

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

Bc. Diana Marková

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Mg-Ce

Bc. Diana Marková

Diplomová práce

2017

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra anorganické technologie

Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Mg-Ce

Diplomová práce

Autor práce:

Bc. Diana Marková

Vedoucí práce:

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

2017

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Department of Inorganic Technology

Mixed oxide pigments based on Bi-Mg-Ce

Thesis

Author:

Bc. Diana Marková

Supervisor:

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Diana Marková**
Osobní číslo: **C15507**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Anorganická technologie**
Název tématu: **Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Mg-Ce**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Ověřte možnost přípravy sloučenin typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, které by mohly najít praktické uplatnění jako pigmenty při vybarvování organických pojiv a také keramických glazur. Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly.

1. Navrhněte, ověřte a rozpracujte podmínky syntézy sloučenin typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0$. Prozkoumejte barevné možnosti těchto sloučenin v závislosti na obsahu bismutu a hořčíku a také teplotě výpalu (800, 850, 900, 950 a 1000 °C).
2. Pro barevně nejzajímavější vzorek ověřte možnosti dalších způsobů syntézy, tj. srážení a suspenzní mísení surovin, přičemž vzorky po výpalu následně porovnejte se sloučeninou připravenou v bodě 1, která byla zvolena jako nejzajímavější.
3. Prozkoumejte barevné možnosti všech připravených sloučenin, objektivně zhodnoťte kvalitu pigmentů a ověřte jejich aplikační vlastnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů, resp. keramických glazur.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

Katedra anorganické technologie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Kateřina Těšitelová

Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce: **13. února 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 13. února 2017

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, 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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 3. 5. 2017

Bc. Diana Marková

Děkuji své vedoucí práce prof. Ing. Petře Šulcové, Ph.D. za zadání zajímavého tématu diplomové práce, všestrannou pomoc, cenné rady, trpělivost a ochotu při jejím sepisování. Mé poděkování patří i Ing. Kateřině Těšitelové a Ing. Anetě Burkovičové za vedení a pomoc během experimentální části diplomové práce.

Velké díky patří rovněž mé rodině a blízkým za podporu během celého mého studia a při sepisování této práce.

OBSAH

	ANOTACE	10
	ANNOTATION.....	11
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	12
1	ÚVOD	14
2	TEORETICKÁ ČÁST	16
2.1	Anorganické pigmenty	16
2.2	Keramické pigmenty	17
2.3	Pyrochlorové sloučeniny	18
2.3.1	Pyrochlorové sloučeniny s lanthanoidy a bismutem	21
2.3.2	Pigmenty s pyrochlorovou strukturou	25
2.4	Barevnost pigmentů.....	27
2.4.1	Hodnocení barevnosti pigmentů	28
2.5	Velikost částic práškových materiálů	30
2.6	Rentgenová difrakční analýza	32
2.7	Žárová mikroskopie	33
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
3.1	Použité chemikálie a zařízení.....	35
3.1.1	Použité chemikálie.....	35
3.1.2	Použitá zařízení.....	35
3.2	Příprava a zpracování pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$	36
3.2.1	Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ klasickou keramickou metodou (KM).....	36
3.2.2	Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ srážením.....	36
3.2.3	Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ suspenzním mísením surovin (SMS).....	37
3.2.4	Kalcinace reakční směsi	37
3.2.5	Zpracování pigmentu po kalcinaci	37
3.3	Aplikace pigmentů	38
3.3.1	Aplikace pigmentů do organického pojivového systému.....	38
3.3.2	Aplikace pigmentů do keramické glazury	38
3.4	Měření barevnosti aplikovaných pigmentů.....	39
3.5	Měření velikosti částic připravených pigmentů.....	40
3.6	Rentgenová difrakční analýza pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$	41
3.7	Analýza termické stability žárovým mikroskopem.....	41
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	43

4.1	Hodnocení pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou (KM)	43
4.1.1	Barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou (KM)	44
4.1.1.1	Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ při teplotě kalcinace 800 °C.....	44
4.1.1.2	Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ při teplotě kalcinace 850 °C.....	46
4.1.1.3	Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ při teplotě kalcinace 900 °C.....	48
4.1.1.4	Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ při teplotě kalcinace 950 °C.....	50
4.1.1.5	Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ při teplotě kalcinace 1000 °C.....	53
4.1.2	Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou (KM)	55
4.2	Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených srážením (SRÁŽ)	60
4.3	Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených suspenzním mísením surovin (SMS)	64
5	ZÁVĚR	69
6	LITERATURA	72
7	PŘÍLOHA – tabelární část	76
8	PŘÍLOHA – vzorník	79

ANOTACE

Předmětem předkládané diplomové práce je studium směsných oxidických pigmentů na bázi Bi-Mg-Ce, které by mohly najít praktické uplatnění jako nové ekologické keramické pigmenty.

Cílem práce bylo najít sytý a čistý barevný odstín pigmentů a najít optimální podmínky jejich přípravy. U pigmentů obecného vzorce $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75$ a $2,0$, byl posuzován vliv měnícího se obsahu hořčíku a vliv teploty výpalu (800; 850; 900; 950 a 1000 °C) na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů. Tyto pigmenty byly připraveny klasickým keramickým způsobem, z nichž byl vybrán barevně nejzajímavější vzorek se složením $x = 1,0$, u něhož byla ověřována možnost přípravy dalšími syntézními postupy, konkrétně srážením a suspenzním mísením surovin. Všechny připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu a do keramické glazury G 07091. Jejich barevné vlastnosti byly posuzovány vizuálně a hodnoceny objektivně pomocí barevných souřadnic L^* , a^* , b^* systému CIE $L^*a^*b^*$. Nakonec byly vybrané pigmenty podrobeny rentgenové difrakční analýze.

KLÍČOVÁ SLOVA

Keramické pigmenty

Anorganické pigmenty

Pyrochlorové sloučeniny

ANNOTATION

The object of this thesis is the study of mixed oxide pigments with Bi-Mg-Ce base, which could find practical application as new ecological ceramic pigments.

The thesis' aim was to find rich and pure colour pigment shades and to find optimal conditions for their preparation. The pigments with general formula $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, where $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75$ a $2,0$, were observed for the influence of the Mg content and calcination temperature (800; 850; 900; 950 a 1000 °C) on the colour properties and the pigments particle size. These pigments were prepared by the classic (ceramic) method, from which a sample with the most interesting colour, composed at $x = 1,0$ was selected. The sample was then tested for other ways of synthesis, namely precipitation and suspension mixing of raw materials. All prepared pigments were applied into the organic connective system in the full tone and into ceramic glaze G 07091. Their colour properties were tested visually and using colour coordinates L^* , a^* , b^* of CIE $L^*a^*b^*$ system. Finally, selected pigments were exposed to the X-ray diffraction analysis.

KEYWORDS

Ceramic pigments

Inorganic pigments

Pyrochlore compounds

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

a*	– barevná souřadnice (zelená – červená)
b*	– barevná souřadnice (žlutá – modrá)
BCO	– pyrochlorová sloučenina $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$
CIE	– mezinárodní komise pro osvětlení (Commision International de l'Eclairage)
d	– difúzní
d_ξ	– velikost částice
d_{hkl}	– mezivrstevná vzdálenost
d_{10}	– velikost částic, která obsahuje 10 % částic ve vzorku [μm]
d_{50}	– velikost částic, která obsahuje 50 % částic ve vzorku [μm]
d_{90}	– velikost částic, která obsahuje 90 % částic ve vzorku [μm]
D65	– normalizované denní bílé světlo
DCMA	– Dry Color Manufacturers Association
DR	– dielektrické rezonátory
EIS	– elektrochemická impendanci spektroskopie
H°	– míra barevného tónu v cylindrické soustavě [$^\circ$]
KM	– klasická keramická metoda
L^*	– souřadnice jasu
L_S^*	– souřadnice jasu pro vzorek
L_T^*	– souřadnice jasu pro standard
LCZ	– pyrochlorová sloučenina $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dopovaná CeO_2
L_n	– lanthanoidy
LZ	– pyrochlorová sloučenina $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
LZ7C3	– pyrochlorová sloučenina $\text{La}_2(\text{Zr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})_2\text{O}_7$
n	– celé číslo vyjadřující řád difrakce
NIR	– near-infrared reflecting (spektroskopie v blízké infračervené oblasti)
PSD	– distribuce velikosti částic
$R(\lambda)$	– odrazivost zakalené a zbarvené vrstvy (remise)
S	– sytost barvy
$S(\lambda)$	– spektrální složení dopadajícího světla
SMS	– suspenzní mísení surovin
SPAN	– parametr, který poskytuje informace o monodisperzitě vzorku

SRÁŽ	– srážení
TBC	– tepelně bariérové povlaky
VIS	– oblast viditelného světla
x, y, z	– trichromatické souřadnice
X, Y, Z	– trichromatické složky měřeného vzorku
X ₀ , Y ₀ , Z ₀	– trichromatické složky normovaného světla
Θ	– Braggův difrakční úhel
δ	– vyjádření nestechiometrie
λ	– vlnová délka záření [nm]
$\varphi(\lambda)$	– spektrální složení odraženého světla
$\beta(\lambda)$	– spektrální součinitel odrazu
Δ	– diference
ΔE_{CIE}^*	– celková barevná diference

1 ÚVOD

Díky barevným pigmentům je prostředí kolem nás barevné a široká paleta barev velmi zajímavá, přičemž spotřeba pigmentů neustále roste. Tato skutečnost vede ke studiu nových ekonomicky i ekologicky přijatelných, zajímavých a kvalitních sloučenin. Lze je použít pro vybarvování nátěrových hmot a plastů, ve stavebnictví, včetně použití v keramice, pokud to dovolí termická a chemická stabilita pigmentů.¹

Historie anorganických pigmentů sahá až do období pravěku, konkrétně do období paleolitu. Člověk využíval pigmenty, které byly snadno dostupné, např. grafit, různé zbarvené hlíny, okry a červeně na bázi oxidu železitého. Mezi nejznámější jeskynní malby se řadí např. malby v Lascaux (Francie) a Altamiře (Španělsko). Již okolo 2000 př.n.l. byl syntetizován první okrový pigment, který v keramice poskytoval červený, fialový a černý odstín. O největší rozvoj se zasloužili především staří Egypťané a Babyloňané. Také průmyslová výroba anorganických pigmentů v 18. století přinesla mnoho nových poznatků z tohoto odvětví. Od 20. století až dodnes jsou pigmenty předmětem vědeckého výzkumu.²

Mezi univerzální anorganické pigmenty se žlutým odstínem se řadí například chromové či kademnaté žlutě, jejichž hlavní nevýhodou je přítomnost olova, šestimocného chromu či kadmia. Z tohoto důvodu se hledají nové anorganické pigmenty, které eliminují použití těžkých kovů v průmyslu. Současný výzkum na katedře anorganické technologie je zaměřen na syntézu ekologicky bezproblémových pigmentů. Dnes je velká řada speciálních anorganických pigmentů nepoužitelná kvůli obsahu toxických prvků, např. Pb, Cd, Cr⁶⁺ nebo As.^{3,4} Kromě ekologické nezávadnosti by měly pigmenty splňovat řadu dalších kritérií, jako je například chemická a termická odolnost či krytí a vybarvování prostředí.

V posledních letech se do popředí dostávají směsné oxidy pyrochlorového typu, které se řadí mezi speciální keramické pigmenty. Konkrétně je výzkum zaměřen na bismutité pigmenty pyrochlorového typu. Netradiční sloučeniny na bázi Bi₂O₃ jsou obecně ekologicky a hygienicky nezávadné, ale navíc lze vhodným dopováním (např. lanthanoidy) docílit zajímavých barevných vlastností a zvýšit termickou stabilitu, jelikož samotný oxid bismutitý taje při 820 °C.^{5,6}

Studované pyrochlorové sloučeniny s obecným vzorcem A₂B₂O₇ mají širokou škálu substitučních možností, které se mohou uplatňovat na místech příslušejících kationtů A i B či na místě aniontů O. Vhodnou substitucí lze získat řadu pestrých odstínů od žluté až po fialovou. Tento výzkum zaznamenal v posledních letech nárůst především díky jejich strukturální a chemické flexibilitě.

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na syntézu nových sloučenin směsných oxidů na bázi Bi-Mg-Ce obecného vzorce $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ s cílem najít sytý a čistý žlutý barevný odstín s dostatečnou termickou stabilitou v závislosti na snižujícím se obsahu bismutu a zvyšujícím se obsahu hořčíku. Tato studie posuzuje možnost použití těchto pyrochlorových pigmentů i do keramických glazur. Kvalita studovaných pigmentů byla hodnocena různými metodami.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Anorganické pigmenty

Anorganické pigmenty jsou práškové látky anorganického či organického původu, které po rozptýlení v pojivu toto prostředí zakalují, vybarvují či vykazují jiné speciální vlastnosti. Pigment se v pojivu nerozpouští, nýbrž disperguje a vytváří heterogenní směs. Dispergujícím prostředím, tedy pojivem, mohou být látky organické povahy (organická rozpouštědla, pryskyřice, oleje, plasty a pryže) i anorganické (glazury, smalty a stavební hmoty). Vzniklá heterogenní vrstva se nanáší na pevný podklad jako ochranná vrstva, čímž se prodlužuje životnost, zefektivňuje použití různých výrobků a příznivě ovlivňuje vzhled.¹

Z hlediska původu mohou být anorganické i organické pigmenty rozděleny na přírodní a syntetické, avšak toto dělení není zcela přesné. I přes nižší termickou a chemickou stabilitu či přítomnost nečistot mají dnes přírodní pigmenty využití především v průmyslu. Hlavním důvodem jsou nižší výrobní náklady. Základní pigmenty se dělí na bílé, černé a barevné (pestré). Kromě základních pigmentů, které se vyznačují krycí nebo vybarvovací schopností, se mohou pigmenty charakterizovat speciálními vlastnostmi, např. vysokou termickou a chemickou stabilitou, kovovým leskem a perleťovým vzhledem, korozně-inhibičními schopnostmi, luminiscenčními či magnetickými vlastnostmi a jsou označovány jako speciální anorganické pigmenty.¹

O tom, nakolik je pigment kvalitní, rozhodují jeho fyzikálně-optické vlastnosti (krycí schopnost, barevnost), ale i obsah nečistot, struktura, reaktivita, tvar a velikost částic. Krycí schopnost pigmentu zabraňuje průchodu světla prostředím, ve kterém je dispergován. Smyslem nátěrů je zakrýt natíraný podklad a dodat jim neprůhlednost. Bílé pigmenty mají nižší schopnost absorpce oproti rozptylu světla, což úzce souvisí s indexem lomu pigmentu, resp. s rozdílem indexu lomu pigmentu a pojiva, kdy se jako kryvé pigmenty označují ty, které mají rozdíl indexů lomu vyšší než 1,65. Z tohoto důvodu je nejkvalitnějším bílým pigmentem titanová běloba (anatasová i rutilová forma) s největším indexem lomu. Dalším důležitým parametrem, který ovlivňuje kryvost pigmentu je velikost pigmentových částic, která se pohybuje v řádech nm až μm , avšak pro jednotlivé pigmenty je různá. Pokud převládá absorpce světla nad rozptylem, jedná se o černé pigmenty např. saze, grafit. V případě pestrých (barevných) pigmentů jde o tzv. selektivní absorpci, kdy částice pigmentu absorbují světlo pouze určitých vlnových délek a ostatní vlnové délky se rozptylují (odrážejí). Barevnost pigmentů je dána

odrazem světla od barevné vrstvy. Výsledný barevný efekt zprostředkovává lidské oko pozorováním předmětu, na který dopadá světelné záření.^{1,2}

Chemické složení anorganických pigmentů je jednoduché, většinou se jedná o oxidy, sulfidy, sírany, uhličitany apod. Samotná výroba anorganických pigmentů patří mezi náročný proces, kde jsou kladeny vysoké nároky zejména na kvalitu produktu, jako je čistota, velikost a tvar částic a další vlastnosti. I přesto je použití těchto pigmentů rozsáhlé, především v průmyslu nátěrových hmot a plastů, dále v keramickém, gumárenském, papírenském a kožedělném průmyslu.¹

V současnosti je cílem syntéza nových anorganických pigmentů, které by měly nahradit komerční pigmenty obsahující především kadmium, olovo či šestimocný chrom. Mnohdy je nahrazení původních pigmentů složité a to zpravidla kvůli vysoké ceně či široké škále použitelnosti, od které se mnohým uživatelům nechce upustit. Světová roční produkce pigmentů činila v roce 2000 téměř 6 milionů tun. Hlavními výrobci pigmentů jsou USA, západní Evropa a v posledních letech se dostává do popředí i Čína.¹

