxidu železitého (Fe_2O_3 0,6 hm. %). Oxid železitý je vzhledem k malému množství nečistota a pigment se tedy skládá z disilikátů mědi a vápníku (4SiO_2 , CaO , CuO). Druhý pigment je novější a obsahuje oxidy cínu a kobaltu [1,2]. Tento pigment je také předmětem této práce. V několika historických pojednáních se složení tohoto cærulea uvádí následovně: oxid cíničitý (SnO_2) z 49,66 hm. %, oxid kobaltnatý (CoO) z 18,66 hm. % a oxid křemičitý (SiO_2) se síranem vápenatým (CaSO_4) z 31,68 hm. %.[1,3] V dalších knihách však síran vápenatý ve složení není uveden, nicméně jako třetí složka je zmíněn pouze oxid křemičitý [2,4]. Pouze jeden zdroj pak uvádí, že Coelinova modř se skládá ze směsi oxidů cínu a kobaltu [5]. Avšak novodobá studie autora Laurieho říká, že tato modrá barva obsahuje cín, kobalt a hořčík.[6]

1.1.2 Kdo objevil Coelinovu modř

Její prvním objevitelem byl v roce 1789 Albert Höpfner [7], ale i když byl tento modrý pigment znám, nebyl používán jako malířský pigment až do roku 1870, kdy ho v Anglii představil George Rowney (anglický dodavatel barev pro potřeby umělců) pod jménem Ceruleum. Ten byl odvozen z latinského caeruleum, což znamená barva nebe, resp. světle modrá.[8]

1.1.3 Přípravy Coelinové modři

Jednou z historických příprav Coelinové modři je smíchání roztoku cíničitánu draselného s roztokem kobaltu, kdy vzniká světle červená sraženina, která poté zhnědne. Po kalcinaci při bílém žáru vzniká modrý prášek. Složení tohoto Cærulea je udáváno jako cíničitan kobaltnatý s oxidem cíničitým (cíničitá kyselina) a se síranem vápenatým.[1]

Další alternativou přípravy je srážení cíničitánu sodného s dusičnanem kobaltnatým, kdy po promytí a kalcinaci při červeném žáru vzniká modrý prášek, nebo srážení směsi roztoků kobaltu a cínu křemičitanem sodným.[2]

Čtvrtou variantou přípravy je zvlhčování oxidu cíničitého dusičnanem kobaltnatým a následná kalcinace. Pátou volbou je pak srážení cíničitánu draselného s chloridem kobaltnatým, kdy se sraženina promyje a zfiltruje, následně se k ní přidá čistý křemen a pak se kalcinuje.[3]

Poslední možností je rozpuštění cínu v kyselině dusičné na oxid cíničitý, poté se přidá dusičnan kobaltnatý a směs se do sucha odpaří. Prášek je potom kalcinován.[4]

Z receptářů byly známy jen obecné postupy a použité látky, někdy nebyly známy ani použité sloučeniny. Častou chybějící informací byla teplota kalcinace a doba výpalu. Nicméně v některých pojednáních byla zmíněna barva plamene. Dalším postrádajícím faktem je koncentrace použitých roztoků při srážení. Sice většina knih uváděla složení výsledného pigmentu, ale koncentraci reaktantů neuváděl nikdo.

1.1.4 Přípravy kobaltnatých rud pro pigment

V přírodě se kobalt těžil ve formě oxidické rudy s nečistotami železa, arsenu, síry atd. Ty nejkvalitnější rudy se nacházely v Sasku, ale spousta kobaltnatých rud byly nalezeny také ve Velké Británii. Ze Saska dovážená surovina, využívaná pro výrobu pigmentů a smaltů, se nazývala Zaffre. Vyráběla se z kobaltnaté rudy kalcinací, kdy síra a arsen z rudy vytékaly, a poté se tento nečistý oxid kobaltů smíchal s dvojnásobkem své váhy práškového pazourku.[9]

Další kniha uváděla zpracování švédské rudy z Tunabergu, která se také skládala z kobaltu, arsenu, železa a síry. Po rozdrčení, byla tato ruda kalcinována, dokud nebyly rozptýleny všechny páry arsenu. Ruda byla pak rozpuštěna v přebytku kyseliny dusičné a do téměř sucha odpařena. Poté byla tato usazenina rozpuštěna ve vařící vodě a následně zfiltrována, čímž se oddělil arseničnan železa, který byl ve formě usazeniny. Tato čistá kapalina se pak srážela

uhličitanem sodným a vznikala sraženina fosforečnanu kobaltu, která byla používána na výrobu pigmentů.[10]

Poslední metoda zpracování kobaltu zahrnovala rozpouštění oxidu kobaltnatého ve třech podílech kyseliny chlorovodíkové a odpaření do sucha. Odparek byl pak rozpuštěn v šesti podílech vody a roztok byl srážen sulfanem (H_2S) dokud se tvořila sraženina. Nakonec byla suspenze opět odpařena do sucha, rozpuštěna ve vodě a vysrážena sodou.[3]

1.2 Coelinova modř dnes

1.2.1 Chemické složení Coelinové modři

Chemické složení Coelinové modři je obecně ve všech dostupných literaturách uváděno jako $CoO \cdot SnO_2$. Nicméně na základě experimentů provedených v diplomové práci Bc. Jana Janků bylo zjištěno, že barva sloučenin cíničitanu kobaltnatého není modrá, ale zelená. Pro získání modrého odstínu pigmentu s názvem Coelinova modř je nutná přítomnost prvku hořčíku a výsledné složení Coelinovy modře by mělo být správně uváděno jako $Mg_{2-x}Co_xSnO_4 + SnO_2$. [11] Tato myšlenka byla také potvrzena v pracích autorů [12,13].

Ve studii věnující se obnovování Konstantinosových Parthenisových spálených děl byly dělány různé analýzy, aby se zjistilo složení použitých pigmentů a díla se mohly restaurovat. Jako kvalitativní metoda byla použita nedestruktivní in situ XRF analýza na několika různých barevných místech. Pomocí OM a SEM-EDS metod se především zjišťovala textura zrn a prováděla chemická analýza, která se prováděla taky Ramanovou spektrometrií. Pro upřesnění pak byla v některých případech ještě provedena XRD a FTIR analýza. U modré barvy na plátnech byl detekován pigment Coelinova modř. Tato modř měla průměrnou velikost zrna 2 μm a obsahovala prvky kobalt, cín a hořčík.[12]

Analýzou 21 kobaltových pigmentů používaných v umění se zjistilo složení těchto sloučenin, kdy byl Ramanovou spektroskopií nalezen spinelový minerál $(Co,Mg)_2SnO_4$. Tyto minerály krystalizují ve formě inverzního spinelu $[B(AB)O_4]$, kdy jeden kationt A a kationt B, zabírají polovinu oktahedrálních míst a další kationt B zabírá osminu tetrahedrálních míst a můžou vytvářet také orthostanátové pevné roztoky s krajními případy Co_2SnO_4 a Mg_2SnO_4 . Byl také detekován záznam kasiteritu (SnO_2), který byl nejspíš nezreagovaný reagent.[13]

1.3 Mg₂SnO₄

1.3.1 Struktura Mg₂SnO₄

Mg₂SnO₄ je inverzní spinel, patřící do prostorové skupiny Fd3m, kde Mg²⁺ kationty okupují tetrahedrální a oktahedrální místa a Sn⁴⁺ jsou jen v oktahedrálních místech. Co se týče umístění dopantů, tak například Co²⁺ kationty se vzhledem k modré barvě nacházejí v tetrahedrálních místech.[14] Další dopanty, jako např. Cr³⁺ kationty, okupují ale místa Mg²⁺ v oktahedrální pozici, kdy je potřeba pouze jeden elektron na kompenzaci náboje.[15]

Keramické materiály připravené z Mg₂SnO₄ mají vysoký odpor, nízkou kapacitu nízkou dielektrickou konstantu a nízkou ztrátu materiálu s velmi nízkými teplotními koeficienty kapacity a dielektrickými konstantami v rozmezí 27-300 °C. Tyto charakteristiky mají velmi nízkou závislost na teplotě.[16]

1.3.2 Příprava Mg₂SnO₄ a jeho dopovaných variant

Příprava Mg₂SnO₄:Co²⁺

Tato látka se dá připravit kalcinací směsí prášků MgO, SnO₂ a CoCO₃, které byly smíchány v achátové třecí misce. Poté byla tato směs stlačena do tablet o průměru 1,0 cm a váze 0,7 g a vložena do hliníkového kelímku. Ten byl zahříván na teplotu 1200 °C po dobu 6 hodin v peci za atmosférického tlaku. Bylo zjištěno pomocí XRD analýzy, že připravené vzorky obsahují malé množství SnO₂ fáze, jehož přítomnost lze vysvětlit hygroskopickými vlastnostmi MgO, kdy tento oxid pohlcuje vodu, tudíž jeho skutečná hmotnost je větší než navážená. Tento problém nebyl vyřešen ani předehřátím na 100 °C.[14]

Příprava (Mg₂SnO₄-SnO₂):Cr³⁺

Komentovaná studie uváděla podobnou metodu přípravy jako u minulé syntézy, kdy přidávali Cr₂O₃ místo CoCO₃. Prášek iniciační směsi byl navážen a rozmělněn, poté axiálně stlačen do tablet o průměru 13 mm a tloušťce 1 mm pod tlakem 296 MPa. Tablety byly pak vloženy do opět do hliníkových kelímků na sintrování a byly umístěny do elektrické pece, kde byly zahřívány do teploty 1200 °C. Zde zůstaly 6 hodin, přičemž rychlost ohřevu byla 10 °C/min. Touto metodou také vznikaly fáze Mg₂SnO₄ a SnO₂. [15]

Mg₂SnO₄ nanoluminofor dopovaný Eu³⁺

Uvedený způsob přípravy byl odlišný od předchozích, kdy se specifikované množství Eu(NO₃)₃·5H₂O (3 mol. % Eu) rozpustilo v 15 ml ethanolu a po kapkách se přidávalo do směsi Mg(NO₃)₂·6H₂O, SnCl₂·2H₂O a kyseliny citronové (C₈H₈O₇·H₂O). Vzniklý roztok pak byl dán do křemenného kelímku a vložen do pece na 2 hodiny při teplotě 130 °C, aby zgelovatěl. Kelímek s gelem byl pak přesunut do muflové pece na 1 hodinu při teplotě 800 °C. I tento vzorek obsahoval malé množství SnO₂. [17]