2.2 Keramické pigmenty

Keramické pigmenty^{1,2} (často označované jako „barvítka“) mají za úkol stejně jako základní pigmenty vybarvovat a krýt prostředí, ve kterém jsou dispergovány. Navíc se tyto práškové látky vyznačují speciálními pigmentovými vlastnostmi a to vysokou termickou a chemickou stabilitou. Jedná se tedy o práškové anorganické látky s pigmentovými vlastnostmi, jenž se vyznačují stabilitou během výpalu (teploty nad 1000 °C), chemickou odolností vůči roztaveným sklovinám, barevnou stálostí a taktéž odolávají atmosféře ve vypalovacích pecích.⁷

Vlastnosti keramických pigmentů (barevnost, termická a chemická stabilita) závisí na jejich krystalové struktuře. Podstatou těchto práškových materiálů je hostitelská mřížka vysoce stabilního minerálu, jenž v přírodě vznikaly různými procesy při utváření zemské kůry, tedy spojených působením vysokých teplot a tlaků. Mezi vysoce stabilní minerály se řadí např. spinely, zirkony, rutily, kasiterity a další. V čisté podobě jsou bezbarvé, z tohoto důvodu je do jejich struktury včleňována chromoforová příměs, čímž byly získány různé, většinou velmi intenzivní barevné odstíny.⁷ Mezi chromofory se v poslední době vedle iontů přechodných kovů řadí také ionty lanthanoidů. Jedná se většinou o ionty s nezaplňenými d či f orbitaly (Fe, Cr, Mn, V, Ce, Pr, Sm, Tb, atd.).^{8,9} Vlastní keramické pigmenty jsou připravovány uměle výpalem vhodných výchozích směsí různého složení při různých teplotách. Takto se připravují

sloučeniny v práškové mikrokryсталické podobě odpovídající svou krystalovou strukturou výše zmíněným minerálům. Cílem je připravit takovou sloučeninu s krystalovou strukturou, do které se včlení příměs jako chromofor.¹

Nejčastěji se anorganické pigmenty klasifikují podle systému celosvětové organizace DCMA (Dry Color Manufacturers Association), která strukturně rozděluje pigmenty do 14 kategorií. Systém popisuje každý pigment třemi čísly, přičemž první číslo charakterizuje třídu podle struktury pigmentu, druhé dvojčíslí udává pořadové číslo pigmentu a třetí číslo značí barevný odstín. Zmiňovaný systém lze rozdělit také dle použití do tří skupin – A, B a C. Hlavním zástupcem pigmentů s pyrochlorovou strukturou je Neapolská žluť ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), jež je charakterizována číselným označením 10-14-4. Číslo 10 označuje pyrochlorovou strukturu, číslo 14 udává pořadové číslo a číslo 4 žlutý barevný odstín. Možnost použití je označena písmenem A, jedná se tedy o vysokoteplotní pigmenty se značnou chemickou odolností určené pro barvení glazur, keramických hmot a smaltů.^{2,10}

2.3 Pyrochlorové sloučeniny

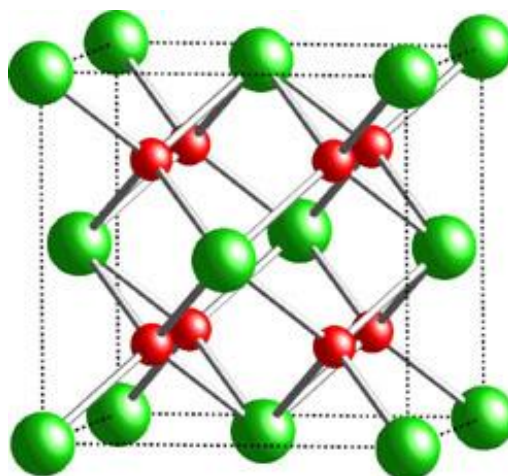
Pyrochlorové sloučeniny jsou v posledních zhruba padesáti letech velmi probíraným tématem. Hlavním důvodem je jejich široká oblast využití, např. jako piezoelektrika, ferroelektrika, polovodiče¹¹, supravodiče, katalyzátory či rychlé iontové transportéry.^{12,13} Tyto komplexní sloučeniny mají obecný vzorec $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ a jsou odvozeny od minerálu pyrochlor $(\text{NaCa})(\text{NbTa})\text{O}_6\text{F}/(\text{OH})$, jenž byl objeven v Norsku. Název vznikl složením dvou řeckých slov pyros – oheň a chloros – zelený, neboť se po vznícení zbarví do zelena. Charakteristickým rysem pro tuto rozsáhlou skupinu sloučenin, jenž ochotně přebírají strukturu pyrochloru, je skutečnost, že krystalizují v kubické plošně centrované prostorové skupině $Fd\bar{3}m$ s osmi molekulami na jednotku buňky. Znalost těchto pyrochlorových sloučenin je nezbytná pro výzkum a vývoj nových materiálů.¹²

Pro popis struktury těchto sloučenin je známo hned několik teorií. Pro ideální pyrochlorovou strukturu je výše zmíněný obecný vzorec zapisován také ve tvaru $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ se čtyřmi neekvivalentními druhy atomů A, B, O a O' a je uspořádána do vzájemně propojených AO_8 a BO_6 polyedrů. Pozitivní vlastností této ideální struktury je skutečnost, že je vysoce symetrická a zároveň vysoce komplexní. Charakteristikou těchto pyrochlorových sloučenin je jejich široká škála substitučních možností¹⁴, uplatňujících se na místě kationtů A i B. Větší kationty A se nachází na pozici $16d$ ($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$) a mohou být obsazeny jednomocnými alkalickými kovy, dvojmocnými kovy alkalických zemin, trojmocnými prvky vzácných zemin

či přechodnými kovy (např. Bi^{3+} či Pb^{2+}). Menší B kationty mohou být tvořeny čtyřmocnými, pětimocnými či šestimocnými ionty přechodných kovů nebo posttranzitními kovy a jsou umístěny v pozici 16c (0; 0; 0). Důvodem výskytu dvou různých krystalograficky odlišných typů aniontů kyslíku O a O' je jejich rozlišení ve dvou různých mřížkách, přičemž anion O obsazuje polohy 48f (x; 1/8; 1/8) a anion O' pozici 8b (3/8; 3/8; 3/8).^{12,14-18}

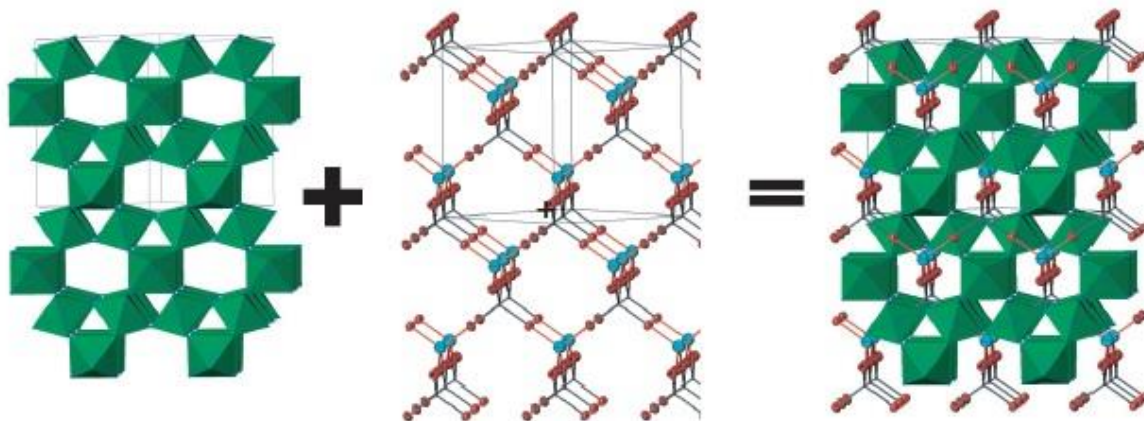
Jak již bylo výše uvedeno, díky mnoha možnostem kombinace A a B kationtů, lze tyto sloučeniny charakterizovat mnoha zajímavými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Jejich strukturní a chemická komplexita nabízí velký potenciál pro vývoj nových pyrochlorových sloučenin a možnost optimalizovat je pro konkrétní aplikace. Proto se používají například jako iontové vodiče, magnetické látky, katalyzátory, materiály plynových turbín a diesellových motorů, lapače radioaktivních odpadů a v neposlední řadě jako pigmenty.¹²

Stabilita pyrochlorové struktury silně závisí na poloměru kationtů A a B čili r_A/r_B . Existuje jistá horní hranice poměru těchto dvou poloměrů, která určuje hranici stability sloučeniny s pyrochlorovou strukturou ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $Fd3m$) a spodní hranice, pod níž již vzniká struktura fluoritového typu (AO_2 , $Fm3m$).^{15,19} V případě nedodržení poměru r_A/r_B by mohlo dojít ke ztrátě stechiometrie systému a mohlo by docházet ke vzniku nestechiometrické fluoritové fáze.¹² To by mohlo být způsobeno v důsledku menších hodnot poměru r_A/r_B , než je jejich hodnota v intervalu 1,46 až 1,78, což odpovídá stabilní soustavě za normálního tlaku.^{13,20,21} Tyto zmíněné poruchy mohou být zapříčiněny vlivem zvyšující se teploty, tlakem, změnou složení či vysokoenergetickým zářením.^{21,22}



Obrázek 1: Elementární buňka fluoritu (zelené 4^+ kationty a červené 2^- anionty)¹²

Další způsob popisu struktury pyrochloru je založen na popisu ideální defektní struktury fluoritového typu. Na tuto strukturu lze pohlížet jako na možnost pochopení pyrochlorové mřížky i přesto, že nejsou známy žádné materiály, jež by splňovaly tyto podmínky. Fluoritovou strukturu může například reprezentovat CaF_2 (obrázek 1), ve které jsou A kationty krychlově plošně centrované a tvoří čtyřstěn okolo každého atomu F. Tato defektní fluoritová struktura se od pyrochlorové liší uspořádáním kationtové a aniontové podmřížky, což je dáno účinkem uvolnění atomů kyslíku podél hran krychlové koordinace. Pyrochlorová struktura má pouze jednu proměnnou atomovou souřadnici a tou je kyslíkový parametr δ . Všechny ostatní atomy jsou umístěny na speciálních pozicích, které jsou dány krychlovou prostorou skupinou $Fd3m$. Hlavní meziatomové vzdálenosti jsou určeny jako funkce parametru δ a mřížkové konstanty. Na základě experimentů lze konstatovat, že je tato hodnota ovlivněna velikostí kationtu A a zvyšuje se se zvětšující se velikostí iontů v důsledku uvolnění atomů kyslíku směrem k prázdné pozici $8a$. Rozmanité množství variací kyslíkového parametru ovlivňují změny ve vazebné délce B-O a A-O vazby, vazebné úhly v B-O-B i tvar mnohostěnnů z A a B kationtů. Definovaný kyslíkový poziční parametr δ se v této ideální pyrochlorové struktuře omezuje pouze na sloučeniny s hodnotou blízkou 0,375.^{12,20}

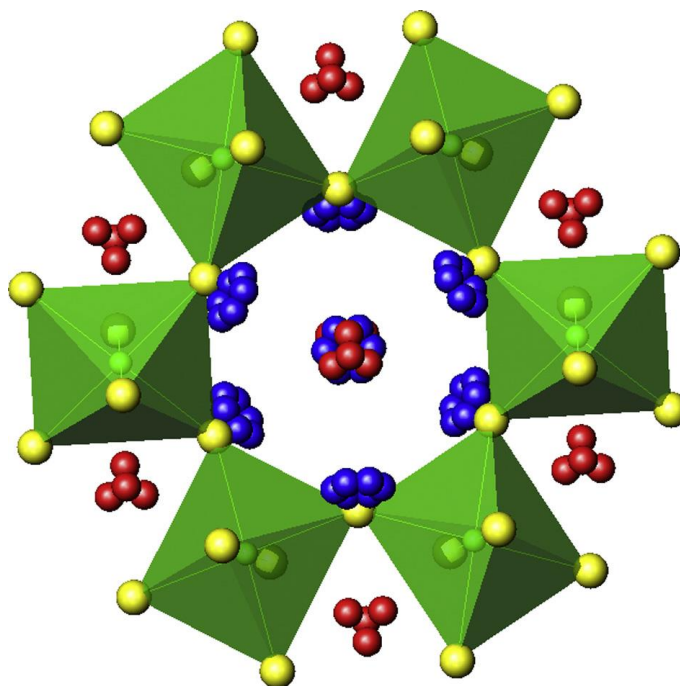


Obrázek 2: Vzájemně prostupující síť oktaedrů BO_6 (vlevo) a řetězců $\text{A}_2\text{O}'$ (uprostřed) poskytující pyrochlorovou strukturu $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ (vpravo) – červené anionty O' , modré kationty A a zelené oktaedry BO_6 ¹²

Velmi rozšířenou teorií popisu pyrochlorové struktury je představa vzájemně prostupující se sítě oktaedrů BO_6 a řetězců $\text{A}_2\text{O}'$, která znázorňuje nezávislost těchto dvou sítí. Na obrázku 2 je zobrazena vzájemně prostupující síť těchto oktaedrů a řetězců za vzniku pyrochlorové struktury $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$. Kation A je v jednotce $\text{A}_2\text{O}'$ v lineární koordinaci, zatímco anion O' zaujímá střed A_4 čtyřstěnu. Oktaedry BO_6 mají společné vrcholy, díky čemuž vytváří

strukturálně stabilní trojrozměrný systém B_2O_6 .²³ Jejich nehybná jednotka BO_6 je strukturně stabilní, zatímco kationty A převážně splňují požadavek na rovnováhu náboje. Vazebné vzdálenosti A-O' jsou kratší než délky vazeb A-O a síť A_2O' interaguje pouze slabě se systémem B_2O_6 , z čehož vyplývá, že na stabilitu mřížky nemají výrazný vliv kationtová a aniontová místa nacházející se v této síti.^{12,15,20,24,25}

Pyrochlorové sloučeniny obsahující volný elektronový pár aktivních kationtů na pozici A vykazují často statické dislokační poruchy, které mohou vyvolat deformace podél řetězce A_2O . U studií zabývajících se pyrochlorovými sloučeninami s obsahem Bi^{3+} (např. Bi_2InNbO_7 , $Bi_{2-x}M_xRu_2O_7$ a $Bi_{2-x}Ln_xTi_2O_7$) byly provedeny rentgenové difrakční analýzy za účelem pozorování čárových poruch krystalické mřížky, které vznikly přítomností $6s^2$ volného elektronového páru. Porucha v A_2O' řetězci způsobuje posun kationtů A z pozice $16d$ na pozici $96h$ (0, y, -y), v důsledku čehož dochází k posunu aniontu O' z pozice $8b$ na $32e$ (x, x, x). Tato skutečnost má za následek šestinásobnou poruchu kationtu A a čtyřnásobnou poruchu aniontu O' (obrázek 3).^{15,16}



Obrázek 3: Dislokační poruchy v pyrochlorových sloučeninách obecného vzorce $A_2B_2O_6O'$ ¹⁵

2.3.1 Pyrochlorové sloučeniny s lanthanoidy a bismutem

V posledních letech vzrostl zájem o sloučeniny obsahující lanthanoidy označované také jako prvky vzácných zemin. Lanthanoidy^{26,27}, obecně označované symbolem Ln, tvoří největší skupinu prvků periodické tabulky, které se vyskytují v přírodě. Jejich uplatnění lze nalézt

v mnoha odvětvích, například v mikroelektronice, jako plynové senzory, membrány pro katalytickou konverzi methanu, katalyzátory, barvicí příměsi do keramiky a skla, anorganické pigmenty a další. Jedinou bariérou v používání těchto sloučenin v průmyslu jsou vysoké náklady těchto materiálů a s nimi spojených procesů. Nicméně tento fakt je kompenzován jejich zcela ekologickou nezávadností, což je v současné době velmi důležitá vlastnost studovaných sloučenin.

Mezi nejrozšířenější prvky vzácných zemin v zemské kůře patří cer a lanthan, které byly předmětem několika studií zabývajících se přípravou směsných sloučenin jako například $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ s kubicky plošně centrovanou mřížkou ceru. Několik studií se soustřeďuje na použití pyrochlor-fluoritového typu sloučenin $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde Ln = prvky vzácných zemin, které dosahují vysoké stability nad 2000 °C a odolávají teplotním šokům, tudíž mají potenciál jako materiály pro vysokoteplotní aplikace. Nejen tepelné, ale také iontové a katalytické vlastnosti je předurčují k použití v mnoha odvětvích. Jako katalytické materiály nebo iontové vodiče se používají například oxid ceričitý, dopovaný oxid ceričitý $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-z}$ či oxid lanthanitý.

Pomocí speciálních chemických procesů bylo možné extrahovat pyrochlorové sloučeniny typu $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde Ln jsou prvky vzácných zemin, přímo z odpadních materiálů složených z allanit-monazitových $(\text{Ce}^{3+}, \text{Ln}^{3+}) (\text{PO}_4)^{3-}$, (Fe^{3+}) fosfátů a silikátů s vyšším obsahem prvků Ce a La. Obecně lze konstatovat, že minerál monazit je bohatý nejen na cer a lanthan, ale obsahuje také další prvky, jako je neodym, praseodym, thorium a železo. Důležitým procesem je separace těchto prvků vzácných zemin, kdy se extrahují materiály na bázi ceru z odpadních materiálů monazitu. Rentgenová difrakční analýza připravených vzorků charakterizovala krystalovou strukturu blízkou pyrochlorové struktuře typu $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ s prostorovou grupou symetrie $Fd\bar{3}m$.²⁸

Série polovodivých oxidů pyrochlorového typu Ca-Ce-Ti-M-O (M = Nb nebo Ta) byla připravena klasickým keramickým způsobem. Elektrická vodivost ukazuje, že tyto oxidy vykazují polovodičové chování a vodivost se zvyšuje s rostoucím obsahem ceru ve směsi. V případě těchto oxidů je elektrická vodivost způsobena přítomností Ce^{3+} , který zůstává v redukovaném stavu, aniž by zoxidoval na Ce^{4+} . Tento fakt byl potvrzen rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií a fotoluminiscenčními studiemi. Dále byla na základě rentgenové difrakční analýzy a Ramanovy spektroskopie potvrzena kubická pyrochlorová struktura s prostorovou grupou symetrie $Fd\bar{3}m$. Připravené keramické polovodičové materiály mají potenciál v průmyslové aplikaci, konkrétně jako plynové senzory, termistory, katalyzátory a při fotokatalýze vody.¹¹

Pyrochlorové sloučeniny jsou studovány také z hlediska jejich odolnosti proti slinování. Oxidová keramika s odolností proti slinování nad teplotu 1473 K nachází uplatnění u tzv. tepelně bariérových povlaků (TBCs), které se používají k ochraně vysokoteplotních kovových součástí plynových turbín, kotlů a tryskových motorů. Dále se používají například ke katalytickému spalování či jako vysokoteplotní konstrukční materiály. Sloučenina $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) je považována za velmi atraktivní TBC materiál, přičemž jeho odolnost proti slinování je vyšší než v případě stabilizovaného kompozitu YSZ. Avšak za účelem použití je nutno vyvinout nové a tepelně stabilní nosiče katalyzátoru pro spalování nad teplotu 1473 K, což může být docíleno přidávkem Ce do LZ. Kompozit $\text{La}_2(\text{Zr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})_2\text{O}_7$ (LZ7C3) lze označit za nový oxidový materiál, jenž se vyznačuje vysokou odolností proti slinování díky jeho vícefázovému složení. Je zřejmé, že tvorba dutých vláken je účinným způsobem jak zlepšit slinovací odolnost a lze ji označit jako dobrou techniku pro výzkum vysokoteplotních katalyzátorů.²⁹

Další možnou aplikací sloučenin $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) a $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dopovaných CeO_2 (LCZ) jsou povlaky tepelné bariéry (TBC), jejichž rozvoj jde neustále dopředu. Na povrch kovových komponent jsou aplikovány tyto TBC, které se vyznačují odolností vysokým teplotám a prodlužují tak životnost daných součástí. Je obecně známo, že oxid ceričitý je charakterizován vysokým koeficientem tepelné roztažnosti, což značí, že koeficient sloučeniny $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ může být zvýšen jeho dopováním. Výsledky potvrdily, že u těchto keramických materiálů se s rostoucí teplotou zvýšil součinitel teplotní roztažnosti a naopak se snížila tepelná vodivost. Nově syntetizovaný LCZ může být zkoumán jako potenciální kandidát pro použití jako TBC.³⁰

Keramické materiály obecného vzorce LnTiNbO_6 (Ln = Sm nebo Dy) byly studovány za účelem použití jako dielektrických rezonátorů (DR) v mikrovlnných obvodech. Vzhledem k vysoké tepelné vodivosti těchto látek, lze keramické materiály použít jako izolátory nebo polovodiče s různými magnetickými a dielektrickými vlastnostmi. Dielektrické rezonátory se musí vyznačovat vysokou dielektrickou konstantou, nízkou teplotní změnou rezonanční frekvence pro stabilitu a nízkou ztrátou pro selektivitu. Tyto směsi byly dopovány ZnO a připraveny keramickou metodou. Výsledky označily připravené keramické materiály za vhodné pro použití jako DR a bylo zjištěno, že dopant ZnO snížil teplotu slinování a zvýšil dielektrickou konstantu, což byl žádoucí efekt.³¹

Již uvedená pyrochlorová sloučenina $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ byla studována také z hlediska iontové vodivosti. Tato sloučenina se používá jako oxidový vodič, elektrodová komponenta v protonových palivových člancích a membrána pro vodíkovou permeaci. Z hlediska struktury

je kyslíková iontová vodivost zprostředkována pomocí kyslíkových vakancí nejenom u pyrochlorového typu, ale také u fluoritového a perovskitového. Elektrochemická impendanci spektroskopie (EIS) provedená v teplotním rozsahu 1000 až 200 °C jako funkce vodní páry parciálního tlaku kyslíku, naznačila, že iontová vodivost dominuje při vysokých teplotách. Připravená sloučenina $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ zůstává iontovým vodičem až do teploty 450 °C.³² Pomocí vhodně zvolených dopujících kationtů lze získat buď pozitivní, nebo negativní vodivost. Vhodným dopováním se vytváří elektronová vodivost na elektrodách a iontová vodivost v elektrolytu. Porozumění souvislosti mezi strukturou a vodivostí hraje klíčovou roli pro výzkum a vývoj těchto materiálů pro aplikace v palivových článcích.³³ Další studie se zabývaly zvýšením iontové vodivosti na základě zvýšení obsahu zirkonu a dospělo se k závěru, že současně ve směsi s Ti by mohly najít uplatnění také jako palivové články.³⁴

Z hlediska povahy kationtů A a B, které mají vliv na magnetické a elektrické vlastnosti sloučenin, byla studována geometrická magnetická orientace pyrochlorových materiálů konkrétního vzorce $\text{Ln}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-x/2}$, kde Ln = Tb – Lu. Spiny magnetických atomů umístěné v každé pozici mřížky vyplývají z orientace. Přidání nemagnetického Ti^{4+} namísto magnetického Ln^{3+} způsobí snížení magnetického účinku mřížky. Obecně může při těchto výměnách dojít až k neuspořádanosti mřížky, která je typická pro pyrochlorové sloučeniny, kdy kation B je větší než kation A. Sloučeniny připravené vysokoteplotní syntézou a následným prudkým chlazením byly analyzovány z hlediska jejich krystalové struktury a podrobeny předběžnému magnetickému měření. Ze získaných výsledku vyplývá, že menší lanthanoidy (Ho – Lu) poskytují snadnější přechod fluoritu, na rozdíl od Tb a Dy, u kterých je větší rozdíl velikostí mezi ionty Ln^{3+} a Ti^{4+} .³⁵

Pyrochlorové sloučeniny $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ obsahující bismut mají velký potenciál jako izolační keramické oxidy pro aplikaci v oblasti nízkoteplotních vysokofrekvenčních zařízeních v důsledku jejich nízké teploty slinování (<950 °C), nízké dielektrické ztrátě a regulovatelného teplotního koeficientu kapacity. Studované pyrochlorové sloučeniny obecného vzorce $\text{BiLnZr}_2\text{O}_7$, kde Ln = La, Sm, Eu a Gd, byly připraveny sol-gel metodou. Na základě získaných výsledků je zřejmé, že všechny vzorky vykazují dobrou fotokatalytickou aktivitu, přičemž nejvyšší byla zaznamenána u vzorku obsahující La, což může být způsobeno vyšší krystalinitou a uspořádanou strukturou pyrochloru. Navíc materiály obsahující Sm a Eu jsou nestabilní nad teplotu 700 °C. Obecně směsné oxidy obsahující Bi^{3+} bývají použity ke zlepšení elektrických vlastností.³⁶

Sloučenina obsahující jak Bi, tak Ln, konkrétně $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ byla studována taktéž z hlediska její fotokatalytické aktivity. Fotokatalýza je ekologická technologie, která využívá

slunečního záření. Lze ji využít například pro čištění znečišťujících látek ve vzduchu a odpadních vodách průmyslového, zemědělského či městského původu od netoxických sloučenin. Hlavním cílem této studie bylo vyvinout takové fotokatalytické materiály, které by byly aktivní i v oblasti viditelného světla. Ačkoli se za nejrozšířenější fotokatalyzátor považuje oxid titaničitý, který je levný, chemicky stálý a netoxický, jeho šířka zakázaného pásu (3,2 eV) jej omezuje použít v oblasti viditelného světla. Polovodičové vlastnosti vykazuje mnoho sloučenin i s obsahem bismutu (BiVO_4 , Bi_2O_3 , Bi_2S_3 , $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ atd.), díky čemuž se tato studie soustřeďuje na fotokatalytické vlastnosti pyrochlorové sloučeniny $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (BCO). Metodou roztokového spalování za použití glycinu jako paliva byla připravena sloučenina BCO, vycházející z $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Připravený žlutý produkt byl podroben rentgenové difrakční analýze, přičemž z výsledku vyplývá, že tvoří neuspořádanou strukturu fluoritového typu. Další charakterizace BCO byla za účelem stanovení velikosti a morfologie částic pomocí skenovací a transmisní elektronové mikroskopie. Toto stanovení ukázalo, že připravená sloučenina je porézní v důsledku velkého vývinu plynů během syntézy, její velikost částic byla v rozsahu 5 – 6 nm se šířkou zakázaného pásu 2,34 eV. Výsledky potvrdily, že ve srovnání s komerčně používaným fotokatalyzátorem TiO_2 P-25 vykazuje syntetizovaný materiál vysokou fotokatalytickou aktivitu v celé oblasti VIS.³⁷

Z tohoto souhrnu pyrochlorových sloučenin s lanthanoidy je zřejmé, že tyto sloučeniny jsou charakterizovány výbornými fyzikálně-chemickými vlastnostmi a dalšími speciálními vlastnostmi, jako jsou například iontová vodivost, magnetické a elektrické vlastnosti, fotokatalytická aktivita a další. Díky tomuto širokému rozpětí je lze aplikovat nejen jako pigmenty, ale také jako palivové články, dielektrika, TBC atd. Lze konstatovat, že se jedná o perspektivní materiály s velkým potenciálem se uplatnit v různých oborech.

2.3.2 Pigmenty s pyrochlorovou strukturou

Jak již bylo řečeno, v posledních letech je snaha o syntézu nových ekologicky nezávadných pigmentů, které by poskytovaly žádané barevné odstíny. Za účelem získání pigmentů žlutého odstínu bylo provedeno hned několik studií. Jedna z nich se soustředí na přípravu sloučenin obecného vzorce $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{W}_2\text{O}_8$, kde $\text{M} = \text{Zr}$ nebo Ti , pomocí srážení. Výsledné barevné vlastnosti syntetizovaných vzorků byly srovnány s komerčně dostupnou praseodymovou žlutí, přičemž nejlepších barevných výsledků bylo dosaženo u vzorku se složením $x = 0,2$, konkrétně $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{W}_2\text{O}_8$ a $\text{Ce}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{W}_2\text{O}_8$, jenž mají potenciál nahradit současné pigmenty díky jejich šetrnosti k životnímu prostředí.³⁸

Další studie, zabývající se syntézou žlutých pigmentů, byla provedena u sloučeniny $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ v závislosti na rostoucí teplotě výpalu. Hlavním cílem bylo dosažení nových ekologicky nezávadných žlutých práškových materiálů, které by v budoucnu mohly nahradit běžně používané žluté pigmenty, jako například chromové, kademnaté, železité žlutě či vanadičnan bismutitý. Připravené pigmenty vypálené při teplotách 800 až 1050 °C s krokem 50 °C poskytly žluté až žlutě oranžové pigmenty a mohly by se uplatnit jako nové vysokoteplotní pigmenty.³⁹

Nové vysokoteplotní pigmenty na bázi pyrochlorových pevných roztoků $\text{Dy}_2\text{Sn}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ byly studovány za účelem získání nové třídy ekologicky nezávadných žlutých pigmentů jako alternativy za dosud známé žluté práškové materiály, jenž obsahují Pb, Cd či Cr^{6+} . Ze získaných výsledků bylo zjištěno, že připravené pigmenty keramickou metodou a aplikované do keramické glazury vykazují s vyšším obsahem vanadu intenzivnější a sytější žluté odstíny ve srovnání s nižším obsahem V. Žluté pyrochlorové pigmenty s obsahem Ln by mohly rozšířit paletu barev.⁴⁰

Výzkum alternativních anorganických pigmentů, který se zaměřuje především na sloučeniny pyrochlorové struktury s lanthanoidy neustále roste. Pigmenty obecného vzorce $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ byly dopovány několika prvky (Mo, Pr). Získáním různě barevných pigmentů lze dosáhnout začleněním vhodných chromoforů do hostitelské mřížky pyrochlorové sloučeniny. Molybden jako dopant způsobil změnu barevného odstínu od krémové po žlutou, naopak zabudování praseodymu do mřížky ceru změnilo barvu od krémové přes cihlově červenou až po tmavě hnědou. Současně může docházet ke snížení kalcinačních teplot za použití vhodného mineralizátoru spolu s prekurzory.⁴¹

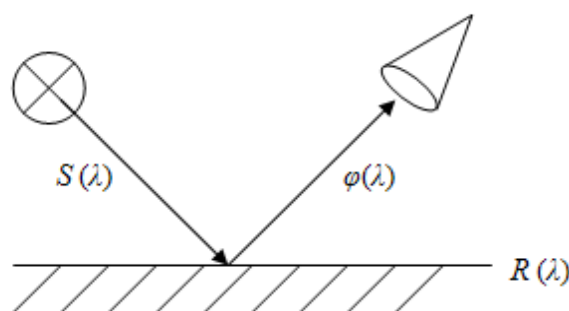
V literatuře je možno nalézt mnoho pigmentů s vysokou odrazivostí v blízkosti infračerveného záření (NIR), avšak obsah toxických látek omezuje jejich aplikaci. Nahradit by je mohly pigmenty na bázi lanthanoidů, které jsou vyráběny z ekologicky bezproblémových surovin. Byl studován nový druh anorganických pigmentů typu $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, jenž byl dopován ionty Fe^{3+} . Připravené směsné pigmenty obecného vzorce $\text{Y}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$ byly připraveny metodou sol-gel a na základě rentgenové difrakční analýzy byl zjištěn vznik kubické fluoritové fáze $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ v celé koncentrační řadě. Dopující železité ionty neměly vliv na změnu struktury, avšak způsobily barevný přechod práškových materiálů ze slonovinově bílé na světle žlutou. Tato změna byla v důsledku snížení mezery pásma odpovídající transportu náboje O_{2p} a Fe_{3d} .⁴²

2.4 Barevnost pigmentů

Barva je definována jako vjem, při kterém je lidské oko zprostředkovatel barevného efektu pozorováním předmětu, na který dopadá světelné záření. Tento vjem závisí na vlastnostech dopadajícího světla, na optických vlastnostech samotného předmětu a na citlivosti lidského oka registrovat a skládat tyto podněty v konečný barevný efekt. Viditelné světlo představuje elektromagnetické vlnění o vlnových délkách v rozmezí 380 – 770 nm a je schopno vyvolat barevný počitek. Bílé denní světlo obsahuje záření s vlnovými délkami v celém uvedeném rozsahu.