Mg₂SnO₄

V této studii bylo popsáno několik způsobů přípravy nedopovaného Mg₂SnO₄, kdy prvním byla syntéza v pevné fázi. V postupu byly použity MgO, Mg(NO₃)₂·6H₂O a 4MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O jako Mg prekurzory a SnO₂ jako zdroj Sn. Vzniklá směs pak byla zahřáta na teplotu mezi 900 až 1400 °C pro získání Mg₂SnO₄. [18]

Druhým syntézním způsobem bylo smíchání dvou roztoků, a to roztoku kyseliny citronové a Mg(NO₃)₂ s roztokem kyseliny citronové a citrátu cínu. Tato směs pak byla zahřáta na 90 °C, pak byl přidán ethylenglykol. Vzniklá viskózní kapalina byla kalcinována na 300 °C, aby se získal prášek, který byl následně žihán 1 hodinu při teplotě 700 °C. [18]

Třetí popsanou metodou je termická syntéza směsi kovů Mg/Sn pod inertní atmosférou (argonem). Syntéza byla nejdříve uskutečněna při teplotě 250 °C, aby se roztavil cín, a pak 2 hodiny při teplotě 775 °C. Při této teplotě vznikala směs Mg₂Sn, Sn a Mg₂SnO₄. Aby vznikl čistý Mg₂SnO₄ bez SnO₂, muselo se dosáhnout teploty 1200 °C. [18]

Jako čtvrtou možností přípravy bylo uvedeno připravení kaše z SnCl₄·5H₂O a PVP (polyvinylpyrrolidon). Do této kaše byl pak za silného míchání přidán roztok NaOH a celá směs pak byla přelita do roztoku Mg(NO₃)₂. Výsledný roztok byl pak dán do autoklávu a zahříván 24 hodin při teplotě 180 °C. Vzniklý MgSn(OH)₆, byl pak zfiltrován, promyt a nakonec kalcinován při teplotě 850 °C v dusíkové atmosféře 5 hodin. [18]

Poslední metodou, kterou tato studie popsala byla reakce stechiometrického množství 4MgCO₃·Mg(OH)₂·xH₂O a SnC₂O₄. Po navážení vstupních surovin byla směs magneticky míchána 6 hodin a poté přes noc dána na odpaření rozpouštědla při teplotě 50 °C. Aby byl prášek mechanicky aktivovaný, provedlo se vysokoenergetické suché mletí, kdy byly prášky vloženy do zirkoniových nádob a umístěny v planetovém mlýnu. Poměr mezi mlecími kuličkami a práškem byl 7:1 a mlýn operoval při 550 otáčkách za minutu po dobu 5 hodin.

Nakonec byly vzorky dány do hliníkového kelímku a v peci ohřívány rychlostí 10 °C/min do teplot 750, 800, 850, 900, 950 a 1000 °C.[18]

Mg₂SnO₄ připravený modifikovanou Pechiniho metodou

Tato metoda spočívala v tom, že byla smíchána 0,1 M HNO₃ s kovovým cínem v ledové lázni. Poté k nim byla přidávána kyselina citronová a zároveň NH₄OH pro udržování pH na hodnotě 3. Zároveň se ve druhé kádince připravil citrát hořečnatý smícháním kyseliny citronové a Mg(NO₃)₂. Oba vzniklé citráty se smíchaly při teplotě 70 °C a byl k nim přidán ethylenglykol. Při zahřátí na teplotu 90 °C došlo k polymerizaci na pryskyřici, která byla na 90 minut dána do pece při teplotě 300 °C. Vzniklý prášek byl rozetřen ve třecí misce a kalcinován v peci v kyslíkové atmosféře 5 hodin na teplotu 350 °C. Nakonec byl prášek rozdělen a žihán při teplotách 600-900 °C 2 hodiny.[19]

Mg₂SnO₄@SnO₂

Tato látka byla syntetizovaná sol-gel spalovací metodou, kdy byly SnO₂, HNO₃ a Mg(NO₃)₂·6H₂O přidány do destilované vody, při míchání za teploty 90 °C 1 hodinu. Jako chelatační činidlo byl použit glycin (C₂H₅NO₂). Pomocí amoniaku bylo upraveno pH na 9,5 a sol byl vložen do ultrasonické lázně při teplotě 40 °C na 45 minut. Aby se generoval viskózní gel, byla směs ohřívána na 90 °C po dobu 13 hodin. Nakonec byl vzniklý gel kalcinován při teplotě 600 °C 2 hodiny.[20]

1.3.3 Fotoluminiscence Mg₂SnO₄

Fotoluminiscence je záření, které je emitováno, když světlem excitované elektrony ve vyšších energetických hladinách, klesnou zpátky na nižší energetickou hladinu a vyzáří záření ve formě fotonu o specifické energii odpovídající rozdílu energií těch dvou hladin.[21]

V jedné studii byla popsána fotoluminiscence cíničitanu hořečnatého, kdy spektra získaná při různých teplotách (84-300) vykazovaly emisní záření při 400-500 nm, přičemž nejvyšší pík byl získán při teplotě 120 K při 414 nm. Zvyšování teploty zeslabovalo intenzitu emisního záření.[22]

V dalším výzkumu byla zpracovávána data, kdy Mg₂SnO₄ obsahoval dopant Co²⁺. Byly detekovány dvě skupiny emisních spekter, a to od vlnové délky 650 nm do 780 nm a od 800 nm do 900 nm.[14]

Pokud byl Mg_2SnO_4 dopován ionty Cr^{3+} bylo emisní spektrum intenzivní při širokém intervalu vlnových délek od 450 nm do 900 nm, kdy excitace proběhla při 300 nm. Z toho vyplývá, že tento materiál by mohl být použit jako světlo emitující systém, který při pokojové teplotě pokrývá viditelné/blízké infračervené spektrum.[15]

Při dopování této látky Eu^{3+} byly emisní spektra v rozmezí vlnových délek 419-529 nm a 592 nm. Tyto dopované vzorky také projevovaly vysokou kvantovou účinnost a delší délku života.[16]

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie, zařízení a pomůcky

2.1.1 Použité chemikálie

Hexahydrát dusičnanu hořečnatého	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99,0 %	PENTA chemicals unlimited, CZ
Hexahydrát dusičnanu kobaltnatého	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 100,0 %	Lach-ner, CZ
Trihydrát cíničitanu draselného	$K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$, 95 %	Thermoscientific, USA
Hexahydrát dusičnanu nikelnatého	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 100 %	HiChem, CZ
Hexahydrát dusičnanu zinečnatého	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99,0 %	Lach-ner, CZ

2.1.2 Použité zařízení

Elektrická laboratorní pec 1013L	Clasic CZ spol s.r.o. ČR
Ultrascan VIS	Hunterlab, USA
Miniflex 600	Rigaku, JPN
Mastersizer MU 3000	Malvern Instr, VB
Pulverisette	FRITSCH, DE
Magnetická míchačka technokartell	Merci, CZ

2.1.3 Použité pomůcky

Běžné laboratorní pomůcky

2.2 Příprava pigmentů na bázi $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$

Syntéza historických pigmentů na bázi $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ je založena na srážecí reakci mezi $Mg(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ a K_2SnO_3 , kdy je připravena sraženina, která je následně podrobena kalcinaci. Úkolem této práce bylo připravit sloučeniny, kde část hořčíku byla nahrazena niklem nebo zinkem. Pro přípravu studovaných pigmentů byly použity výše uvedené suroviny v poměrech podle následující tabulky:

Tabulka 1: Složení připravovaných pigmentů

Vzorek	MgO [hm. %]	CoO [hm. %]	SnO ₂ [hm. %]	NiO [hm. %]	ZnO [hm. %]
Standard	30	10	60	-	-
1 Ni-Mg	29	10	60	1	-
2 Ni-Mg	28	10	60	2	-
3 Ni-Mg	27	10	60	3	-
4 Ni-Mg	26	10	60	4	-
5 Ni-Mg	25	10	60	5	-
1 Zn-Mg	29	10	60	-	1
2 Zn-Mg	28	10	60	-	2
3 Zn-Mg	27	10	60	-	3
4 Zn-Mg	26	10	60	-	4
5 Zn-Mg	25	10	60	-	5

Z uvedených surovin byly na základě zadání uvedené v tabulce 1 vypočteny jednotlivé navážky pro přípravu roztoků. Koncentrace všech použitých roztoků byla $0,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Vzorek s označením STANDARD byl připraven tak, že nejdříve byly roztoky $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ slity k sobě. Do roztoku K_2SnO_3 bylo umístěno míchadélko a celý roztok byl umístěn na magnetickou míchací desku a míchání bylo nastaveno na $350 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$. Celý proces probíhal při laboratorní teplotě. Poté byla do roztoku K_2SnO_3 postupně přilita směs dusičnanových roztoků. Na počátku vznikala bílá zákal a posléze růžová sraženina. Po přelití veškerého roztoku směsi byla suspenze 20 minut míchána a poté se 60 minut nechala sraženina zrát. Následně byla sraženina zfiltrována přes trojitý skládaný filtr a promyta do neutrálního pH, poté vysušena a takto připravena ke kalcinaci. Tímto způsobem byly připraveny i další vzorky, jen s jinými navážkami, kdy byly také připraveny $0,1 \text{ M}$ roztoky $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ nebo $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, které byly přimíchány do směsi $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Kalcinace všech sraženin byla provedena při $700\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 h s rychlostí ohřevu pece $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3 Měření rentgenové difrakce

Fázové složení studovaných pigmentů bylo uskutečněno pomocí přístroje Miniflex 600 (Rigaku, JPN). Přístroj je vybaven vertikálním goniometrem o průměru 15 cm. Pro rozsah $2\theta < 35^\circ$ bylo použito záření $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,15418$ nm) a pro rozsah $2\theta > 35^\circ$ bylo použito záření $\text{CuK}\alpha_2$ ($\lambda = 0,15405$ nm). Byl použit polovodičový detektor D/TEX Ultra High Speed 1D. Difrakční záznamy byly získány v rozsahu 2θ 10 – 80°, s rychlostí skenování 10°/min a krokem 0,02°.

Z jednotlivých kalcinovaných pigmentů byla část odebrána, podrcena ve třecí misce a nasypána do kyvety, kde byl prášek nalisován, aby prášek z kyvety při natáčení držáku nevypadl. Poté byla kyveta se vzorkem vložena do přístroje, kde byl vzorek zanalyzován rentgenovou difrakcí a bylo zjištěno jeho fázové složení. Nakonec byl vzorek z kyvety vyklepnut a navrácen zpátky do kelímku.

Výsledné fázové složení vzorků bylo identifikováno na základě shody získaných difrakčních obrazců s daty obsaženými v databázi ICCD-PDF2.