Podle této teorie lze rozdělit pigmenty na bílé, černé a šedé, nemající pestrý barevný odstín a pestré s barevným odstínem. Ideální bílý pigment vzniká odrazem bílého denního světla v celém rozsahu jeho vlnových délek. Absolutně černý pigment naopak absorbuje všechny vlnové délky světla. Ve skutečnosti se tyto barvy absolutním hodnotám jen přibližují. Šedý pigment vzniká při neúplném, ale vždy stejném odrazu světla všech vlnových délek. Pestré pigmenty odrážejí pouze určitou část spektra bílého denního světla a zbylou část spektra absorbují. Ve skutečnosti není barevný odstín u pestrých pigmentů absolutně čistý, jelikož neodráží pouze jednu vlnovou délku. Čím užší je interval odražených vlnových délek, tím má pigment sytější odstín.

Při aplikaci pigmentů jakožto heterogenní směsi (pigment dispergovaný v pojivu) na vhodný podkladový materiál vznikají vrstvy, které mají několik funkcí. Především se jedná o ochranu podkladového materiálu, zlepšení estetického vzhledu či jeho vlastností. Aplikované vrstvy jsou pigmentem zakaleny a působí na pozorovatele odraženým světlem, jehož barva je určena jeho spektrálním složením $\varphi(\lambda)$, které závisí na spektrálním složení dopadajícího světla $S(\lambda)$ a na odrazivosti zakalené a zbarvené vrstvy $R(\lambda)$. Vrstva by měla být natolik silná, aby se neuplatňoval odraz od materiálu pod krycí vrstvou. Odraz paprsků na barevné neprůhledné vrstvě je znázorněn na obrázku 4.



Obrázek 4: Odraz paprsků od barevné neprůhledné vrstvy¹

Měřítkem odrazu (remise) je tzv. spektrální součinitel odrazu $\beta(\lambda)$, který je definován jako poměr odraženého světla od předmětu při určité vlnové délce ke světlu odraženému od ideálně bílé plochy (používá se vrstva BaSO₄ nebo MgO). Pak platí $\beta(\lambda) = R(\lambda)/100$. Vynesené hodnoty $\beta(\lambda)$ nebo $R(\lambda)$ v závislosti na vlnové délce představují remisní křivky.^{1,2}

2.4.1 Hodnocení barevnosti pigmentů

Barevnost pigmentů lze hodnotit několika způsoby, konkrétně vizuálně a objektivně. Nejjednodušším hodnocením je porovnáním se standardy pouhým lidským okem. Toto vizuální hodnocení je ovlivněno několika aspekty, jedním z nich je například citlivost oka pozorovatele či jeho zkušenosti. Dále má vliv dopadající světlo na samotný pozorovaný předmět, úhel, pod kterým je pozorován, pozadí za pozorovaným předmětem a druh osvětlení. Při různém osvětlení bude tentýž předmět vypadat odlišně, proto je nutné jasně definovat podmínky osvětlení.^{1,2}

Aby bylo možné pro jakýkoli barevný odstín nalézt dostatečně blízký standard, vznikly tzv. atlasy barev, jenž obsahují několik set až tisíc standardů. Mezi nejznámější atlas barev patří Munsellův, který popsal každou barvu třemi symboly – odstín, jas a sytost, kde sytost a jas jsou odstupňovány od 0 do 10. Tento atlas obsahuje zhruba 1500 vzorků barev. Ačkoliv se jedná o jednoduchý systém, jeho nevýhodou je to, že se nejedná o prostorově zcela pravidelný útvar. Tuto nevýhodu se snaží odstranit další systémy, např. Ostwaldův atlas barev či systém DIN 6164.

Pro přesnější hodnocení barevnosti je využito objektivního hodnocení, které není závislé na individuálním vizuálním posudku. Po nahrazení lidského oka přístroji je nutné specifikovat základní fyzikální veličiny – charakterizovat vlastnosti světelného zdroje, specifikovat standardní podmínky osvětlení a pozorování, normovat vlastnosti průměrného lidského oka a popsat výslednou barvu číselně a soustředit všechny barvy do jednotného barevného prostoru. Tyto uvedené veličiny charakterizuje metoda zvaná kolorimetrie, jejíž počátky sahají už do dob Newtona (1642-1727).

Mezi nejrozšířenější systém k hodnocení barevnosti patří trichromatický systém CIE, popisující každou barvu třemi hodnotami, tzv. trichromatickými složkami X, Y, Z. Ke znázornění barevnosti je třeba použít třírozměrného zobrazení v kolorimetrickém prostoru XYZ. Toto znázorňování je značně nepraktické, proto jsou vynášeny tzv. trichromatické souřadnice x, y, z do tzv. kolorimetrického trojúhelníku CIE pomocí souřadnic x a y.

Trichromatické souřadnice lze určit z následujících vztahů, přičemž souřadnici z není třeba uvádět vzhledem k podmínce:

$$x + y + z = 1 \quad (1)$$

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (2, 3, 4)$$

Barevné souřadnice spektrálních barev vytvářejí podkovitý tvar, po jehož obvodu jsou vyznačeny vlnové délky. Nevýhodou tohoto popisu barev je vizuální nerovnoměrnost, tedy nerovnoměrné odstupňování barev.^{1,2}

Z výše uvedených důvodů se začal používat tzv. prostor stejných barevných diferencí CIE L*a*b* (1976), který převádí naměřené složky X, Y, Z na pravoúhlé souřadnice L*a*b* podle vztahů:

$$L^* = 116(100 Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (5)$$

$$a^* = 500[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}] \quad (6)$$

$$b^* = 200[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}] \quad (7)$$

kde souřadnice X₀, Y₀, Z₀ jsou trichromatické složky normovaného zdroje světla s Y₀ = 100. Souřadnice a* a b* vyjadřují barevný tón a souřadnice L* odpovídá jasu. Použitím tohoto systému je možné v prostoru umístit barvu vzorku (S) a standardního vzorku – typu (T). Celková barevná diference ΔE_{CIE}* mezi dvěma barvami je dána vztahem:

$$\Delta E_{CIE}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (8)$$

kde $\Delta L^* = L_S^* - L_T^*$, $\Delta a^* = a_S^* - a_T^*$, $\Delta b^* = b_S^* - b_T^*$

$0 \leq \Delta E_{CIE}^* \leq 0,5$	nepostřehnutelná barevná diference
$0,5 \leq \Delta E_{CIE}^* \leq 1,5$	stěží postřehnutelná barevná diference
$1,5 \leq \Delta E_{CIE}^* \leq 3$	postřehnutelná barevná diference
$\Delta E_{CIE}^* > 3$	velká barevná diference

Hodnota ΔE_{CIE}* je mírou vnímatelné barevné diference mezi vzorkem a standardem. Neindikuje však povahu diference. Tuto dodatečnou informaci lze získat po rozdělení ΔE_{CIE}* do tří složek pomocí pravoúhlých souřadnic ΔL* (odchylka jasu), Δa* a Δb* (rozdíly pozic v a*b* diagramu).

Další způsob spočívá v převedení pravoúhlých souřadnic L^* , a^* , b^* do cylindrických L^* , S , H° . Takto lze vyjadřovat barevné diference v cylindrických souřadnicích (CIE LSH), pro které platí:

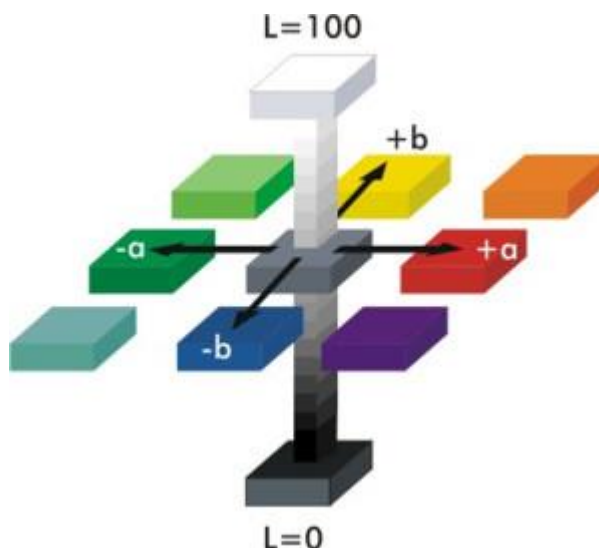
$$L^* = 116(100 Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (9)$$

$$S = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (10)$$

$$H^\circ = \arctg b^*/a^* \quad (11)$$

H° je úhel, který svírá přímka procházející místem vzorku v a^*b^* diagramu a bodem $a^* = b^* = 0$ s kladnou osou a^* . Vyjadřuje míru barevného tónu, kde červený, žlutý, zelený a modrý tón jsou umístěny přibližně pod úhly 0° , 90° , 180° a 270° .¹

Obrázek 5 charakterizuje rozmístění hlavních barev v Hunterově diagramu, který zobrazuje barevné souřadnice L^* , a^* , b^* .



Obrázek 5: Rozmístění hlavních barev v Hunterově diagramu

2.5 Velikost částic práškových materiálů

Velikost částic, resp. distribuce velikosti částic (PSD) je jednou z nejsledovanějších fyzikálních vlastností práškových materiálů. Zrnitost soustavy je jedním z rozhodujících parametrů, které ovlivňují její technologické vlastnosti a úzce souvisí s optickými vlastnostmi pigmentů. Především s mechanismem rozptylu světla v pigmentové aplikaci (v nátěru, hmotě, glazuře) a tedy jeho kryvosti a barvivosti.^{1,2,18}

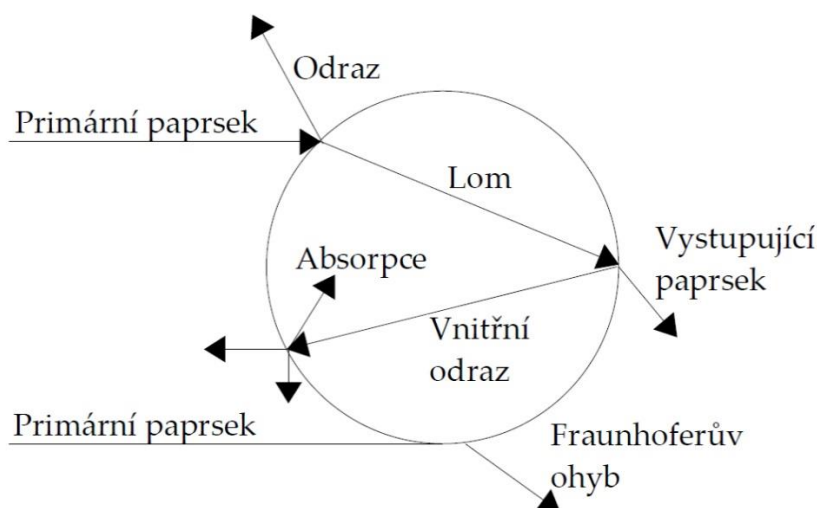
Při úpravách práškového materiálu (mletí, srážení, sušení či výpal) mohou vznikat shluky částic. Agregáty (srostlice) jsou primární částice srostlé plošně (dotýkají se plochami) a vznikají především při termických technologických postupech. Pokud jsou agregáty nebo

shluky primárních částic navzájem poutány slabými elektrostatickými a magnetickými silami, jedná se o aglomeráty (slepence). Lze tedy považovat agregáty a aglomeráty za sekundární částice. Aglomeráty částic mohou být v průběhu dalšího technologického procesu rozdruženy, v případě agregátů je to velmi obtížné. Z tohoto důvodu je při měření použito ultrazvukových generátorů k dezintegraci aglomerátů na jednotlivé částice.^{1,43}

Optimální velikost částic se pro většinu aplikací pohybuje v intervalu 0,1 až 10 μm . Vzhledem k optimálním velikostem částic pigmentů se při jejich měření uplatňují především metody sedimentační, mikroskopické a metody založené na ohybu a rozptylu světla na bázi Fraunhoferovy difrakce nebo Mieho rozptylu. Mezi další používané metody patří síťová analýza, propustnostní metody a novější metody založené na změně elektrické vodivosti, metoda korelační spektroskopie a metody s citlivou zónou. O vhodnosti použití jednotlivých metod měření rozhoduje požadovaná finální velikost částic, rychlost, nákladnost či složitost měřícího zařízení.

V této předkládané práci bylo použito zařízení pracující na principu zjištění velikosti částic, jež využívá ohybu a rozptylu monochromatického světla na částicích pohybujících se volně v tekutině.

Podle vztahu mezi velikostí částic d_c a vlnovou délkou λ použitého laserového záření je velikost částic vyhodnocována pomocí Fraunhoferovy aproximace (pro $d_c > \lambda$, obvykle pro částice s $d_c > 1 \mu\text{m}$), podle Mieho teorie (pro $d_c \sim \lambda$, obvykle pro velikosti od 0,1 do 1 μm) nebo teorie dynamického rozptylu světla (pro $d_c < \lambda$, obvykle pro velikosti od 5 nm do 5 μm).



Obrázek 6: Rozptyl a ohyb světla na kulové částici¹

Na obrázku 6 je znázorněn dopad světla na kulovou částici, kdy se záření částečně absorbuje a částečně se různými mechanismy rozptýlí do prostoru kolem částice. Intenzita rozptýleného světla je závislá na vlnové délce dopadajícího světla a průměru kulové částice.

Rozdělení intenzity světla se mění podle toho, zda je průměr částice ve srovnání s vlnovou délkou větší nebo menší.

Pokud je průměr kulových částic srovnatelný s vlnovou délkou dopadajícího světla, dochází k Mieho rozptylu světla. V případě tohoto měření je nutná znalost indexů lomu materiálu i kapaliny, absorpčního indexu materiálu a přístroj musí být vybaven příslušnými detektory pro snímání rozptýleného světla.¹ Jelikož mají testované pigmenty v této práci velikost větší než je vlnová délka dopadajícího světla, byl vyhodnocovaný signál měřen na základě Fraunhoferovy aproximace. Jedná se o rozsah tzv. geometrické optiky, kdy se v ohniskové rovině vytváří ohybový obraz soustředných kruhů. Analýza se provádí pomocí Fourierovy transformační čočky s detektorem.⁴³

2.6 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza se řadí mezi optické metody a zabývá se studiem a určováním struktury krystalických látek. Podstatou této analýzy je interakce rentgenového záření s atomy zkoumané pevné látky, kdy dochází k jeho rozptylu a mezi rozptýlenými vlnami nastává interferenční jev, který se projevuje v určitých směrech koncentrací rozptýlené energie, vznikem difrakčního obrazce.

Jedná se o elektromagnetické vlnění s krátkou vlnovou délkou řádu 10^{-10} m. Zdrojem záření je rentgenová lampa, ve které se záření získává dopadem elektronů, vzniklých termoemisí z nepřímo žhavé wolframové katody, na anodu. Anoda je kovová destička nejčastěji tvořena Cu, Co, Cr, Fe a W.

Spektrum rentgenového záření obsahuje spojitou a charakteristickou složku. Spojité záření vzniká bržděním elektronů s atomy anody, což je spojeno s postupnou ztrátou jejich energie, přičemž se jejich pohybová energie vyzáří ve formě spojitého spektra v jistém oboru vlnových délek. Charakteristické záření charakterizuje kov, ze kterého je vyrobena anoda. Vzniká návratem vyražených vnitřních elektronů na základní hladiny při určitém budícím napětí v rentgence. Charakteristické spektrum je čárové.

Difrakce rentgenového záření na krystalu vysvětlují dvě teorie, konkrétně kinematická Lauem a dynamická Darwinem a Ewaldem. Geometrickou distribuci difrakcí lze popsat pomocí Braggovy rovnice:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (12)$$

kde n je celé číslo, které vyjadřuje řád difrakce, λ vlnová délka primárního rentgenového záření, d_{hkl} mezivrstevná vzdálenost a Θ difrakční úhel. Pokud je známa konkrétní mezivrstevná vzdálenost označuje se indexem hkl . Hodnota $\sin \Theta$ je vždy menší nebo rovna jedné, tudíž lze při rentgenové difrakční analýze pozorovat pouze difrakční čáry. Z Braggovy rovnice také vyplývají pouze možné směry difraktovaných paprsků, ale nikoli jejich intenzita.