2.4 Měření barevnosti

Barevné vlastnosti studovaných prášků byly zjištěny na přístroji Ultrascan VIS (HunterLab, USA).

Jako první byla po zahřátí přístroje provedena kalibrace na světelnou past (černou plochu) a dokonale bílou plochu. Poté byly jednotlivé vzorky pigmentu podrceny v třecí misce a část z nich vsypána do kyvety, kde byly následně stlačeny, aby bylo docíleno hladké plochy. Vzorky byly třikrát proměřeny a z průměrů naměřených hodnot odrazivosti byly přístrojovým softwarem zjištěny hodnoty L^* - světlosti a barevných souřadnic a^* , b^* . Ze získaných hodnot byly dle rovnic 1-3 vypočítány další barevné charakteristiky, jako jsou sytost barvy S , barevný odstín H° a celková barevná diference ΔE_{CIE}^* .

$$S = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

$$H^\circ = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (2)$$

$$\Delta E_{CIE}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (3)$$

, kde index 1 odpovídal standardu a index 2 vzorku.

Sytost barvy, resp. čistota barvy, se pohybuje v intervalu od 0 do 100. Barevný odstín je možné vyjádřit jako úhel daného odstínu, tj. udává jeho polohu od kladné souřadnice a^* ve dvojrozměrném a^*b^* diagramu. Vyjadřuje se ve stupních. Oblast barevných odstínů pro modř je v intervalu $195^\circ - 285^\circ$. Celková barevná diference je hodnota udávající odklon barvy vzorku od standardu. Na základě velikosti této hodnoty je možné vyjádřit viditelnost odchylky. [23]

Pro všechna stanovení barvy byly použity následující podmínky měření: viditelná oblast světla (360-780 nm), osvětlení D65 (6500 K), komplementární pozorovatel 10° , geometrie měření $d/8^\circ$.

2.5 Měření velikosti částic

Jako první byl připraven přístroj Mastersizer MU 3000 (Malvern Instr, VB) pro měření velikosti částic, a to tak, že přístroj byl promyt několika kádinkami s destilovanou vodou. Pro vlastní měření bylo do měřicí kádinky vloženo 2,8 ml disperzantu $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ o koncentraci 3 g/dm^3 . Po nastavení podmínek měření a proměření pozadí byl do kádinky vložen prášek pigmentu, který byl před vlastním měřením rozmělněn v třecí misce. Každý vzorek byl proměřen třikrát a z hodnot se vypočetly průměry. Výsledky velikosti částic byly vyhodnoceny jako $dx(90)$ (90 %-ní percentil částic), $dx(50)$ (50 %-ní percentil částic) a $dx(10)$ (10 %-ní percentil částic). K analýze výsledků měření byla použita Mieho teorie. Index lomu Coelinovy modře byl 1,84.

2.6 Mletí

Přibližně 2 g vzorků, vypálených na 900°C a 1000°C , byly nasypány do achátových mlecích misek, do kterých bylo předtím naváženo 80 g zirkoniových kuliček (typ ZY) o průměru 2,0-2,5 mm. Poté bylo do misek nalito tolik ethanolu, aby byly kuličky kompletně ponořeny a misky byly uzavřeny víčkem. Následně byly misky se suspenzemi vloženy do planetového mlýnu, uchyceny držáky a pořádně připevněny. Mletí probíhalo 10 minut při otáčkách 250 za minutu. Jakmile bylo mletí dokončeno, byla suspenze s kuličkami promyta ethanolem přes síto do připravených porcelánových misek a tyto porcelánové misky byly vloženy do sušárny pro odpaření ethanolu. Sušení probíhalo při 80°C přes noc. Pomletý pigment byl pak z misek vyškrábán a rozmělněn v třecí misce.

3 Vyhodnocení

3.1 Měření rentgenové difrakce

Byla provedena rentgenová difrakce všech vzorků, tzn. nejen meziproductů, ale i vzorků získaných při výpalu za teplot 700 °C, 800 °C, 900 °C a 1000 °C.

U všech meziproductů byl potvrzen výskyt podvojných hydroxidů CoSn(OH)_6 a MgSn(OH)_6 , které byly v zákrytu difrakčních čar. U sraženin s dopanty se v zákrytu difrakčních linií mohly nalézt i ZnSn(OH)_6 (řada 1-5 Zn-Mg) a NiSn(OH)_6 (řada 1-5 Ni-Mg).

Fázové složení všech vzorků analyzovaných v rozmezí teplot 700–1000 °C je shrnuto v Tab. 2, která se nachází v přílohové část bakalářské práce.

Vzorky po výpalu 700 °C

Vzorek STANDARD vykazoval ve svém složení dvě sloučeniny, a to $\text{Sn}_{0,74}(\text{O}_{0,96}(\text{OH})_{1,04})$ s tetragonální strukturou (prostorová skupina P42/mnm(136)) a spinel $\text{Mg}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{SnO}_4$ krystalizující v kubické soustavě v prostorové skupině Fd-3m(227). U řady pigmentů 1-5 Zn-Mg byly identifikovány SnO_2 s tetragonální strukturou a skupinou P42/mnm(136) a spinel obecného vzorce $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ s kubickou strukturou (skupina Fd-3m(227)). Nicméně spinel Zn_2SnO_4 s kubickou strukturou a stejnou skupinou Fd-3m(227) se nacházel v zákrytu difrakčních linií hlavní sloučeniny. Všechny uvedené sloučeniny byly nalezeny v celé sérii 1-5 Zn-Mg. V případě řady 1-5 Ni-Mg byly s databází ICCD-PDF2 nalezeny shody se stejnými sloučeninami, tedy s tetragonálním SnO_2 a kubickým spinelem obecného vzorce $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ se stejnými prostorovými skupinami, ale v zákrytu linií se také nacházel Ni_2SnO_4 se strukturou hexagonální pro vzorek 1 Ni-Mg a kubickou pro vzorky 2-5 Ni-Mg.

Vzorky po výpalu při 800 °C

V tomto případě byly XRD analýzou pro vzorek STANDARD potvrzeny SnO_2 s tetragonální strukturou (v prostorové skupině P42/mnm(136)) a kubický $\text{Mg}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{SnO}_4$ (prostorová skupina Fd-3m(227)). U řady 1-5 Zn-Mg pak byly nalezeny vedle tetragonálního SnO_2 a kubického $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ spinel Zn_2SnO_4 , který také krystalizuje v kubické struktuře a prostorové skupině Fd-3m(227). Pro řadu 1-5 Ni-Mg pak byly jako hlavní fáze identifikovány SnO_2 a $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ se stejnými strukturními soustavami jako řada Zn-Mg. Ale v zákrytu pak byl Ni_2SnO_4 krystalizující ve stejné struktuře jako Zn_2SnO_4 .

Vzorky po výpalu při 900 °C

U vzorku STANDARD se při této teplotě fázové složení nezměnilo, tzn. byly nalezeny SnO₂ s tetragonální strukturou a prostorovou skupinou P42/mnm(136) a kubický Mg_{1,2}Co_{0,8}SnO₄ a skupinou skupiny Fd-3m(227). V řadě 1-5 Zn-Mg pak byly identifikovány SnO₂ a Mg_{2-x}Co_xSnO₄ ve stejných strukturách jako u vzorku STANDARD. V zákrytu se pak nacházel Zn₂SnO₄ v kubické struktuře skupiny Fd-3m(227). Pro řadu 1-5 Ni-Mg pak byly zjištěny jako hlavní sloučeniny SnO₂ a Mg_{2-x}Co_xSnO₄ v opět stejných krystalických strukturách, ale v zákrytu se také nacházel spinel Ni₂SnO₄ ve stejné struktuře jako Zn₂SnO₄.

Vzorky po výpalu při 1000 °C

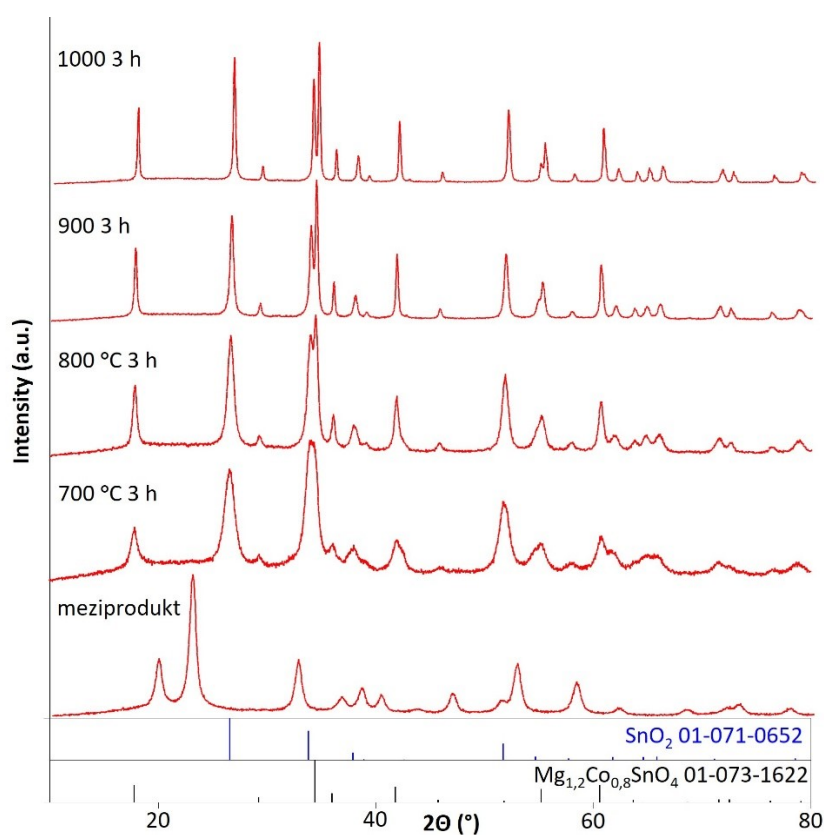
Pro vzorek STANDARD byly nalezeny následující komponenty: SnO₂ s tetragonální strukturou a prostorovou skupinou P42/mnm(136) a Mg_{1,2}Co_{0,8}SnO₄ krystalizující ve struktuře kubické a mající prostorovou skupinu Fd-3m(227). U řady 1-5 Zn-Mg pak byly potvrzeny vedle hlavních fází SnO₂ a Mg_{2-x}Co_xSnO₄ o stejných krystalických strukturách i Zn₂SnO₄ s kubickou strukturou, který byl v zákrytu difrakčních linií pro Mg_{2-x}Co_xSnO₄. V řadě 1-5 Ni-Mg byly naměřeny SnO₂ a Mg_{2-x}Co_xSnO₄ v opět stejných strukturách jako STANDARD a v zákrytu pak byl Ni₂SnO₄ se stejnou strukturou jako Zn₂SnO₄.