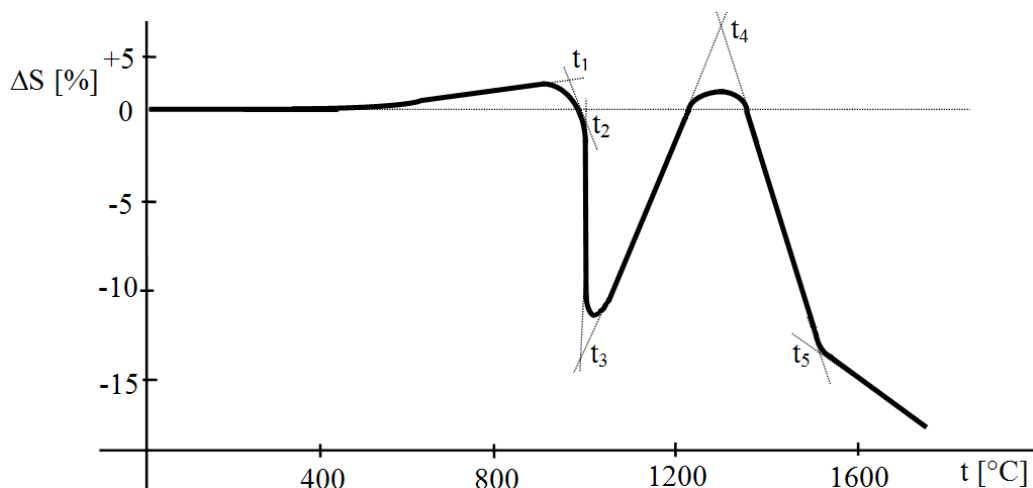
Využití difrakčních metod lze rozdělit podle různých hledisek. Prvním z nich je dělení podle vzorku na monokrystalické a polykrystalické (práškové) metody. Druhé dělení je podle druhu použitého záření na monochromatické (většina difrakčních metod) a polychromatické (Laueho metoda).

Práškové difrakční metody se využívají zvláště pro kvalitativní a kvantitativní fázovou analýzu látek, pro výpočet mřížkových parametrů a určení velikosti krystalů. Princip fázové analýzy spočívá v tom, že každá krystalická látka poskytuje unikátní difraktogram, tedy polohu a intenzitu difrakčních čar. V případě stejného chemického složení lze jednoznačně rozlišit krystalové modifikace látky. Jinak je tomu v případě směsi více fází (látek), kdy každá fáze difraktuje nezávisle na ostatních. Intenzity difrakčních čar každé fáze jsou úměrné její koncentraci ve směsi. Vyjádření poloh difrakcí v mezivrstevných vzdálenostech d se využívá z důvodu odstranění závislosti použitého rentgenového záření na vlnové délce.⁴³

2.7 Žárová mikroskopie

Žárová (vysokoteplotní) mikroskopie umožňuje sledovat rozměrové a tvarové změny vzorku při jeho zahřívání. Tato termická mikroskopická metoda je vhodná pro testování anorganických látek, především pro kovy, plasty, taviva, skla, glazury, pigmenty, rudy, popel atd.

Principem této analýzy je měření délkových změn vzorku, vylisovaného do tablety o stejném průměru a výšce (3 mm), v závislosti na teplotě. Jeho tvarové změny jsou zaznamenávány fotograficky. Výstupem zkoušky je žárově mikroskopická křivka (obrázek 7), jež se vyznačuje určitými charakteristickými teplotními body a teplotními oblastmi pro každý zkoušený materiál. Tyto charakteristické body se stanoví z průsečíků přímek proložených jednotlivými oblastmi křivky.



Obrázek 7: Žárově mikroskopická křivka⁴³

Na obrázku 7 jsou znázorněny jednotlivé teploty, konkrétně body t_1 až t_5 . Teplota t_1 značí teplotu smršťování, u které dochází k prvnímu zmenšení tablety. Při teplotě slinování t_2 dochází k zaoblení rohů tablety a následně dojde k jejímu zakulacení při teplotě měknutí t_3 . Teplota t_4 je teplota tavení, při které má tableta tvar polokoule a přechází na teplotu tečení t_5 , jež je charakteristická pro teplotu, při které se tableta rozteče a rozprostře na podložce.⁴³

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie a zařízení

3.1.1 Použité chemikálie

Oxid bismutitý	Bi_2O_3	Lachema Pliva, a.s., Brno, ČR
Hydroxid hořečnatý	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Lachema, a.s., Neratovice, ČR
Oxid ceričitý	CeO_2	ML Chemica, Troubsko, ČR
Pentahydrát dusičnanu bismutitého	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Lachema Pliva, a.s., Brno, ČR
Heptahydrát síranu hořečnatého	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, ČR
Tetrahydrát síranu ceričitého	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, ČR
Uhličitan sodný	Na_2CO_3	Lachema Pliva, a.s., Brno, ČR
Močovina	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Lachema, a.s., Neratovice, ČR
Kyselina fumarová	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$	Acros Organics, USA
Hydroxid sodný	NaOH	PENTA, Praha, ČR
Kyselina dusičná	HNO_3	PENTA, Praha, ČR
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Cukrovary a lihovary TTD, a.s., Dobruška, ČR
Difosforečnan tetrasodný	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Fosfa, a.s., Břeclav, ČR
Transparentní glazura G 07091		Glazura, s.r.o., Roudnice n. L., ČR
Disperzní akrylátový lak Parketol		Balakom, a.s., ČR

3.1.2 Použitá zařízení

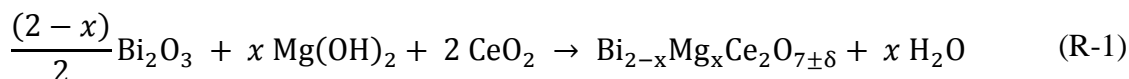
Elektrická laboratorní pec (do 1100 °C)	Clasic CZ, s.r.o., ČR
Elektrická laboratorní pec (do 1150 °C)	Clasic CZ, s.r.o., ČR
Spektrofotometr ColorQuest XE	HunterLab, USA
Granulometr Mastersizer 2000/MU	Malvern Instruments Ltd., VB
Laboratorní sušárna G – 100/250	Premed, PL
Laboratorní váhy KERN EG 420	KERN & Sohn, GmbH, SRN
Vertikální difraktometr D8 Advance	Bruker AXS, VB
Žárový mikroskop	Hesse Instruments, VB
Birdův aplikátor (100 μm)	Cerdec Corp., USA
Bílý keramický střep	Rako, a.s., Rakovník, ČR

3.2 Příprava a zpracování pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$

Navážky vstupních surovin odpovídaly 25 g produktu a byly navažovány s přesností na tři desetinná místa. Výchozí suroviny byly ve formě prášků, proto nebylo nutné jejich mletí ve vibračním mlýnu.

3.2.1 Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ klasickou keramickou metodou (KM)

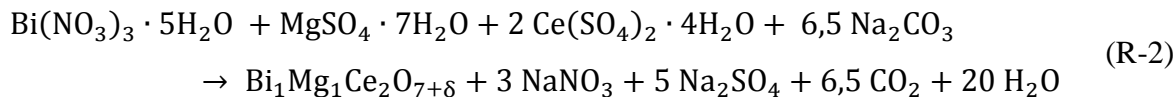
Byla připravena základní řada pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ klasickým suchým způsobem, kde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75$ a $2,0$. Navážky výchozích reakčních komponent (Bi_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a CeO_2) byly vypočítány ze stechiometrie rovnice:



Klasický keramický způsob syntézy je založen na reakci v tuhé fázi, kde v porcelánové třecí misce byly zhomogenizovány výchozí suroviny (oxidické) ve formě jemného prášku. Homogenizace byla prováděna tak dlouho, dokud ve směsi nebyly patrné známky nestejnorodosti. Po homogenizaci byly připravené reakční směsi převedeny do korundových kelímků a podrobeny výpalu v elektrické peci.

3.2.2 Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ srážením

Pomocí srážení byl připraven barevně nejzajímavější pigment o složení $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ podle rovnice:



V případě tohoto způsobu přípravy pigmentu se vycházelo z $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, přičemž proces srážení je založen na rozpuštění odpovídajících síranů za horka a současného intenzivního míchání v destilované vodě, a odpovídajících dusičnanů v kyselině dusičné. Poté byly získané roztoky smíseny, nově vzniklý roztok byl ochlazen a pomalu vysrážen roztokem hydroxidu sodného na pH 9. Vzniklá sraženina byla odfiltrována a promyta vroucí destilovanou vodou do neutrálního pH. Následně

byl pigment vysušen v laboratorní sušárně při 103 °C a nakonec byl proveden výpal vzorku na jednotlivé teploty výpalu v elektrické peci.

3.2.3 Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ suspenzním mísením surovin (SMS)

Jedná se o dvoustupňový proces, jehož principem je mokré suspenzní mísení surovin $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. V prvním stupni byly navážky výchozích surovin zhomogenizovány v porcelánové třecí misce. Po přidavku zpěňovacích činidel (2,92 g močoviny a 0,83 g kyseliny fumarové na 25 g pigmentu), uhličitanu sodného a destilované vody. Takto vzniklá homogenní suspenze schopná tečení byla zpracována na ocelové plotně při teplotě 350 – 400 °C na tuhý poloprodukt za stálého míchání a rozměňování objemnějších částic do odpaření veškeré vlhkosti. Po samovolném zchladnutí byla směs opět zhomogenizována v třecí misce a po převedení do korundových kelímků podrobena výpalu v elektrické peci.

3.2.4 Kalcinace reakční směsi

Kalcinace je pro přípravu pigmentů nejdůležitější, avšak energeticky nejnáročnějším procesem. Jedná se o proces zahřívání reakční směsi, kde dochází nejprve k rozkladu některých výchozích surovin (např. hydroxidy, uhličitanu, sírany) a následné reakci oxidů za vzniku produktu.

Výchozí reakční směsi oxidických pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ byly kalcinovány při teplotách 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C a 1000 °C. Pigmenty byly vypalovány v elektrické peci při všech teplotách s rychlostí ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ s výdrží po dobu 2 hodin na požadované teplotě. Po úplném vychladnutí byly pigmenty vyjmuty z pece a dále zpracovány. V případě kalcinace reakčních směsí připravených srážením a suspenzním mísením surovin bylo použito stejných podmínek.

3.2.5 Zpracování pigmentu po kalcinaci

Po vypálení byly vzorky rozetřeny a zhomogenizovány v porcelánové třecí misce. Při vyšších teplotách docházelo u některých vzorků ke spékání, ale k jejich rozmělnění stačilo použít třecí misku s tloučkem.

Pigmenty připravené metodou suspenzního mísení surovin byly promývány vroucí destilovanou vodou z důvodu odstranění síranů, dusičnanů a dalších vodorozpustných látek z pigmentů. Každý vzorek pigmentu byl smíchán s cca 200 ml destilované vody a přiveden

k varu. Vroucí směs byla zfiltrována na Büchnerově nálevce. Vzniklý filtrační koláč byl promyt dalším množstvím vroucí destilované vody do neutrálního pH filtrátu a usušen v laboratorní sušárně při teplotě 103 °C.

3.3 Aplikace pigmentů

3.3.1 Aplikace pigmentů do organického pojivového systému

Pro posouzení barevnosti a krycích schopností pigmentů se používá stahovací zkouška, ke které je zapotřebí pouze jednoduchých nástrojů a dostatečně vypovídá o vybarvovacích a krycích schopnostech pigmentů.

Pro stanovení barevných vlastností pigmentů v plném tónu byl na vahách přibližně navážen 1 g pigmentu, který byl jemně rozetřen v achátové třecí misce. Poté bylo k takto připravenému pigmentu přidáno cca 1,5 cm³ disperzního akrylátového laku. Pomocí tloučku byl pigment spolu s organickým pojivovým systémem převeden na hustou pastu schopnou tečení. Vzniklá pasta byla pomocí ocelové špachtle přenesena na neabsorbující bílý lesklý papír tak, aby vytvořila tenkou linii na okraji tohoto papíru. Tažením Birdova aplikátoru (o šířce štěrby 100 μm) přes pastu ve směru papíru došlo k vytvoření hladké rovné vrstvy nátěrového filmu. Takto připravené nátěry byly ponechány samovolnému schnutí na vzduchu po dobu 1 až 2 hodin. Nátěry připravené tímto způsobem byly připraveny k proměření barevných vlastností na přístroji ColorQuest XE.¹

3.3.2 Aplikace pigmentů do keramické glazury

Aplikace pigmentů do keramické glazury slouží pro posouzení barevných vlastností pigmentů v glazuře, ale také k posouzení chemické a termické stability, tedy zda je pigment vhodný k vybarvování glazur. V této práci byla použita transparentní glazura s označením G 07091.¹

Na vahách byl odvážen 1 g (s přesností na 0,01 g) pigmentu a glazury tak, aby celkové množství pigmentu odpovídalo 15 hm. %, tj. 0,15 g pigmentu a 0,85 g glazury. Nejdříve byl v porcelánové třecí misce rozetřen pigment, následně byla přidána glazura a směs byla roztírána do úplné homogenity směsi. K převedení do suspenze bylo použito 1,25 cm³ destilované vody. Vzniklá suspenze byla pomocí štětce nanášena na suchý bílý keramický střep. Keramické střepy s nanesenou vrstvou glazurové suspenze byly nejprve vysušeny při laboratorní teplotě a poté vypáleny v elektrické laboratorní peci při teplotě 1000 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min po dobu

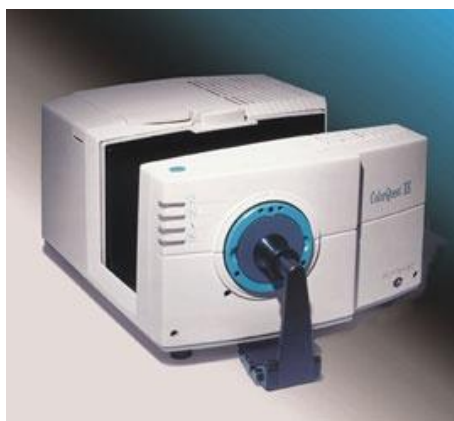
15 minut. Takto vzniklá vrstva byla připravena pro hodnocení barevných vlastností pigmentů v keramické glazuře pomocí přístroje ColorQuest XE.

3.4 Měření barevnosti aplikovaných pigmentů

Měření barevnosti jednotlivých nátěrů a glazur bylo prováděno pomocí spektrofotometru ColorQuest XE (obrázek 8), který poskytuje hodnoty spektrálních dat i trichromatických hodnot.

Měřicí otvor u přístroje je 16 mm široký a geometrie měření je $d/8^\circ$, což znamená, že měřený vzorek je osvětlován difúzně a odražené světlo je pozorováno pod úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice. Jako smluvní bílé světlo bylo použito mezinárodně doporučené normalizované denní světlo s označením D65. Spektrofotometr ColorQuest XE má k dispozici hodnoty pro 2° normálního pozorovatele i 10° doplňkového pozorovatele. Pro měření byl zvolen 10° doplňkový pozorovatel a hodnocení v barevném prostoru CIE $L^*a^*b^*$.

Pro zajištění správnosti měření je nutné před každým měřením přístroj kalibrovat. Jako standard se používá bílá kachle (bílý standard), která je dodávána výrobcem s cejchovanými hodnotami trichromatických složek X, Y, Z ($X = 80,21$; $Y = 85,07$; $Z = 89,63$ pro podmínky měření D65/ 10°) a dále také světelná past (černé těleso). Při vlastním měření vzorků bylo nutné se přesvědčit, zda záběrová plocha spektrofotometru ColorQuest XE je rovnoběžná s plochou vzorku. Každý vzorek byl proměřen třikrát a z těchto hodnot barevných souřadnic přístroj vypočítal průměrné hodnoty barevné souřadnice L^* , a^* , b^* .¹



Obrázek 8: Spektrofotometr ColorQuest XE (HunterLab, USA)

3.5 Měření velikosti částic připravených pigmentů

Velikost částic práškových materiálů, resp. distribuce velikosti částic (PSD) je jednou z nejsledovanějších fyzikálních vlastností pigmentu. Byla měřena na přístroji Mastersizer 2000/MU (obrázek 9), což je vysoce kompaktní a integrovaný laserový měřicí systém pro analýzu velikosti částic. Využívá rozptylu dopadajícího světla na částicích a na základě Fraunhoferova ohybu nebo Mieho rozptylu vyhodnocuje měřený signál.

Velikost částic je vyhodnocována pomocí tzv. červeného světla (He-Ne laser) o vlnové délce 633 nm a tzv. modrého světla (laserová dioda) o vlnové délce 466 nm. Systém před každým měřením odečítá pozadí a nastavuje optiku. Přístroj umožňuje měření velikosti částic v rozsahu 0,02 až 2000 μm na základě širokoúhlého detekčního systému.

Pro vlastní měření byla navážka 0,3 – 0,5 g pigmentu převedena na kapalnou disperzi rozptýlením ve 40 ml difosforečnanu sodného o koncentraci 0,15 g/l a následně homogenizována pomocí ultrazvukového generátoru po dobu 2 minut. V dalším kroku byla disperze převedena do kádinky obsahující 800 ml destilované vody a 4,8 ml difosforečnanu sodného o koncentraci 3 g/l. Vhodnou koncentraci vzorku přístroj automaticky vyhodnocuje. Následně vzorek proudí do měřicí cely, kde ve třech cyklech probíhá vlastní měření.