Rentgenové záznamy všech vzorků byly velmi podobné STANDARDU, tj. na pozicích 2 θ byly identifikovány vrcholy hlavních píků pro SnO₂: 26,64 °; 33,88 °; 51,75 ° a pro Mg_{1,2}Co_{0,8}SnO₄: 17,74 °; 34,32 °; 41,75 ° a 60,47 °. Difrakční záznamy řady 1-5 Zn-Mg a 1-5 Ni-Mg vykazovaly velmi podobný charakter a byly si navzájem velmi podobné.

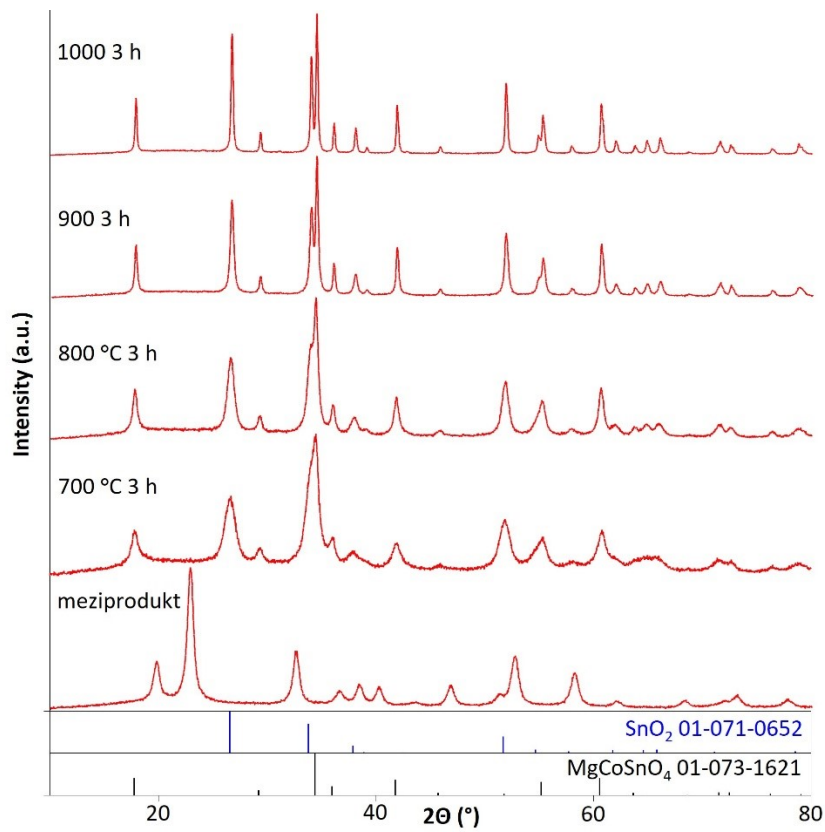
Pro znázornění podobnosti difrakčních záznamů všech vzorků byly vypracovány obrázky souhrnu sledování fázového složení během kalcinace, a to pro STANDARD (obr. 1), 5 Zn-Mg (obr. 2) a 5 Ni-Mg (obr. 3). Chování vzorků během zahřívání bylo velmi podobné. Charakter linií meziproduktů se při 700 °C výrazně změnil, ale široké rozpětí jednotlivých píků naznačilo, že teplota 700 °C ještě nebyla dostatečná na úplné proreagování. Což bylo i potvrzeno vizualizací, kdy všechny vzorky vykazovaly nečistou modrozelenou barvu. Zvýšením teploty na 800 °C k zásadní změně nedošlo. Barva kalcinátů získala sice modrý odstín, ale nebyla dostatečně sytá. I XRD záznamy naznačily (široké rozpětí píků), že zásadní změny v krystalizaci nenastaly. Ale radikální změna nastala při teplotě kalcinace 900 °C, kdy rentgenové záznamy všech vzorků získaly ostrý charakter difrakčních linií naznačující, dobré proreagování výchozích iniciačních směsí. Barva výpalků také zaznamenala velkou změnu, neboť při této teplotě byly získány různé odstíny blankytné modré, a to v závislosti na typu

dopantu a jeho množství. Teplota 1000 °C žádné fundamentální změny, jak ve složení, tak i v charakteru difrakčních linií, ale ani v barvě výpalků nepřinesla. Napříč teplotami se chování vzorků, a tedy i XRD záznamy, zásadně neměnilo. Avšak malé rozdíly zaznamenány byly. Například vzorek 5 Zn-Mg měl první pík na pozici 2Θ okolo $17,7^\circ$ s nižší intenzitou než ostatní dva uváděné záznamy nebo u pigmentu 5 Ni-Mg (800 °C) docházelo k tvorbě typického dvojpíku dříve než u ostatních porovnávaných vzorků.

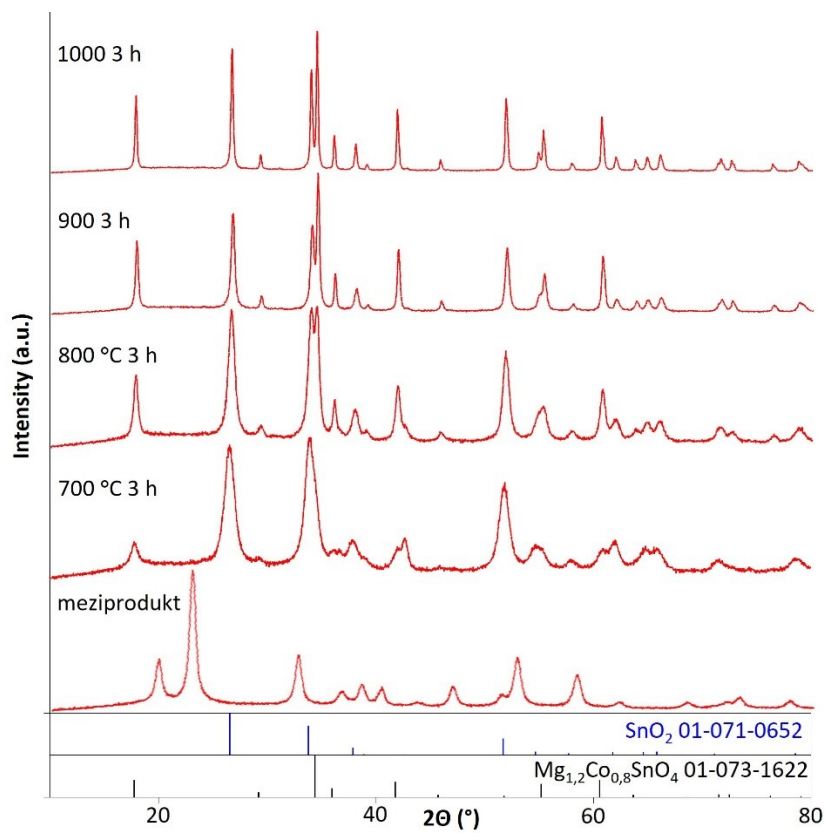
Celkově lze konstatovat, že identifikace přesného složení jednotlivých fází, zejména u cíničitanu hořečnato-kobaltnatého byla velmi komplikovaná z důvodu překryvu jednotlivých linií, proto by bylo vhodné uvádět obecný vzorec inverzního spinelu $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ [11, 13].



Obr. 1: Rentgenový záznam STANDARDU



Obr. 2: Rentgenový záznam vzorku 5 Zn-Mg



Obr. 3: Rentgenový záznam vzorku 5 Ni-Mg

3.2 Měření barevnosti

Mezi hlavní úkoly této bakalářské práce bylo vedle studia vlivu teploty kalcinace na fázové složení dopovaných pigmentů, zkoumat i vliv teploty na jejich barevné vlastnosti. Barevné vlastnosti byly vyšetřovány pro teploty výpalu 900 °C a 1000 °C. Tyto konkrétní teploty byly zvoleny na základě výsledků rentgenové difrakční analýzy, ze které vyplynulo, že fázové složení pigmentů bylo neměnné a teplota výpalu byla dostatečná pro dobré proreagování výchozích prekurzorů.

Zjištěné barevné parametry a ostatní barevné charakteristiky jsou pro obě teploty shrnuty v obrázcích 4-7 a v tabulkách 3 a 4. U každého vzorků byla vypočítána sytost barvy, což může být označena jako míra čistoty barvy. Na posouzení vlivu použitého dopantu jako dalšího chromoforu na barevné vlastnosti byla uplatněna celková barevná diference, která poskytuje informace o odchylce daného vzorku od standardu. A vzhledem k tomu, že velikost částic má zásadní vliv na barevné vlastnosti, byly tyto parametry porovnávány před a po operaci mletí.

Vzorky vypálené při 900 °C

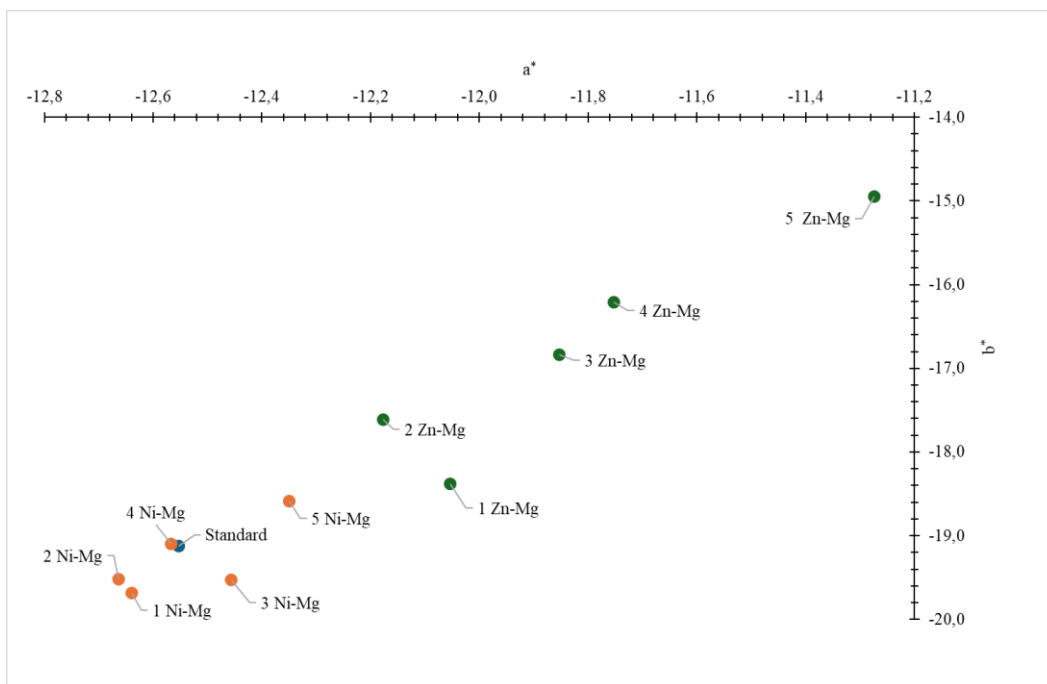
Pro nemletý vzorek STANDARD byly zjištěny hodnoty $L^* = 56,68$, $S = 22,88$ a $H^\circ = 236,72^\circ$, což vypovídá o tom, že jde o jasný modrý pigment s velkou hodnotou čistoty barvy. Po mletí došlo k jeho mírnému zesvětlení, protože měl po mletí vyšší hodnotu světlosti L^* . Mletí se i pozitivně projevilo i na zvýšení hodnoty sytosti barvy S , ale hodnota úhlu barevného odstínu H° se nepatrně snížila.

U řady práškových nemletých vzorků s niklem (řada 1-5 Ni-Mg) byl pozorován trend poklesu souřadnice světlosti L^* , ve srovnání se STANDARDEM. Přítomnost dopantu niklu se ale pozitivně projevila na hodnotě sytosti barvy S i úhlu barevného odstínu H° . Kdy pro vzorky 1-3 Ni-Mg byly stanoveny vyšší hodnoty obou parametrů ve srovnání se STANDARDEM. Obecně byl pozorován trend postupného poklesu sytosti barvy a ztráty barevného odstínu s rostoucím obsahem Ni. S rostoucím množstvím niklu také stoupala barevná diference vůči standardu, kdy pro pigmenty 1-2 Ni-Mg byla stanovena okem stěží postřehnutelná diference, ale která pro 3-4 Ni-Mg přešla v postřehnutelnou barevnou diferenci. U prášku 5 Ni-Mg byla stanovena velká barevná diference. U mletých vzorků byly jako u STANDARDU zjištěny vyšší hodnoty světlosti L^* , což bylo v souladu s vizuálním vzhledem prášků, které byly obecně světlejší než nemleté protějšky. I zde se mletí kladně projevilo na získání pigmentů s vyšší sytostí barvy S , ale došlo k poklesu barevného odstínu, který se posunul směrem

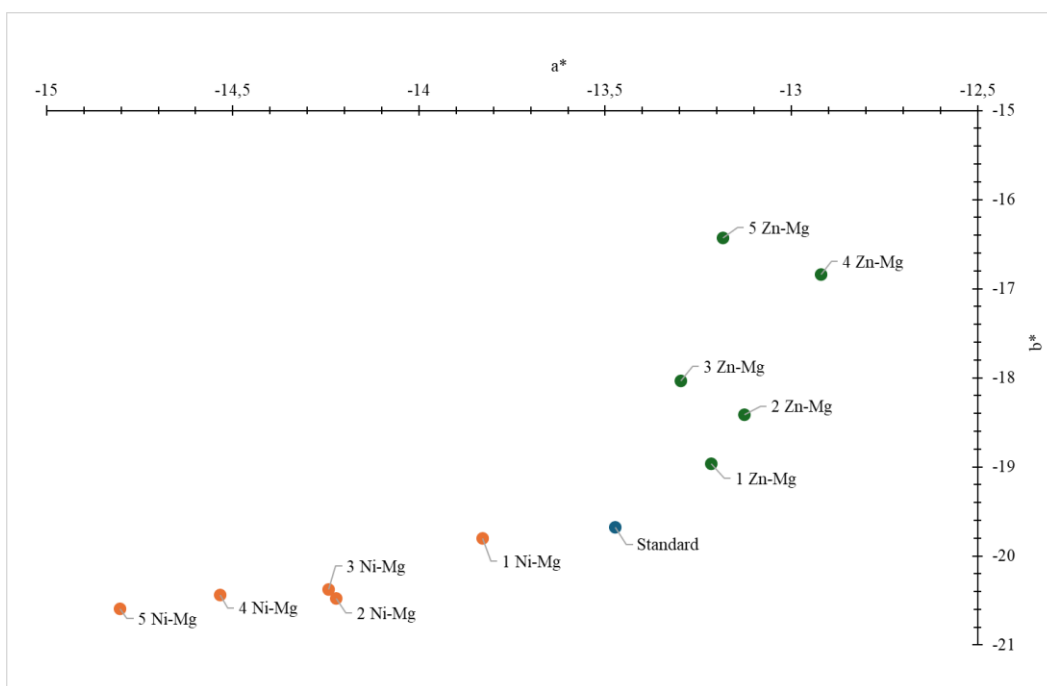
k zelenomodrým odstínům. Trend klesající hodnoty L^* s rostoucí koncentrací niklu byl po mletí zachován. Kdežto pro parametr sytosti barvy byl pozorován trend rostoucí, znamenající to, že zvyšování obsahu niklu a mletí měly kladný efekt na čistotu barvy. U barevného odstínu H° pro mleté vzorky 1-5 Ni-Mg žádný trend zaznamenán nebyl. Celková barevná diference pak opět rostla s rostoucím obsahem niklu, a to ze stěží postřehnutelné diference (1 Ni-Mg) až po okem postřehnutelnou barevnou diferenci u zbytku řady.

Pro sérii nemletých vzorků 1-5 Zn-Mg pak nebyl pozorován žádný trend změny světlosti barvy ve srovnání se STANDARDEM. Co se týká sytosti barvy byl zaznamenán klesající posun této hodnoty v celé řadě, a to s rostoucím obsahem Zn. Stejný charakter poklesu hodnot úhlu barevného odstínu s rostoucím obsahem zinku byl zpozorován i zde. Celková barevná diference se také postupně zvyšovala, a to od postřehnutelné barevné diference u 1-3 Ni-Mg do velké barevné diference u 4-5 Ni-Mg. U mletých vzorků byly hodnoty světlosti i sytosti barvy opět vyšší a barevného odstínu nepatrně nižší. Světlost barvy nevykazovala žádný trend, kdežto sytost barvy i barevný odstín klesaly s rostoucí koncentrací zinku. U celkové barevné diference byl zase pozorován trend napříč celou řadou, a to rostoucí hodnota ΔE^*_{CIE} s rostoucím obsahem Zn.

Z obr. 4, kde jsou znázorněny v a^*b^* diagramu barevné souřadnice nemletých vzorků, byl jasně viditelný posun směrem ke kladným hodnotám obou barevných souřadnic u řady se zinkem. kdežto u řady Ni-Mg nebyla viděna žádná závislost. Ale po operaci mletí (Obr. 5) byl u této řady jasně viditelný trend poklesu souřadnice a^* , tj. získávání více zeleného odstínu. Což se mohlo projevit nepatrným růstem sytosti barvy ve srovnání s nemletými protějšky. Pro mleté vzorky řady Zn-Mg byl trend změny barevných souřadnic a^* a b^* zachován.



Obr. 4: Závislost barevných souřadnic a^* na b^* pro nemleté vzorky vypálené při $900\text{ }^\circ\text{C}$



Obr. 5: Závislost barevných souřadnic a^* na b^* pro mleté vzorky vypálené při $900\text{ }^\circ\text{C}$

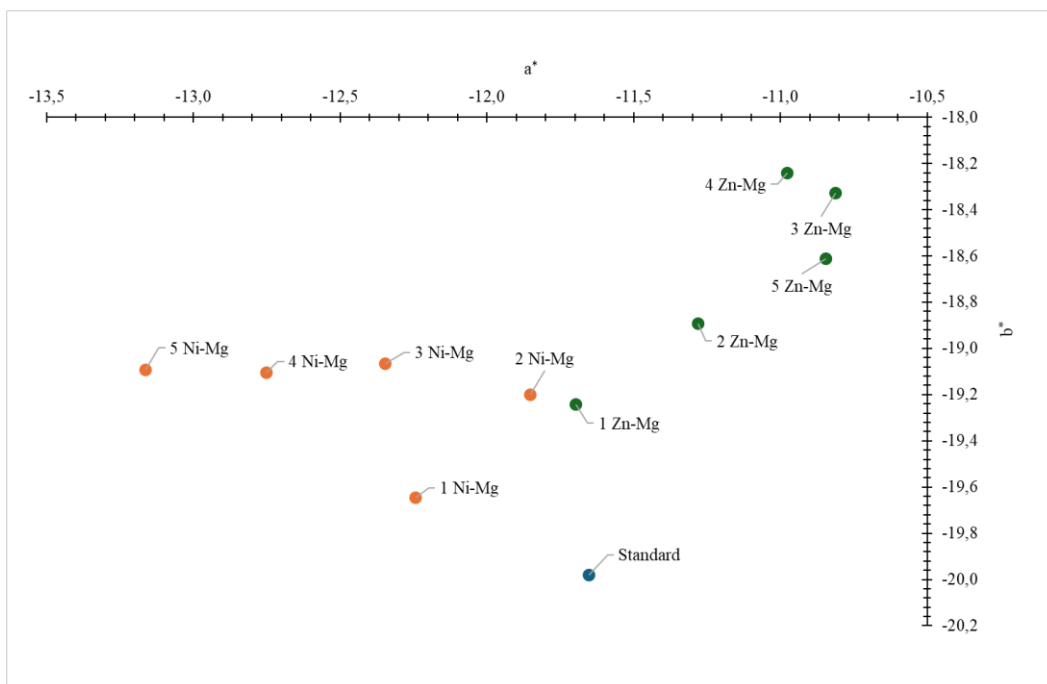
Vzorky vypálené při 1000 °C

U vzorku nemletého STANDARDU byly stanoveny následující hodnoty jasu $L^*=57,49$, sytosti $S=23,13$ a barevného odstínu $H^\circ=239,72^\circ$. Zvýšení teploty kalcinace z 900 °C na 1000 °C k radikálním změnám barvy standardního vzorku nepřineslo, jen mírně napomohlo získání pigmentu s čistší barvou a posunulo H° blíže do středu modré oblasti ($H^\circ=240^\circ$). Mletím sice došlo k zesvětlení pigmentu i růstu sytosti barvy, ale barevný odstín byl nižší.