Přístroj je propojen s počítačem a lze tak ihned získat informace o velikosti částic v systému v podobě hodnot d_{10} , d_{50} a d_{90} .¹



Obrázek 9: Přístroj Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments Ltd., VB)⁴⁴

3.6 Rentgenová difrakční analýza pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$

Barevně nejzajímavější vzorky pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$, připravené klasickou keramickou metodou, srážením a suspenzním mísením surovin byly podrobeny rentgenové difrakční analýze. Rentgenová difrakční analýza byla provedena jako servisní měření doc. Ing. Ludvíkem Benešem, CSc. na Katedře obecné a anorganické chemie Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice.

K měření bylo užito vertikálního difraktometru D8 Advance (obrázek 10) se scintilačním detektorem a poloměrem goniometru 17 cm. Tento přístroj využívá rentgenového záření mědi a sekundárního monochromátoru, přičemž vlnové délky použitého záření byly $K_{\alpha 1} = 0,15418$ nm pro úhly $2\Theta < 35^\circ$ a $K_{\alpha 2} = 0,15405$ nm pro úhly $2\Theta > 35^\circ$. Rozsah měření činil 10° až 80° (pro úhel 2Θ) při nulovém pohybu vzorku. Jako vnější standard byl použit polykrystalický křemen.⁴³



Obrázek 10: Difraktometr D8 Advance (Bruker AXS, VB)⁴⁵

3.7 Analýza termické stability žárovým mikroskopem

Posledním hodnoceným parametrem bylo hodnocení termické stability pomocí žárového mikroskopu, jenž udává průběh změn během výpalu pigmentu. Pro tuto analýzu byly vybrány barevně nejzajímavější vzorky připraveny jak klasickou keramickou metodou, tak srážením a suspenzním mísením surovin s teplotou výpalu 1000°C .

Katedra anorganické technologie vlastní žárový mikroskop (obrázek 11) s automatickou obrazovou analýzou EM-201 s maximální teplotou pece 1600°C , rychlostí ohřevu $80^\circ\text{C}/\text{min}$ do teploty 1400°C a $50^\circ\text{C}/\text{min}$ do teploty 1600°C . Mezi vybavení přístroje patří elektrické topné těleso ze superkanthalu (MoSi_2), kamera, zdroj osvětlení a chlazení pece vodou.⁴⁶

Příprava pigmentů pro měření spočívala ve vytvoření tablety. Požadované množství pigmentu bylo rozetřeno v achátové třecí misce, následně bylo přidáno několik kapek ethanolu

pro lepší soudržnost tablety a vše bylo opět rozetřeno. Pomocí špachtle byla tato směs převedena do otvoru kovové destičky a pomocí tabletovací tyčinky s pružinou byla směs vtlačena a udusána v destičce. Po rozebrání této destičky byla tableta vytlačena pomocí kovové tyčinky na podložku, která byla umístěna na ploché místo termočlánku. Po nastavení vstupních podmínek měření byla analýza zahájena. Vzorky byly zahřívány rychlostí 10 °C/min do teploty 1500 °C. Po dosažení této teploty byl detekován konec analýzy.⁴³



Obrázek 11: Žárový mikroskop (Hesse Instruments, VB)⁴⁷

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V následujících kapitolách jsou hodnoceny barevné vlastnosti všech připravených pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde x nabývá hodnot 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75 a 2,0. Reakční směsi byly připravovány suchým způsobem a vypalovány při pěti teplotách 800 až 1000 °C (po 50 °C). Všechny pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu a do keramické glazury G 07091.

U směsných oxidických pigmentů na bázi Bi-Mg-Ce připravených klasickou keramickou metodou (KM) byl posuzován vliv rostoucího obsahu hořčíku a vliv rostoucí teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů. Cílem této diplomové práce bylo prozkoumat možnosti daného typu pigmentu a najít optimální podmínky pro jejich syntézu tak, aby se podařilo získat zajímavé, čisté a syté barevné odstíny.

Na základě výsledků z koncentrační řady pigmentů byla vybrána barevně nejzajímavější sloučenina a syntetizována dalšími metodami, konkrétně suspenzním mísením surovin (SMS) a srážením (SRÁŽ). U jednotlivých pigmentů byly opět hodnoceny jejich barevné vlastnosti v závislosti na způsobu přípravy. Získané výsledky byly porovnány s pigmenty o stejném složení připravené klasickou keramickou metodou.

Barevné vlastnosti připravených vzorků byly po aplikaci do organického pojiva a do keramické glazury posuzovány subjektivně i objektivně na základě barevných souřadnic L^* , a^* , b^* , k čemuž byl použit spektrofotometr ColorQuest XE. Připravené pigmenty byly hodnoceny také z hlediska distribuce velikosti částic. U barevně zajímavých sloučenin byla také provedena rentgenová difrakční analýza, která poskytla informace o jejich fázovém složení.

V příloze předkládané práce jsou uvedeny tabulky s naměřenými hodnotami barevných souřadnic, doplněné o hodnoty cylindrických souřadnic, tj. sytost S a barevný odstín H° všech aplikovaných pigmentů.

4.1 Hodnocení pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou (KM)

U pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75 a 2,0, připravených klasickou keramickou metodou byla hodnocena sytost a barevnost jednotlivých pigmentů získaných při teplotách výpalu 800 až 1000 °C (po 50 °C) v závislosti na rostoucím obsahu hořčíku, jenž byly následně aplikovány do organického pojiva a keramické glazury.

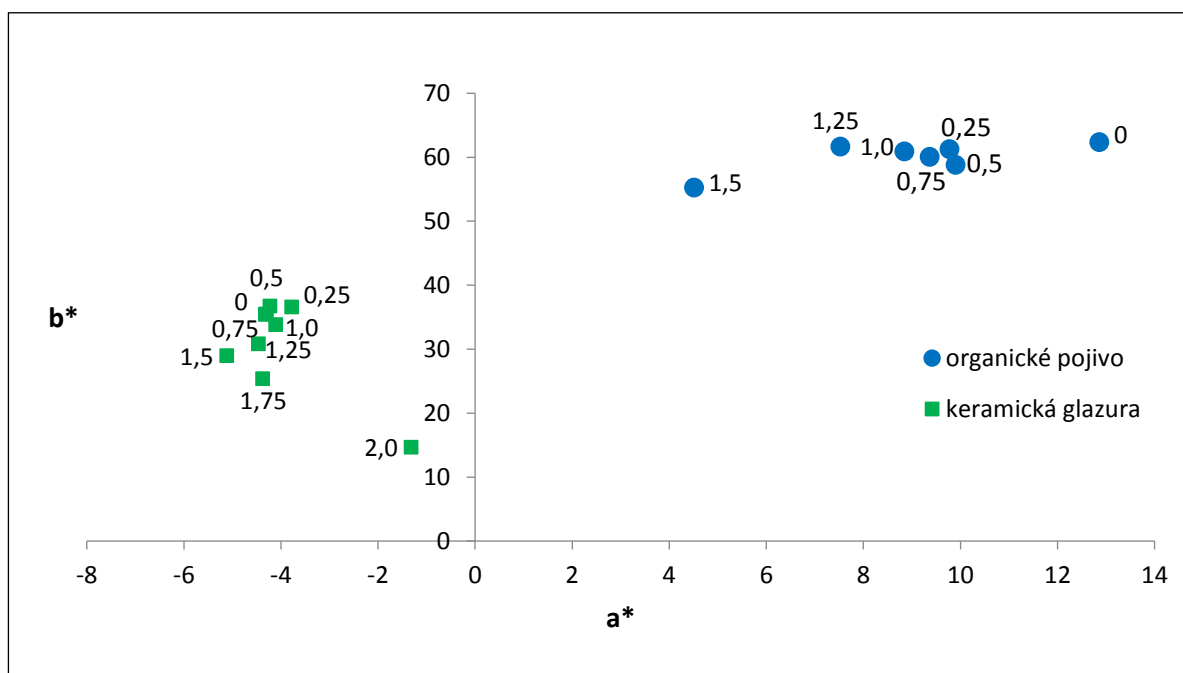
4.1.1 Barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou (KM)

4.1.1.1 Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ při teplotě kalcinace 800 °C

Barevné vlastnosti pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému v plném tónu a vypálených při teplotě 800 °C jsou zobrazeny na obrázku 12. Z tohoto grafu je zřejmé, že nejvyšší příspěvek červeného odstínu a zároveň největší příspěvek žlutého odstínu vykazoval pigment s nulovým obsahem hořčíku. Jeho výsledný barevný odstín odpovídal žlutě oranžovému. Dále je zřejmé, že s rostoucím obsahem hořčíku a zároveň snižujícím se obsahem bismutu dochází k plynulému poklesu příspěvku červeného odstínu. V případě příspěvku žlutého odstínu není zcela patrný klesající trend, přesto lze konstatovat, že hodnoty barevné souřadnice b^* klesají také s rostoucím obsahem Mg. Hodnoty jasů L^* a sytosti S nevykazují taktéž pravidelný trend, jako je tomu v případě barevné souřadnice b^* , přičemž nejvyšší hodnoty jasů dosáhl vzorek se složením $x = 1,5$, který vykazoval naopak nejvyšší hodnoty sytosti a z vizuálního hlediska se jevil tento práškový materiál jako béžový. Barevný odstín H° se pohyboval v intervalu cca 78 až 85,5 tedy od tmavě žlutého přes béžový až po bílý. Lze zaznamenat rostoucí trend těchto hodnot, které jsou znázorněny v tabulce 9. U vzorků se složením $x = 1,75$ a $2,0$ nebylo možné provést aplikaci do organického pojiva a na základě porovnání výsledných barevných odstínů prášků (obrázek 29) po výpalu je zřejmé, že jejich výsledný barevný odstín odpovídá béžovému a bílému.

Na obrázku 12 je zobrazena také aplikace těchto připravených pigmentů do keramické glazury. Hodnoty barevné souřadnice a^* , která představuje příspěvek červeného odstínu, ale i hodnoty barevné souřadnice b^* , odpovídající příspěvku žlutého odstínu, leží ve velmi úzkém intervalu a je patrné, že vykazují téměř jednotné zbarvení, které odpovídá výslednému světle žlutému odstínu. Výjimku tvořil pouze vzorek se složením $x = 2,0$, který se na základě vizuálního hodnocení jevil jako bílý. Příspěvek barevné souřadnice a^* se v celé koncentrační řadě pohyboval v záporných hodnotách a svědčí o přítomnosti zeleného odstínu. U pigmentů se složením $x = 0$ až $1,75$ lze zaznamenat téměř klesající charakter barevné souřadnice b^* a sytosti, které se pohybovaly v úzkém intervalu hodnot (cca 25 - 37), což je patrné z tabulky 9 v přílohouvé části. Opačně je tomu u jasů, který vykazoval téměř rostoucí trend zároveň s rostoucím obsahem hořčíku. Jako nejlepší vzorek lze vybrat pigment se složením $x = 0,25$,

který vykazoval vyšší hodnotu sytosti a zároveň nejnižší hodnoty jasu a barevného odstínu (95,89°), který byl nejbližže žádanému žlutému odstínu (90°).



Obrázek 12: Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 800 °C a aplikovaných do organického pojiva a do keramické glazury

Obecně lze konstatovat, že hodnoty sytosti jsou v případě aplikace do organického pojiva významně vyšší a hodnoty barevného odstínu H° nižší, než je tomu v případě aplikace do keramické glazury.

Tabulka 1: Vliv rostoucího obsahu Mg na velikost částic pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 800 °C

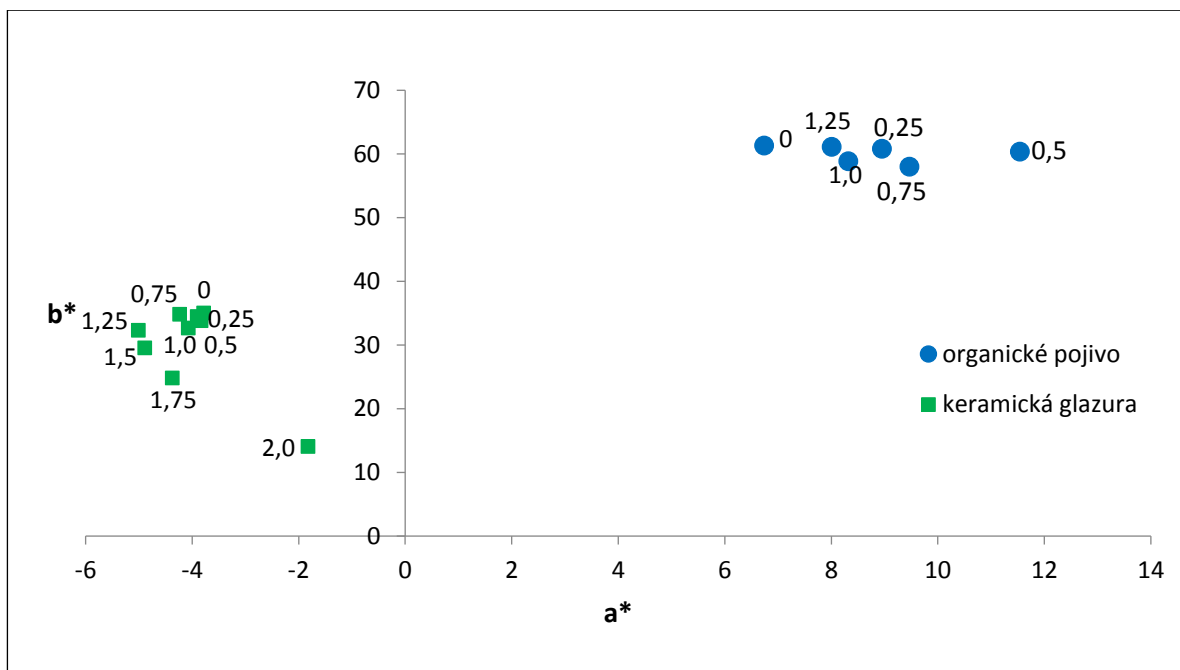
x	d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]	SPAN
0,00	0,57	3,95	13,68	3,32
0,25	0,62	5,20	17,48	3,24
0,50	0,55	4,96	17,85	3,49
0,75	0,52	4,41	15,11	3,31
1,00	0,51	4,22	14,21	3,25
1,25	0,49	3,82	13,65	3,45
1,50	0,55	3,75	16,61	4,28
1,75	0,61	3,98	20,46	4,98
2,00	1,02	6,15	25,07	3,91

U těchto pigmentů s teplotou kalcinace 800 °C byla změřena jejich distribuce velikosti částic, která je uvedena v tabulce 1. Střední velikost částic d_{50} zaznamenala téměř klesající trend pro pigmenty se složením v rozmezí hodnot $x = 0,25$ až $1,75$. Pro vzorek, který neobsahoval hořčík, byla změřena nižší střední velikost částic ($3,95 \mu\text{m}$) a naopak pro vzorek s nulovým obsahem bismutu byla naměřena nejvyšší hodnota d_{50} ($6,15 \mu\text{m}$). Parametr SPAN poskytuje informace o monodisperzité vzorků. Čím je jeho hodnota nižší, tím je systém monodisperznější. Hodnoty se pohybovaly v úzkém intervalu $3,24$ až $4,98$, přičemž nejnižších hodnot bylo dosaženo u pigmentů se složením $x = 0,25$ a $1,0$. Ani pro jednu aplikaci nebylo nutné tyto vzorky podrobit mletí.

4.1.1.2 Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ při teplotě kalcinace 850 °C

Barevné vlastnosti vzorků kalcinovaných při teplotě 850 °C jsou zobrazeny v a^*b^* diagramu na obrázku 13. Příspěvek žluté barevné souřadnice b^* u pigmentů aplikovaných do organického pojiva se pohybuje v úzkém intervalu hodnot $58 - 61,3$, přičemž nebyl zaznamenán pravidelný trend. Prakticky shodné vlastnosti platí i pro barevnou souřadnici a^* . Nejnižších hodnot červeného příspěvku a naopak nejvyšších hodnot žluté souřadnice dosahuje vzorek, který neobsahoval žádný hořčík. Stejně je tomu tak u vzorku s teplotou výpalu 800 °C, který je také charakterizován nejvyššími hodnotami barevných souřadnic a^* a b^* . S rostoucím obsahem hořčíku došlo ke snížení červeného příspěvku, konkrétně pro skupinu pigmentů se složením $x = 0,5$ až $1,25$, což neplatí o souřadnici b^* , která vykazovala z počátku klesající a následně rostoucí charakter. Hodnoty jasu a sytosti se pohybují v úzkém intervalu hodnot ($L^* = 76,51 - 82,26$; $S = 58,78 - 61,67$) a lze jim přiřadit tytéž charakteristické znaky jako žluté souřadnici b^* .