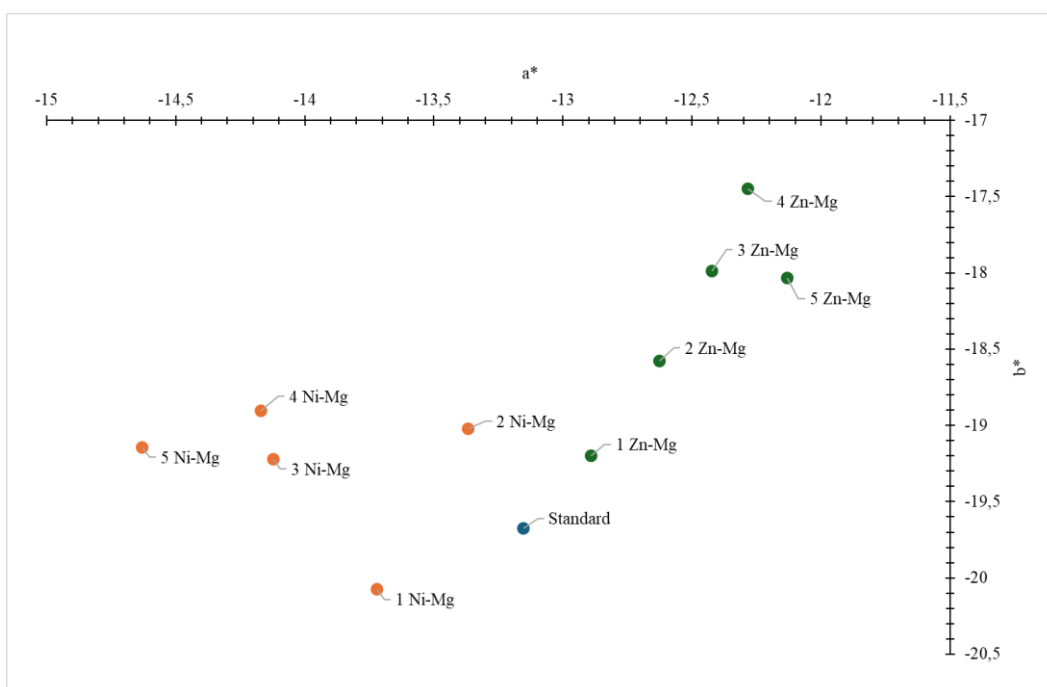
Pro řadu nemletých Ni-Mg vzorků nelze z tabulky 4 vyvodit žádný trend ani u světlosti ani u sytosti barvy. Ale hodnoty barevného odstínu vykazovaly klesající tendenci. Hodnoty celkové barevné difference byly bez jakékoliv viditelné závislosti. Chování barevných vlastností pigmentů kalcinovaných při 1000 °C a následně mletých bylo podobné nemletým variantám. Hodnoty světlosti i sytosti barvy byly sice ve srovnání s nemletými vyšší, ale bez viditelné závislosti. U barevného odstínu došlo mletím k mírnému poklesu hodnot a ty měly poté klesající trend s rostoucím obsahem niklu. Z hlediska hodnocení barevné difference vykazovaly vzorky podobné hodnoty (až na 1 Ni-Mg) nacházely v oblasti postřehnutelné difference. Toto se nezměnilo ani po mletí.

Pro řadu Zn-Mg nemletých vzorků nebyl identifikován žádný trend pro světlost a sytost barvy, pro barevný odstín byla (s výjimkou vzorku 4 Zn-Mg) zaznamenána rostoucí tendence. Hodnoty celkové barevné difference se pohybovaly od 0,93 do 2,13, tj. v oblasti okem stěží postřehnutelné a postřehnutelná difference a nebyla pozorována žádná závislost. Mletím vzorky získaly mírně vyšší hodnoty světlosti i sytosti barvy, ale nižší hodnoty úhlů barevného odstínu. U světlosti barvy L^* byl v závislosti na rostoucím obsahu Zn ve složení pozorován stoupající trend, u sytosti barvy pak byla tendence klesající a u barevného odstínu byla závislost také klesající. Z hlediska barevné difference byl zaznamenán mírný růst s rostoucím obsahem Zn, což mohlo být stěží (1-2 Zn-Mg) až postřehnutelné okem (3-5 Zn-Mg).

Vývoj změny barevných vlastností nemletých vzorků je znázorněn v obr. 6, kde je viditelný posun směrem do kladných hodnot u souřadnice b^* pro řadu Zn-Mg (ztráta modré barvy ve srovnání se STANDARDEM) a do záporných hodnot u souřadnice a^* pro řadu Ni-Mg (získávání zeleného podtónu oproti STANDARDU). Změna barevných souřadnic po mletí je znázorněna v obrázku 7 a je patrné, že charakter závislosti se po mletí nezměnil.



Obr. 6: Závislost barevných souřadnic a^* na b^* pro nemleté vzorky vypálené při 1000 °C



Obr. 7: Závislost barevných souřadnic a^* na b^* pro mleté vzorky vypálené při 1000 °C

Obecně lze konstatovat, že z uvedených poznatků byl jasně viditelný efekt obou dopantů. Vlivem snižování obsahu Mg a současně růstu množství Ni modré pigmenty získávaly zelený podtón, který se pozitivně projevil na přípravě pigmentu s vyšší čistotou barvy. V případě náhrady Mg za Zn docházelo ke ztrátě modré barvy, což lze hodnotit jako negativní dopad. Mletí v obou případech mělo kladný vliv na zlepšení barevných vlastností všech posuzovaných pigmentů.

3.3 Měření velikosti částic

Jak již bylo výše řečeno, velikost částic má zásadní vliv na barevné vlastnosti pigmentů. Proto byla i případě této bakalářské práce studována velikost částic v závislosti na druhu a množství dopantu. Hodnoty velikosti částic pro obě teploty kalcinace jsou pro mleté i nemleté pigmenty sumarizovány v tabulkách 5 a 6.

Vzorky vypálené při 900 °C

I zde byly všechny vzorky porovnávány s naměřenými údaji pro STANDARD. Pro vzorek STANDARD nemletý byly experimentální cestou stanoveny velikosti částic od 0,65 μm do 33,4 μm , se střední hodnotou částic $dx(50)=7,39 \mu\text{m}$. Mletím se hodnoty snížily následovně: $dx(10)$ o třetinu, $dx(50)$ o třetinu a $dx(90)$ o polovinu.

Z tabulky 5 pro částice řady Ni-Mg nemleté je patrné, že vlivem přítomnosti Ni ve struktuře spinelu cíničitanu hořečnato-kobaltnatého docházelo k mírnému nárůstu částic ve srovnání se STANDARDEM. To je viditelné zejména z hodnot $dx(10)$ a $dx(50)$, které s rostoucím obsahem Ni měly rostoucí tendenci. Po mletí tento trend u uvedených percentilů zůstal zachován. Snížení původních hodnot $dx(10)$ a $dx(50)$ mletím přibližně o třetinu zůstalo zachováno.

Částice nemleté řady Zn-Mg byly větší nejen než STANDARDU, ale i u řady Ni-Mg. Byla u nich identifikována rostoucí závislost velikosti částic $dx(10)$, $dx(50)$ a $dx(90)$ na množství zinku, s mírnou výjimkou vzorků 2-3 Zn-Mg. Po mletí se částičky zmenšily u $dx(10)$ o polovinu, u hodnot $dx(50)$ a $dx(90)$ pak až na čtvrtinu. Nicméně rostoucí trend velikosti částic v závislosti na obsahu dopantu se mletím bohužel ztratil.

Vzorky vypálené při 1000 °C

Zvýšení kalcinační teploty na 1000 °C (Tab. 6) se u STANDARDU projevilo nárůstem částic na $dx(10)=0,68 \mu\text{m}$, $dx(50)=9,66 \mu\text{m}$ a $dx(90)=60,40 \mu\text{m}$. Pomletím se jeho distribuce částic upravila, a to tak, že se $dx(10)$ snížila o třetinu, $dx(50)$ poklesla o jednu devítinu a $dx(90)$ na jednu šestinu.

Nemleté částice řady Ni-Mg sice vykazovaly větší velikost ve srovnání se STANDARDEM, ale nikde nebyla žádná jasná závislost velikosti částic na množství přidávaného niklu. Po mletí byly částice zmenšeny u parametrů $dx(10)$ o třetinu, $dx(50)$ byly zmenšeny průměrně asi patnáctkrát a $dx(90)$ průměrně asi sedm a půl krát. Pro $dx(10)$ a $dx(50)$ nebyly zjištěny žádné závislosti, kdežto pro $dx(90)$ byl pozorován rostoucí trend velikosti částic s rostoucím množstvím niklu.

Pro nemleté částičky řady Zn-Mg platilo, že měly podobnou velikost jako STANDARD a vyskytovala se (zejména pro $dx(50)$ a $dx(90)$) u nich rostoucí závislost v kontextu velikosti částic a množstvím zinku. Po mletí pak byly částice pigmentů zmenšeny u $dx(10)$ o třetinu, u $dx(50)$ cca desetkrát a $dx(90)$ asi osmkrát. Částičky po mletí pak taky nevykazovaly žádný trend vzhledem k obsahu zinku. Také byla jejich velikost srovnatelná s velikostí STANDARDU.

Obecně lze konstatovat, že částečná náhrada hořčíku v mřížce spinelu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ kovy Ni a Zn měla za následek zvětšení velikosti částic. Oběma kalcinacemi byly připraveny pigmenty, které se z hlediska velikosti částic ale nehodily pro aplikační účely. Například pro aplikace do nátěrových hmot je doporučována střední velikost částic okolo $2 \mu\text{m}$, kdežto pro keramické použití se velikost částic pohybuje od 5 do $15 \mu\text{m}$. [24] Výsledky z distribuce velikosti části napovídaly, že tento cíl, tzn. upravit velikost částic na požadované rozměry, byl splněn.

Závěr

Pod názvem Coelinova modř je možné v literatuře najít dva pigmenty. Tato bakalářská práce je ale zaměřena na ten, který je podle historických pramenů složen z oxidů kobaltu a cínu. Existuje mnoho metod přípravy, které zpracovaly historické receptáře, ale postupy byly většinou buď nepřesné nebo neúplné, protože například neobsahovaly přesné teploty kalcinace, ani dobu výpalu, což jsou z technologického pohledu zásadní informace. Další nepřesností bylo, že některé prameny sice obsahovaly poměr reaktantů, ale tyto poměry byly někdy zmateně vyjádřeny nebo knihy často nepopisovaly složení reaktantů. [1-5,7]. Nicméně, nejen z moderních výzkumů [6,12,13], ale i z diplomové práce uskutečněné na Katedře anorganické technologie [11] pak vyplynulo, že na modré barvě studovaného pigmentu se výrazně podílí prvek hořčík, i když tento element nebyl skoro v žádné knize vůbec zmíněn. Proto z toho vyplývá, že se hořčík do struktury pigmentu pravděpodobně dostal ve formě nečistot už při přípravě kobaltnaté suroviny. Výsledné složení Coelinovy modře by tedy mělo být správně uváděno jako $Mg_{2-x}Co_xSnO_4+SnO_2$. [11-13] Kobaltnaté minerály ale velice často mívaly i jiné nečistoty, které pokud nebyly dokonale odstraněny, mohly způsobovat jiná zbarvení původního modře blankytného pigmentu.