Výsledný barevný odstín H° odpovídá jako u předchozí teploty výpalu (800 °C) oranžově žlutému až žlutému. V koncentrační řadě byl nejdříve zaznamenán pokles hodnot H° až do hodnoty $79,17^\circ$, která odpovídá pigmentu s obsahem hořčíku $x = 0,5$, což může být v důsledku nejvyšší zaznamenané hodnoty a^* , následně došlo opět ke zvýšení hodnot H° . Opět nebylo možné pigmenty se složením $x = 1,5 - 2,0$ aplikovat do organického pojiva, ovšem na základě subjektivního hodnocení práškových látek uvedených ve vzorníku (obrázek 29) lze konstatovat, že byl jejich výsledný barevný odstín světle žlutý až bílý.



Obrázek 13: Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $850\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do organického pojiva a do keramické glazury

Proměřením barevných vlastností glazurových aplikací byly získány hodnoty uvedené v tabulce 10. S rostoucím obsahem hořčíku ve vzorcích pigmentů byl prakticky zaregistrován klesající charakter barevné souřadnice b^* . Opačně tomu bylo u hodnot jasu a barevného odstínu, kde došlo k růstu těchto hodnot vlivem zvyšujícího se obsahu hořčíku. U této skupiny pigmentů byly opět záporné hodnoty barevné souřadnice a^* , jež vypovídají o přítomnosti zeleného odstínu. Na základě zhodnocení naměřených hodnot H° ležících v úzkém intervalu lze označit odstíny těchto pigmentů za světle žluté. Nejvyšších hodnot barevné souřadnice b^* a sytosti a zároveň nejnižších hodnot jasu L^* a barevného odstínu H° bylo dosaženo u vzorku $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, tedy u vzorku bez přítomnosti hořčíku. Naopak vzorek s nulovým obsahem bismutu $\text{Mg}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ vykazoval bílý odstín.

Naměřené velikosti částic u těchto připravených pigmentů byly další kritérium hodnocení. Jak je patrné z tabulky 2, došlo k růstu střední velikosti částic oproti předchozí teplotě výpalu. Vyšší hodnoty d_{50} byly získány především u nižších obsahů hořčíku, přesněji u $x = 0 - 0,5$, a tuto skutečnost lze připsat zvýšené tendenci zmíněných pigmentů ke spékání. S rostoucím obsahem hořčíku ve vzorku dochází téměř k poklesu střední velikosti částic. Výjimku tvoří opět vzorek neobsahující bismut, který dosahuje vyšších hodnot d_{50} než ostatní připravené pigmenty. Pro pigmenty určené pro vybarvování keramických glazur je považována optimální střední velikost částic práškových materiálů v rozmezí $5 - 15\text{ }\mu\text{m}$. Z této podmínky je zřejmé, že tyto připravené sloučeniny nebylo nutné před jejich aplikací podrobit mletí a také

zcela vyhovují pro nadcházející účely jejich použití. Na základě hodnot parametru SPAN lze konstatovat, že monodisperzita vzorků prakticky klesá s rostoucím obsahem hořčíku. Ve srovnání s nejnižší teplotou výpalu ($\text{SPAN} = 3,24 - 4,98$) byly hodnoty měřeného parametru nižší, konkrétně v intervalu hodnot $2,83 - 4,66$, což u teploty výpalu $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ charakterizuje monodisperznější systém.

Tabulka 2: Vliv rostoucího obsahu Mg na velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

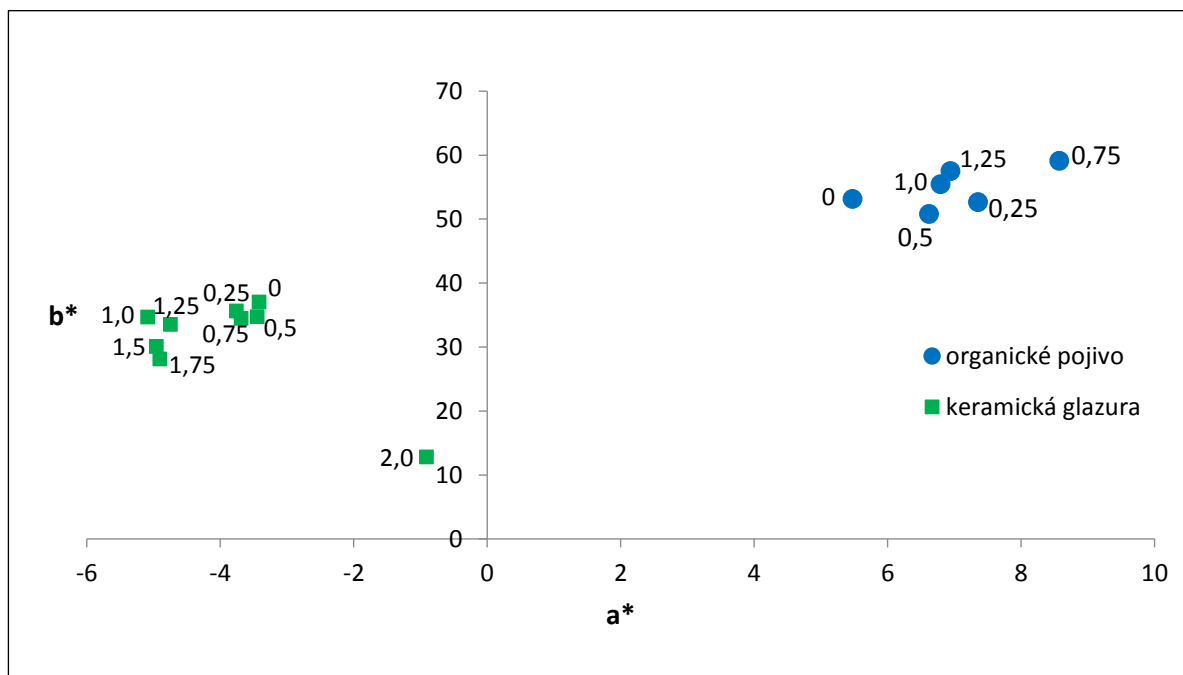
x	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	SPAN
0,00	0,72	6,26	19,74	3,04
0,25	0,88	7,61	22,65	2,86
0,50	0,76	6,63	19,52	2,83
0,75	0,57	5,46	17,26	3,06
1,00	0,56	4,58	14,94	3,14
1,25	0,53	4,17	14,60	3,37
1,50	0,51	3,28	14,34	4,22
1,75	0,60	4,13	19,87	4,66
2,00	1,17	7,22	31,85	4,25

4.1.1.3 Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ při teplotě kalcinace $900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Byl sledován vliv rostoucího obsahu hořčíku na barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (obrázek 14) a jejich následné aplikaci do organického pojivového systému. Při této aplikaci bylo dosaženo obecně nižších hodnot sytosti S a žlutého příspěvku než u prvních dvou teplot výpalu (tabulka 11). Barevná souřadnice a^* v závislosti na rostoucím obsahu Mg střídavě stoupá a klesá, avšak její hodnoty byly vždy kladné. Stejně tomu bylo v případě příspěvku žlutého odstínu. Nejvyšší hodnotu a^* i b^* měl pigment se složením $x = 0,75$, naopak nejnižší hodnotu červeného příspěvku měl vzorek s nulovým obsahem hořčíku. Z hlediska jasů L^* došlo ke zvýšení hodnot od vzorku s obsahem hořčíku $x = 0,25$, kdežto u vzorku bez obsahu Mg byla zaznamenána nejvyšší hodnota jasové složky, přesto tyto hodnoty leží v úzkém intervalu cca 75 až 80,5. Střídavě klesající a rostoucí trend vykazovaly hodnoty sytosti S a hodnoty barevného odstínu H° . Avšak u vzorku s obsahem hořčíku $x = 0,75$ byly obě hodnoty opačného charakteru, tedy nejvyšší hodnota sytosti ($59,75$) a nejnižší $H^{\circ} = 81,75^{\circ}$. Výsledné zbarvení připravených pigmentů bylo

žluté až tmavě žluté. Vzorek $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ lze označit za barevně nejzajímavější z důvodu nejnižšího zastoupení červeného odstínu, H° a vyšších hodnot sytosti a barevné souřadnice b^* .

Jelikož nebylo opětovně možné aplikovat poslední tři vzorky z koncentrační řady do organického pojiva, byl jejich výsledný barevný odstín vyhodnocen na základě porovnání barev práškových materiálů u pigmentů kalcinovaných při teplotě 900°C . Lze konstatovat, že jejich barevný odstín byl světle žlutý (pro $x = 1,5; 1,75$) až bílý (pro $x = 2,0$).



Obrázek 14: Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 900°C a aplikovaných do organického pojiva a do keramické glazury

U druhého způsobu aplikace, tj. do keramické glazury, vykazují hodnoty daného pigmentu obdobný trend jako v případě předchozích teplot výpalu (800 a 850°C). Podobně dochází i k poklesu hodnot barevné souřadnice b^* , které jsou téměř ve všech případech nižší než u pigmentů aplikovaných do organického pojiva. Takto připravené pigmenty (obrázek 14) zároveň vykazovaly příspěvek zeleného odstínu, tedy hodnoty barevné souřadnice a^* se nacházely v záporném kvadrantu, to však na základě subjektivního hodnocení nemělo vliv na výsledné barevné odstíny. V případě hodnot jasu L^* a barevného odstínu H° byl zaregistrován prakticky rostoucí charakter v závislosti na zvyšujícím se obsahu hořčíku, což nelze konstatovat ve srovnání s hodnotami sytosti S , které měly klesající trend. Nejbližšímu požadovanému žlutému odstínu odpovídal vzorek bez obsahu hořčíku, tedy s $x = 0$, avšak všechny pigmenty této koncentrační řady vykazovaly světle žlutý konečný barevný odstín. Toto

tvrzení ovšem neplatí pro vzorek bez obsahu bismutu ($x = 2,0$), který se z vizuálního hlediska jevil jako bílý.

Tabulka 3 znázorňuje výsledky měření distribuce velikosti částic pigmentů připravených keramickou metodou a syntetizovaných při 900 °C. Ve srovnání s předchozí teplotou výpalu 850 °C vykazují tyto pigmenty stejné hodnoty d_{50} i stejný trend. Vyjma vzorku s $x = 2,0$, u kterého došlo opět k nárůstu střední velikosti částic, byl zaznamenán pokles hodnot středních velikostí částic se zvyšujícím se obsahem hořčíku. Jak tomu nasvědčují hodnoty střední velikosti částic d_{50} nebylo nutné podrobit vzorky mletí.

Tabulka 3: Vliv rostoucího obsahu Mg na velikost částic pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 900 °C

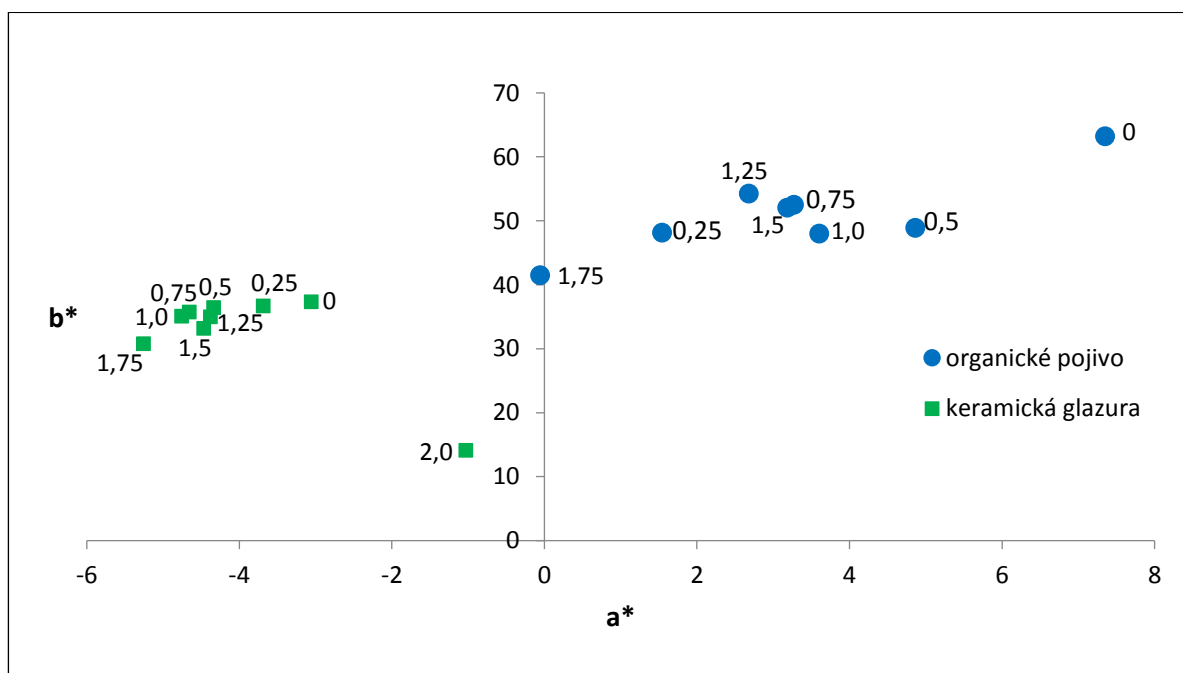
x	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	SPAN
0,00	0,63	6,29	23,77	3,68
0,25	0,63	7,16	23,37	3,18
0,50	0,63	6,36	20,14	3,07
0,75	0,66	5,75	18,46	3,10
1,00	0,61	4,96	16,77	3,26
1,25	0,56	4,55	15,43	3,27
1,50	0,53	3,38	13,36	3,79
1,75	0,53	3,59	15,97	4,30
2,00	1,00	6,50	30,52	4,54

4.1.1.4 Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ při teplotě kalcinace 950 °C

Diagram a^*b^* , kterému odpovídá obrázek 15, zobrazuje barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou a vypálených při teplotě 950 °C. Pigmenty aplikované do organického pojivového systému lze na základě jejich umístění v diagramu rozdělit do tří skupin. Zástupcem první skupiny je pigment $Bi_{0,25}Mg_{1,75}Ce_2O_7$, jehož barevná souřadnice a^* dosáhla záporné hodnoty. Dále je z tabulky 12 patrné, že tento pigment je charakterizován nejvyšší hodnotou souřadnice H° (90,08°), která odpovídá žádanému žlutému odstínu a také vyšší hodnotou jasové složky. Současně byl zaznamenán nejnižší příspěvek žlutého odstínu a hodnota sytosti S. Z vizuálního hlediska se však tento pigment na základě porovnání práškových vzorků na obrázku 29 jevil jako světle žlutý, což je způsobeno nízkými hodnotami b^* a S.

Do druhé skupiny lze zahrnout pigmenty s obsahem hořčíku $x = 0,5 - 1,5$, které nevykazovaly u všech měřených veličin žádný pravidelný trend. Jejich barevná souřadnice b^* a sytost S vykazovala vyšší hodnoty než u první skupiny pigmentů, což lze zaznamenat při subjektivním hodnocení pigmentů, které vykazovaly sytější žluté odstíny. Příspěvky červeného odstínu byly nižší, než u předchozích teplot výpalu, díky čemuž se hodnoty barevného odstínu H° (84,32 až 88,17°) nejvíce blíží žádaným 90°, tedy žlutému odstínu.

Třetí skupinu reprezentuje vzorek s nulovým obsahem hořčíku, jehož barevné souřadnice a^* , b^* a také sytost S vykazují nejvyšší hodnoty oproti předchozím zmíněným pigmentům koncentrační řady. Jeho výsledná hodnota H° zaznamenala nejnižší hodnotu u pigmentů kalcinovaných při 950 °C, přičemž se jako příčina jeví vysoká hodnota červeného příspěvku. Zároveň byla registrována nejvyšší hodnota jasové složky $L^* = 79,93$. Tyto výše zmíněné údaje nebyly u vizuálního hodnocení zpozorovány, tudíž se tento pigment jeví také jako žlutý. Pigment se složením $x = 2,0$ není v grafu zaznamenán z důvodu nemožnosti aplikace do organického pojiva stejně jako u předchozích teplot výpalu.