Tato bakalářská práce tedy navazuje na předchozí výzkum [11] a předmětem bylo studovat barevné a strukturní vlastnosti cíničitanu hořečnato-kobaltnatého, kdy do jeho struktury byly zabudovávány nikl a zinek. Pigmenty byly připraveny postupem, který v diplomové práci Jana Janků [11] byl vyhodnocen jako nejlepší a byl z důvodu použité vstupní suroviny nazván jako stanátový. Mezi jeho hlavní výhody patřilo to, že poskytoval reprodukovatelné výsledky. Kdežto největší nevýhodou byla nesnadná a zdlouhavá filtrace, kdy nejlepším řešením byla filtrace přes tři skládané filtry. V diplomové práci byly tedy optimalizovány podmínky srážení, které byly použity i zde. Mezi tyto základní podmínky lze zařadit: míchání: 350 ot/min. bez ohřevu, doba míchání: 20 min, doba stání: 1 h, separace sraženiny: filtrace přes skládaný filtr, sušení: 80 °C.

Účelem této bakalářské práce bylo tedy připravit podle zadání 11 vzorků. Konkrétně se jednalo o vzorek STANDARD a dvě řady, kde byla uskutečňována částečná substituce hořčíku niklem nebo zinkem, a to od 1 do 5 hm. %. Vzorky byly postupně kalcinovány od 700 °C do 1000 °C s krokem 100 °C a vždy pro každou teplotu byly vzorky vyšetřovány rentgenovou difrakcí. Podle barvy a rentgenových záznamů vyplynulo, že pigmenty plně zreagovaly až při teplotě 900 °C, což se shodovalo historickým pramenem, ve kterém byla teplota kalcinace uváděna jako teplota červeného plamene [2].

Vzhledem k tomu, že mezi teplotou 900 °C a 1000 °C byly nalezeny mírné rozdíly v rentgenových čarách způsobené lepším proreagováním při vyšší teplotě, byly tyto kalcinační teploty zvoleny jako vhodné pro studium barevných vlastností pigmentů. Proto vedle 11 vzorků takto připravených při teplotě 1000 °C, byla pak připravena ještě další řada 11 vzorků, tentokrát kalcinovaná při 900 °C a obě byly porovnávány mezi sebou.

Těchto 22 vzorků pak bylo proměřeno s ohledem na barevnost a velikost částic. Bylo zjištěno, že dopanty mají vliv na tyto vlastnosti. V případě částečné substituce niklem původní pigment získával zelený podtón v závislosti na množství dopantu, což se také pozitivně projevilo i na čistotě barvy pigmentu. Barevný odstín se ale posouval z modré do zelenomodré oblasti. Opačné chování z hlediska hodnocení barevných vlastností bylo zjištěno u přidávání zinku, kdy byla nalezena ztráta modrého odstínu s negativními dopady na sytost barvy a barevný odstín. Ten se také posouval do zelenomodrého regionu.

Na velikost částic měly substituenty vliv takový, že oba dopanty přispívaly k tomu, že byly připraveny částice větší než částice STANDARDU. Všechny vzorky ale vykazovaly velikost částic nevhodnou pro aplikační účely, neboť byly příliš velké. Proto byly pomlety a znovu proměřeny v kontextu studia barevných vlastností a velikosti částic. Bylo prokázáno, že závislosti růstu částic s růstem množství dopantů a trendy posunu barvy z modré do zelenomodré setrvaly. Po mletí sice došlo k mírnému zesvětlení, ale celkově se operace pozitivně projevila na zvýšení sytosti barvy. Velikost částic následně pak ukázala, že částičky pigmentů měly již vhodnou velikost pro budoucí aplikační použití.

Z hlediska vyhodnocení nejlepší kalcinační teploty lze doporučit teplotu výpalu 1000 °C, a to proto, že při této teplotě byly získány pigmenty s největší sytostí, nejmodřejším barevným odstínem a z hlediska rentgenové difrakční analýzy pigmenty vykazovaly lepší difrakční záznamy.

Literatura

[1] RIFFAULT DES HETRÈS, J. R. D., VERGNAUD, A. D. a TOUSSAINT, G. A. Blue colors. In: MALEPEYRE, Charles François, ed. *A practical treatise on the manufacture of colors for painting*. Philadelphia: H.C. Baird, 1874, s. 199-357. Dostupné z: <https://archive.org/details/practicaltreatis00riffrich/page/n6/mode/1up>.

[2] HURST, G. H. Blue pigments. In: *Painters colours, oils and varnishes: a practical manual*. London: Charles Griffin & company, 1892, s. 180-223. Dostupné z: <https://archive.org/details/painterscolours00hursrich/page/72/mode/2up>.

[3] TERRY, G. Blues. In: *Pigments, paint, and painting*. London: E & F. N. Spon, 1893, s. 27-100. Dostupné z: <https://archive.org/details/pigmentspaintpai00terr/page/14/mode/2up>.

[4] CHURCH, A. H. Blue pigments. In: *The chemistry of paints and painting*. London: Seeley and Co., 1890, s. 187-188. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=a4c6AAAAMAAJ&ie=ISO-8859-1&redir_esc=y.

[5] BERSCH, Dr. J. Blue cobalt pigments. In: *The Manufacture of mineral and lake pigments*. Second, revised edition. London: Scott, Greenwood & co., 1901, s. 230-232. Dostupné z: <https://archive.org/details/manufacturemine00wriggoog/page/264/mode/2up>.

[6] LAURIE, A. P. The pigments used in painting (continued) greens, blues, lakes, madder and a list of the permanent pigments. In: *The painter's methods and materials*. Dover edition. New York: Dover Publications, 1967, s. 92-101. ISBN 0-486-21868-6. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=hZKmw4dpclC&oi=fnd&pg=PA17&ots=n075jxaTry&sig=CyEwzrq8YG5JdNVT7gRy6oZXvTA&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false.

[7] EASTAUGH, N.; WALSH, V.; CHAPLIN, T.; SIDDALL, R. Cerulean blue. *Pigment Compendium: a dictionary and optical microscopy of historical pigments*. Oxford: Elsevier, 2008, s. 96-97. ISBN 978-0-7506-8980-9

[8] BACCI, M., MAGRINI D., PICOLLO, M. a VERVAT M. A study of the blue colors used by Telemaco Signorini (1835–1901). *Journal of Cultural Heritage*. **2009**, 10 (2), 275-280. DOI: 10.1016/j.culher.2008.05.0067. [cit. 2025-03-18]

[9] TINGRY, P. F. Descriptive Account of the Earthy, Metallic and other Mineral Substances used in Painting, with a detail of the Processes employed to extract them, and the methods of preparing and modifying them. In: *Painter's & Colourman's Complete Guide*. Third edition.

London: Sherwood, Gilbert, and Piper, 1830, s. 36-110. Dostupné z: <https://archive.org/details/painterscolourma00ting/page/44/mode/2up>.

[10] MÉRIMÉE, M. J. F. L. The blues. In: *The art of painting in oil and fresco*. London: Whittaker & Co. Ave Maria Lane, 1839, s. 153-169. Dostupné z: https://archive.org/details/gri_artofpaintin00c2me.

[11] JANKŮ, J. *Oxidické pigmenty na bázi kobaltu a cínu*. Pardubice, 2025. 82 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Jana Luxová, Ph.D.

[12] ANTONOPOULOU-ATHERA, N., CHATZITHEODORIDIS E., TERLIXI A., DOULGERIDES M. a SERAFETINIDES A. A. Reconstructing the colour palette of the Konstantinos Parthenis' burnt paintings. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2018**, 201, 315-327. DOI: 10.1016/j.saa.2018.04.071. [cit. 2025-03-18]

[13] BOUCHARD, M. a GAMBARDELLA A. Raman microscopy study of synthetic cobalt blue spinels used in the field of art. *Journal of Raman Spectroscopy*. **2010**, 41 (11), 1477-1485. DOI: 10.1002/jrs.2645. [cit. 2025-03-18]

[14] DA SILVA JUNIOR, E.B.; LÓPEZ, A.; PEDRO S. S. a SOSMAN, L. P. Photoluminescence of Co²⁺ ions in Mg₂SnO₄ tetrahedral sites. *Optical Materials*. **2019**, 95. DOI: [10.1016/j.optmat.2019.109202](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109202). [cit. 2025-03-18]

[15] SANTANA, N. D. C.; LÓPEZ, A.; SOSMAN, L. P. a PEDRO, S. S. Broadband photoluminescence in a ceramic (Mg₂SnO₄-SnO₂): Cr³⁺ system. *SN Applied Sciences*. **2021**, 3 (1). DOI: [10.1007/s42452-021-04161-y](https://doi.org/10.1007/s42452-021-04161-y). [cit. 2025-03-18]

[16] AZAD, A.-M.; MIN, L. J. a ALIM, M. A. Mg₂SnO₄ ceramics II. Electrical characterization. *Ceramics International*. **2001**, 27 (3), s. 335-341. DOI: [10.1016/S0272-8842\(00\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00084-5). [cit. 2025-03-18]

[17] TSEGA, M. a DEJENE, F. B. Synthesis and enhanced luminescence of Eu³⁺-doped Mg₂SnO₄ nanophosphor. *Journal of Luminescence*. **2024**, 275. DOI: [10.1016/j.jlumin.2024.120759](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120759). [cit. 2025-03-18]

[18] BERBENNI, V.; MILANESE, Ch.; BRUNI, G.; GIRELLA, A. a MARINI, A. Mechanically assisted solid state synthesis of Mg₂SnO₄. Online. *Journal of Thermal Analysis*

and Calorimetry. **2012**, *110* (2), s. 831-837. DOI: [10.1007/s10973-011-2046-z](https://doi.org/10.1007/s10973-011-2046-z). [cit. 2025-03-18]

[19] COSTA, J. M.; LIMA, L. C.; LI, M. S.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, M.R.S. a MAYA, A. S. Structural and photocatalytic properties of Mg₂SnO₄ spinel obtained by modified Pechini method. Online. *Materials Letters*. **2019**, *236*, s. 320-323. DOI: [10.1016/j.matlet.2018.10.129](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.129). [cit. 2025-03-18]

[20] VALI MOHAMMADI, S.; GHODSI, F. E. a MAZLOOM, J. Sol-gel combustion synthesis of porous Mg₂SnO₄@SnO₂ nanocomposites: A study on the structural parameters, optical properties, and electrochemical activity. *Ceramics International*. **2024**, *50* (4), s. 6425-6440. DOI: [10.1016/j.ceramint.2023.11.382](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.382). [cit. 2025-03-18]

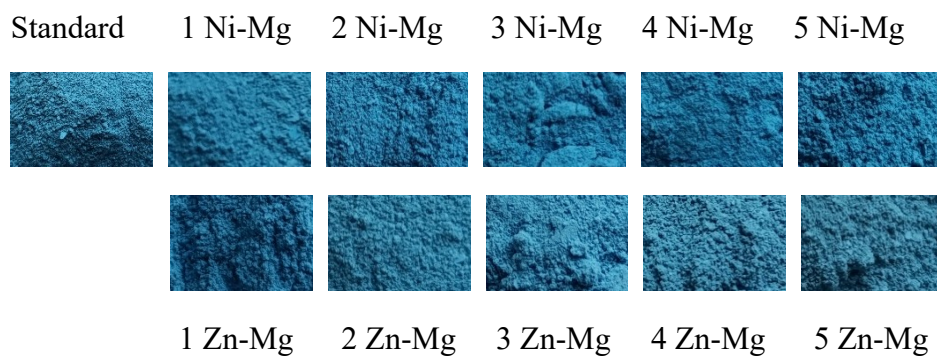
[21] TEBYETEKERWA, M.; ZHANG, J.; XU, Z.; TRUONG, T. N.; YIN, Z.; LU, Y.; RAMAKRISHNA, S.; MACDONALD, D.; NGUYEN, H. T. Mechanisms and Applications of Steady-State Photoluminescence Spectroscopy in Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides. *ACS Nano*. **2020**, *14* (11), s. 14579-14604. DOI: [10.1021/acsnano.0c08668](https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08668).

[22] TSEGA, M. a DEJENE, F. B. Photoluminescence and Thermoluminescence Properties of Sol-Gel Auto-Combustion Driven Mg₂SnO₄ Nanophosphor. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. **2018**, *7* (11), s. 183-189. DOI: [10.1149/2.0161811jss](https://doi.org/10.1149/2.0161811jss). [cit. 2025-03-18]

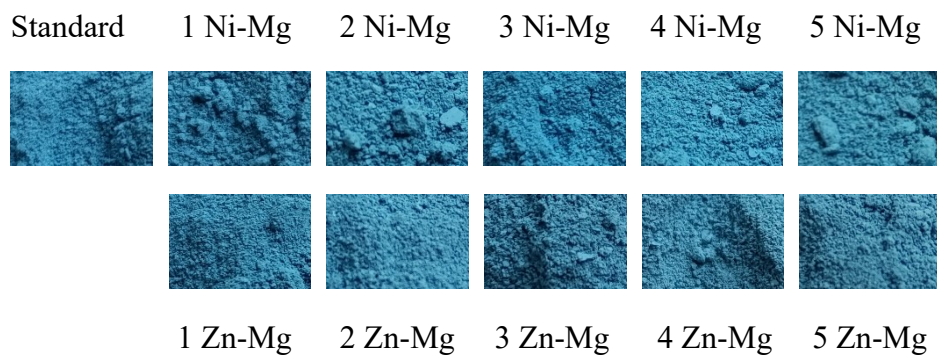
[23] ŠULCOVÁ, P. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-057-6.

[24] VÖLZ, H. G. Particle size. In: BUXBAUM, G. (ed.); PFAFF, G. (ed.). *Industrial inorganic pigments*. 3rd, completely revised edition. Weinheim: WCH, 2005, s. 14-17. ISBN 3-527-30363-4

Přílohy



Obr. 8: Vzorník práškových pigmentů vypálených při 900 °C



Obr. 9: Vzorník práškových pigmentů vypálených při 1000 °C

Tabulka 2: Fázové složení připravených pigmentů

Název vzorku	Složení			
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
standard	Sn _{0,74} (O _{0,96} (OH) _{1,04}) Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄
1 Zn-Mg	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{0,8} Co _{1,2} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄
2 Zn-Mg	SnO ₂ Mg _{1,61} Co _{0,39} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{0,8} Co _{1,2} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄
3 Zn-Mg	SnO ₂ Mg _{0,8} Co _{1,2} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{0,8} Co _{1,2} SnO ₄	SnO ₂ MgCoSnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄
4 Zn-Mg	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{0,8} Co _{1,2} SnO ₄	SnO ₂ MgCoSnO ₄	SnO ₂ MgCoSnO ₄
5 Zn-Mg	SnO ₂ Mg _{0,4} Co _{1,6} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{0,8} Co _{1,2} SnO ₄	SnO ₂ MgCoSnO ₄	SnO ₂ MgCoSnO ₄
1 Ni-Mg	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{0,8} Co _{1,2} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄
2 Ni-Mg	SnO ₂ Mg _{0,4} Co _{1,6} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{0,8} Co _{1,2} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄
3 Ni-Mg	SnO ₂ Mg _{0,8} Co _{1,2} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{0,8} Co _{1,2} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄
4 Ni-Mg	SnO ₂ Mg _{0,4} Co _{1,6} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄
5 Ni-Mg	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{0,8} Co _{1,2} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄	SnO ₂ Mg _{1,2} Co _{0,8} SnO ₄

Tabulka 3: Naměřená a vypočítaná data při měření barevnosti pro vzorky vypálené při 900 °C

Název vzorku	Nemleté vzorky				Mleté vzorky			
	L*	S	H° [°]	ΔE^*_{CIE}	L*	S	H° [°]	ΔE^*_{CIE}
Standard	56,68	22,88	236,72		62,03	23,85	235,60	
1 Ni-Mg	56,57	23,39	237,29	0,57	61,08	24,15	235,07	1,03
2 Ni-Mg	55,88	23,27	237,02	0,90	60,83	24,93	235,22	1,63
3 Ni-Mg	54,55	23,16	237,46	2,17	60,26	24,86	235,04	2,05
4 Ni-Mg	54,35	22,86	236,66	2,33	59,88	25,08	234,58	2,51
5 Ni-Mg	53,53	22,32	236,40	3,20	59,59	25,36	234,29	2,93
1 Zn-Mg	55,48	21,98	236,74	1,50	61,80	23,12	235,13	0,79
2 Zn-Mg	56,18	21,41	235,34	1,64	61,87	22,62	234,52	1,32
3 Zn-Mg	55,68	20,59	234,85	2,60	62,10	22,41	233,60	1,65
4 Zn-Mg	55,58	20,02	234,05	3,22	61,70	21,23	232,50	2,91
5 Zn-Mg	54,21	18,72	232,98	5,02	61,03	21,06	231,25	3,41

Tabulka 4: Naměřená a vypočítaná data při měření barevnosti pro vzorky vypálené při 1000 °C

Název vzorku	Nemleté vzorky				Mleté vzorky			
	L*	S	H° [°]	ΔE^*_{CIE}	L*	S	H° [°]	ΔE^*_{CIE}
Standard	57,49	23,13	239,75		63,26	23,67	236,24	
1 Ni-Mg	57,54	23,15	238,07	0,68	62,66	24,32	235,65	0,91
2 Ni-Mg	55,45	22,56	238,31	2,19	62,00	23,25	234,90	1,44
3 Ni-Mg	56,16	22,72	237,07	1,75	62,26	23,85	233,69	1,46
4 Ni-Mg	56,30	22,97	236,28	1,84	61,77	23,62	233,14	1,96
5 Ni-Mg	57,29	23,19	235,42	1,76	62,11	24,09	232,61	1,95
1 Zn-Mg	58,06	22,52	238,71	0,93	62,88	23,13	236,12	0,67
2 Zn-Mg	56,79	22,00	239,16	1,34	62,91	22,46	235,80	1,27
3 Zn-Mg	56,43	21,28	239,46	2,13	63,20	21,86	235,37	1,84
4 Zn-Mg	56,98	21,29	238,96	1,93	63,84	21,34	234,85	2,46
5 Zn-Mg	57,04	21,54	239,77	1,65	63,87	21,74	236,07	2,03

Tabulka 5: Naměřené hodnoty velikostí částic pro vzorky vypálené na 900 °C

Název vzorku	Nemleté vzorky			Mleté vzorky		
	dx(10) [μm]	dx(50) [μm]	dx(90) [μm]	dx(10) [μm]	dx(50) [μm]	dx(90) [μm]
Standard	0,65	7,39	33,40	0,47	2,63	15,90
1 Ni-Mg	0,75	9,56	51,50	0,48	3,18	19,20
2 Ni-Mg	0,74	9,28	40,30	0,49	3,04	17,60
3 Ni-Mg	0,83	11,10	51,30	0,50	3,19	18,40
4 Ni-Mg	0,71	9,39	41,20	0,51	3,33	17,30
5 Ni-Mg	0,93	12,40	56,60	0,51	3,80	19,50
1 Zn-Mg	0,88	13,60	60,30	0,46	2,62	16,10
2 Zn-Mg	0,86	13,80	64,50	0,47	2,72	16,80
3 Zn-Mg	0,82	12,20	54,80	0,47	2,46	14,20
4 Zn-Mg	1,00	15,50	75,30	0,49	2,63	14,90
5 Zn-Mg	1,35	19,50	97,00	0,53	2,96	16,20

Tabulka 6: Naměřené hodnoty velikostí částic pro vzorky vypálené na 1000 °C

Název vzorku	Nemleté vzorky			Mleté vzorky		
	dx(10) [μm]	dx(50) [μm]	dx(90) [μm]	dx(10) [μm]	dx(50) [μm]	dx(90) [μm]
Standard	0,68	9,66	60,40	0,43	1,05	10,10
1 Ni-Mg	0,79	14,30	72,90	0,43	1,05	8,80
2 Ni-Mg	1,22	21,70	94,40	0,44	1,18	9,69
3 Ni-Mg	0,80	15,50	73,30	0,45	1,53	10,00
4 Ni-Mg	0,76	15,60	76,70	0,44	1,43	10,40
5 Ni-Mg	0,66	10,70	61,30	0,44	1,24	11,20
1 Zn-Mg	0,69	11,60	65,20	0,42	0,99	8,74
2 Zn-Mg	0,70	13,30	63,50	0,44	1,20	9,42
3 Zn-Mg	0,90	16,40	67,50	0,42	0,87	8,98
4 Zn-Mg	0,83	18,80	82,00	0,41	0,82	8,67
5 Zn-Mg	0,70	17,90	94,90	0,41	0,82	11,20