Obrázek 15: Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 950 °C a aplikovaných do organického pojiva a do keramické glazury

Aplikací syntetizovaných pigmentů při 950 °C do keramické glazury poskytují vzorky podobné barevné vlastnosti jako v předešlých případech, což je patrné z tabulky 12, která je součástí přílohy. Z diagramu a^*b^* (obrázek 15) je zjevné, že celá koncentrační řada disponuje příspěvky zeleného a žlutého odstínu. Skupina pigmentů se složením $x = 0$ až 1,75 se nacházela

v úzkém intervalu hodnot barevné souřadnice b^* (30,81 – 37,34) a hodnot sytosti S. U obou těchto měřených parametrů lze zaregistrovat téměř klesající trend. Subjektivně lze tyto pigmenty popsat jako světle žluté, přičemž jejich jasová složka v kombinaci s barevným odstínem H° rostla se zvyšujícím se obsahem hořčíku ve vzorku. U pigmentu s obsahem $x = 2,0$ byly opět zaznamenány nejnižší hodnoty všech měřených parametrů a posouzením s ostatními pigmenty lze tento vyhodnotit jako bílý.

Tabulka 4: Vliv rostoucího obsahu Mg na velikost částic pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 950 °C

x	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	SPAN
0,00	0,72	6,16	23,25	3,66
0,25	0,72	7,81	25,27	3,15
0,50	0,81	7,85	5,07	3,09
0,75	0,74	6,67	20,55	2,97
1,00	0,68	5,89	18,56	3,04
1,25	0,61	5,01	16,95	3,26
1,50	0,55	4,61	16,08	2,37
1,75	0,51	3,32	13,32	3,86
2,00	1,24	7,50	32,29	4,14

Z uvedených výsledků (tabulka 4) vyplývá, že hodnoty velikosti částic těchto pigmentů vykazují v závislosti na rostoucím obsahu hořčíku obdobný trend jako pigmenty vypálené při teplotě 900 °C. V porovnání s předchozí teplotou výpalu byl zaznamenán pouze nepatrný rozdíl ve zvýšení hodnot střední velikosti částic. U vzorků s nižším obsahem hořčíku střední velikost pigmentových částic rostla, přičemž se pro teplotu výpalu 900 °C pohybovala v intervalu 6,29 ($x = 0$) až 7,16 μm ($x = 0,25$) a pro teplotu výpalu 950 °C v intervalu 6,16 ($x = 0$) až 7,85 μm ($x = 0,5$). Následně byl zaznamenán klesající charakter d_{50} jak u teploty výpalu 900 °C, kde střední velikost pigmentových částic byla nižší už u vzorku se složením $x = 0,5$, tak u teploty 950 °C, kde klesající charakter zaznamenal pigment se složením $x = 0,75$. Lze usuzovat, že rostoucí obsah hořčíku ve vzorku snižuje hodnoty střední velikosti částic, které se pohybují v intervalu 3,32 až 7,85 μm . Výjimku tvoří pouze pigmenty s nízkým obsahem hořčíku ($x = 0$ až 0,5), kde hodnoty rostly, což mohlo být způsobeno náznaky spékání. Stejně jako u předešlých teplot výpalu leží hodnoty SPAN v úzkém intervalu hodnot 2,37 až 4,14, čímž je zachován monodisperzní systém.

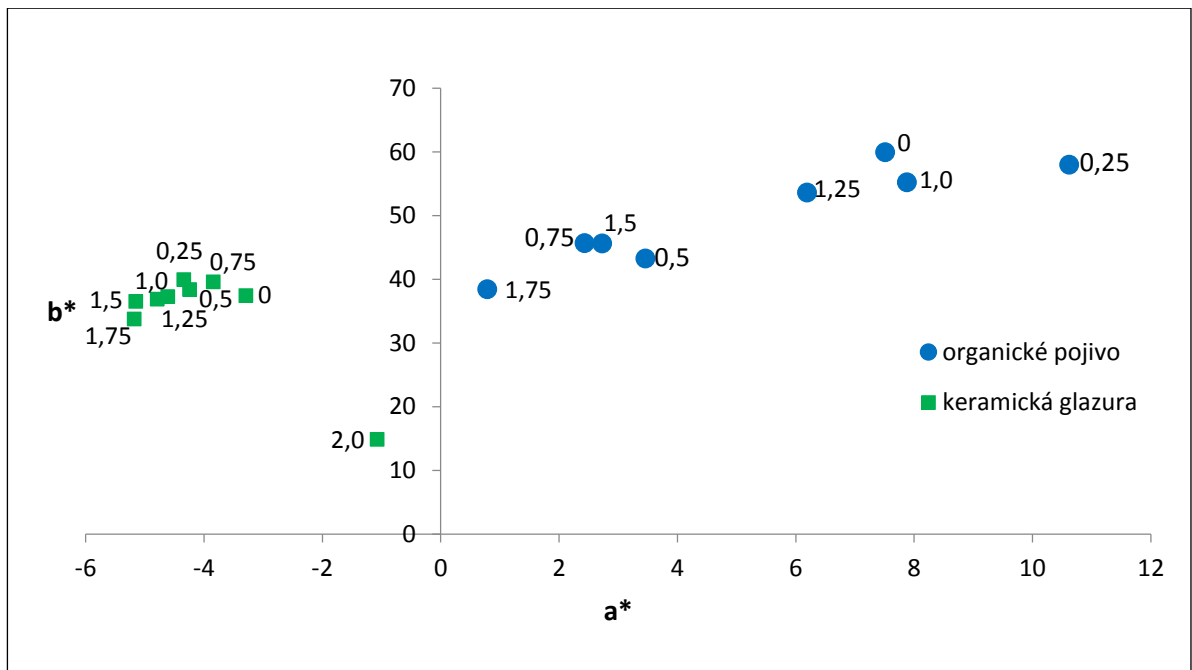
4.1.1.5 Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ při teplotě kalcinace 1000 °C

Práškové materiály připravené keramickou metodou a vypálené při teplotě 1000 °C byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu a do keramické glazury. Jejich barevné vlastnosti lze pozorovat na obrázku 16 a v tabulce 13 v příloze.

První způsob zahrnoval aplikaci do organického pojiva, u kterého nebylo možné aplikovat všechny vzorky z koncentrační řady, podobně jako u nižších teplot výpalu. V tomto případě lze také rozdělit hodnocené pigmenty do tří skupin. Obecně lze u celé koncentrační řady konstatovat, že připravené pigmenty při teplotě 1000 °C vykazují nižší hodnoty jasu L^* (v intervalu hodnot 68,32 až 78,71) než u předchozích teplot výpalu, což se odrazilo na jejich výsledné barvě, která byla ze subjektivního hlediska spíše tmavě žlutá. Pigmenty s nižšími příspěvky červené souřadnice a^* a žluté souřadnice b^* tvoří první skupinu. Současné zaznamenaly takto připravené sloučeniny nejvyšší hodnoty barevného odstínu H° v intervalu 85,43 až 88,32° a přiblížily se tak žádanému žlutému výslednému odstínu charakterizovanému 90°. Dále byly zaregistrovány také nižší hodnoty sytosti S .

Druhou skupinu představují vzorky se složením hořčíku $x = 0; 1,0$ a $1,25$, kde byl zaznamenán nárůst barevných souřadnic a^* , b^* a také sytosti S . Naopak hodnoty barevného odstínu H° byly spíše nižší, proti ostatním vzorkům koncentrační řady, a je možno je charakterizovat tmavě žlutým odstínem.

Poslední skupina obsahovala pouze jeden pigment a to konkrétně $\text{Bi}_{1,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Ce}_2\text{O}_7$, u kterého bylo dosaženo nejvyššího příspěvku barevné souřadnice a^* a téměř nejvyšší hodnoty žluté souřadnice b^* . Mimo to vykazoval tento pigment nejnižší hodnotu H° (79,62°) a taktéž nižší příspěvek jasové složky (v porovnání se vzorkem $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$). Z takto naměřených hodnot a zároveň ze subjektivního posouzení je zřejmé, že se jedná spíše o žlutě oranžový odstín, který je charakterizován vyšší hodnotou sytosti.



Obrázek 16: Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C a aplikovaných do organického pojiva a do keramické glazury

Výše uvedený diagram a^*b^* představuje také vliv rostoucího obsahu Mg na barevnost pigmentů aplikovaných do keramické glazury. Z obrázku 29 je tedy zřejmé, že tyto pigmenty vykazují obdobný trend jako v případě předchozích kalcinačních teplot. V případě souřadnice a^* a souřadnice b^* nebyl zaznamenán pravidelný trend v závislosti na rostoucím obsahu hořčíku ve vzorku. Prakticky všechny hodnoty obou barevných souřadnic byly v relativně úzkém intervalu hodnot, což neplatí pro vzorek se složením $x = 2,0$, který vykazoval nejnižší příspěvky a^* i b^* a výsledný odstín byl bílý. U ostatních pigmentů byl finální odstín světle žlutý, jenž byl shodný s ostatními teplotami výpalu.

Stejně jako v předchozích případech byla i u těchto vzorků změřena velikost pigmentových částic uvedených v tabulce 5. Jejich střední velikost částic mírně vzrostla, jelikož současně se zvýšením teploty výpalu došlo i ke zvýšení tendence pigmentů ke spékání. Velmi pozitivní je skutečnost, že ačkoli se jedná o nejvyšší teplotu výpalu, střední velikosti pigmentových částic nepřekračují hodnotu 9 μm . Pigmenty opět vykazují stejný trend jako u všech teplot výpalu, tedy na začátku koncentrační řady rostoucí charakter a následně klesající. Také pigment $Mg_2Ce_2O_7$ vykazoval vyšší hodnoty d_{50} u všech kalcinačních teplot. Hodnoty SPAN se pro nejvyšší teplotu výpalu nachází v úzkém rozmezí od 2,88 do 3,85.

Obecně lze konstatovat, že s rostoucí teplotou výpalu pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ roste monodisperzita vzorků a u žádné teploty výpalu nebylo nutné jejich mletí před dalšími

aplikacemi. Dále by mohla být velikost pigmentových částic rozhodujícím faktorem při průmyslové výrobě.

Tabulka 5: Vliv rostoucího obsahu Mg na velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C

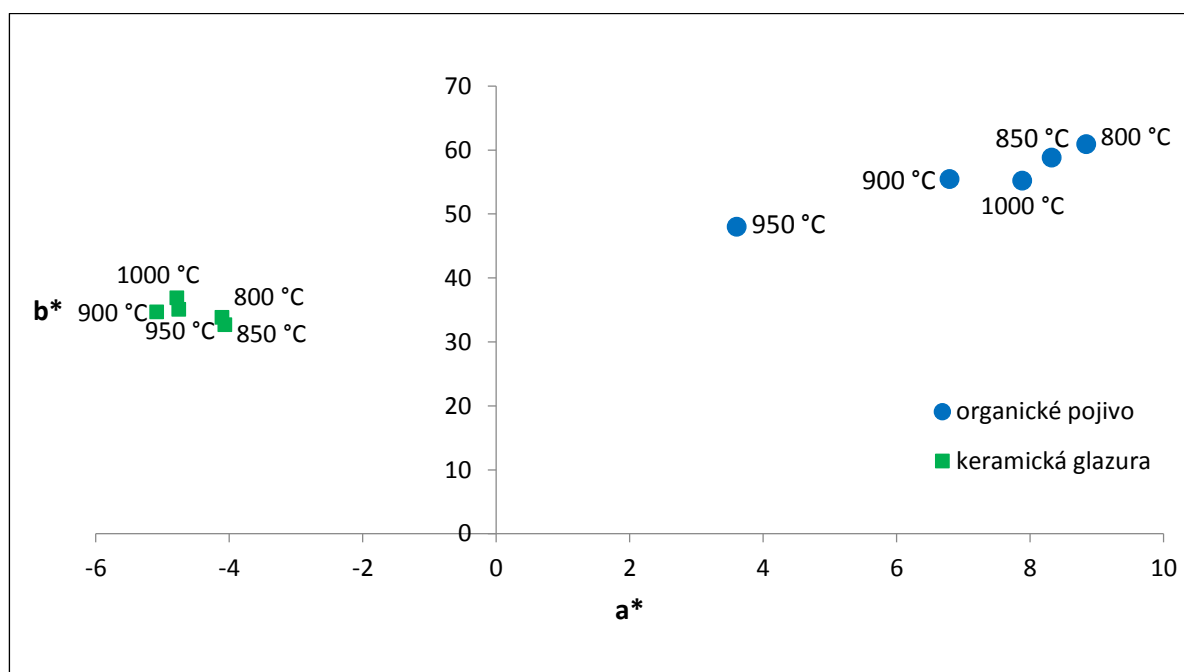
x	d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]	SPAN
0,00	0,79	7,43	27,52	3,60
0,25	0,93	8,92	29,90	3,25
0,50	0,94	8,39	28,66	3,30
0,75	1,10	7,66	23,18	2,88
1,00	0,96	6,91	24,99	3,48
1,25	0,68	5,10	17,32	3,27
1,50	0,65	4,85	18,75	3,74
1,75	0,52	3,75	14,36	3,69
2,00	1,07	6,64	26,61	3,85

4.1.2 Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou (KM)

Předchozí kapitoly se zabývaly studií pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ v závislosti na barevných vlastnostech a velikosti částic. Na základě výsledků barevných souřadnic bylo zjištěno, že lze prozkoumat barevné vlastnosti také z pohledu rostoucí teploty výpalu u barevně nejzajímavějšího pigmentu. Za barevně nejzajímavější byl označen pigment $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$, jenž poskytoval při aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu oranžově žlutý až žlutý barevný odstín.

Barevné vlastnosti těchto pigmentů po aplikaci do organického pojiva jsou znázorněny v tabulce 6 a na obrázku 17. Podle diagramu a^*b^* je zřejmé, že největší přírůstek barevných souřadnic a^* a b^* zaznamenal pigment vypálený při teplotě 800 °C. Naopak pigment syntetizovaný při teplotě výpalu 950 °C byl charakterizován nejnižšími hodnotami obou barevných souřadnic. Klesající trend byl zaregistrován v případě červené i žluté souřadnice a sytosti S, kdy hodnoty barevných příspěvků a sytosti plynule klesaly až do teploty 950 °C, přičemž u teploty 1000 °C došlo k jejich růstu. Jasová složka se pohybovala v rozmezí 68,32 až 79,21 a s rostoucí teplotou výpalu její hodnota klesala. Výsledný barevný odstín H° se pohyboval v úzkém intervalu ($H^\circ = 81,75 - 85,71^\circ$) a na základě subjektivního i objektivního hodnocení byl barevný odstín oranžově žlutý až žlutý, což je znázorněno na obrázku 29.

Po aplikaci pigmentů do keramické glazury lze sledovat snížení žlutého příspěvku oproti aplikaci do organického pojiva. Je patrné, že jsou tyto pigmenty doplněny o příspěvek zeleného tónu, tedy že se barevná souřadnice a^* nachází v záporných hodnotách. Kromě snížení hodnot barevných souřadnic byl zaznamenán pokles i u hodnot sytosti S , které byly v rozmezí 32,93 až 37,21. Při nižších teplotách výpalu došlo nejprve k poklesu hodnot barevné souřadnice b^* a sytosti S a následně od teploty 850 °C k růstu. Na druhé straně hodnoty jasu L^* a barevného odstínu H° zaznamenaly u této aplikace růst a jejich hodnoty, nacházející se v úzkém intervalu ($L^* = 86,19$ až $86,98$; $H^\circ = 96,75$ až $98,35^\circ$), vykazovaly střídavě rostoucí a klesající charakter. Na základě objektivního hodnocení byl výsledný barevný odstín světle žlutý, což je doloženo také vizuálním hodnocením (obrázek 29).



Obrázek 17: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_1Mg_1Ce_2O_7$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do organického pojiva a do keramické glazury

U práškového pigmentu $Bi_1Mg_1Ce_2O_7$ připraveného keramickou metodou byla hodnocena velikost pigmentových částic v závislosti na rostoucí teplotě výpalu, jež má také vliv na jeho optické vlastnosti. Z tabulky 6 je zřejmé, že s rostoucí teplotou výpalu roste i střední velikost částic d_{50} , která se pohybuje v intervalu 4,22 – 6,91 μm . Vzhledem k tomu, že pro glazurové aplikace leží optimální střední velikost pigmentových částic v intervalu 5 až 15 μm , lze konstatovat, že pigmenty připravené klasickou keramickou metodou tuto podmínku splňují.

Tabulka 6: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou

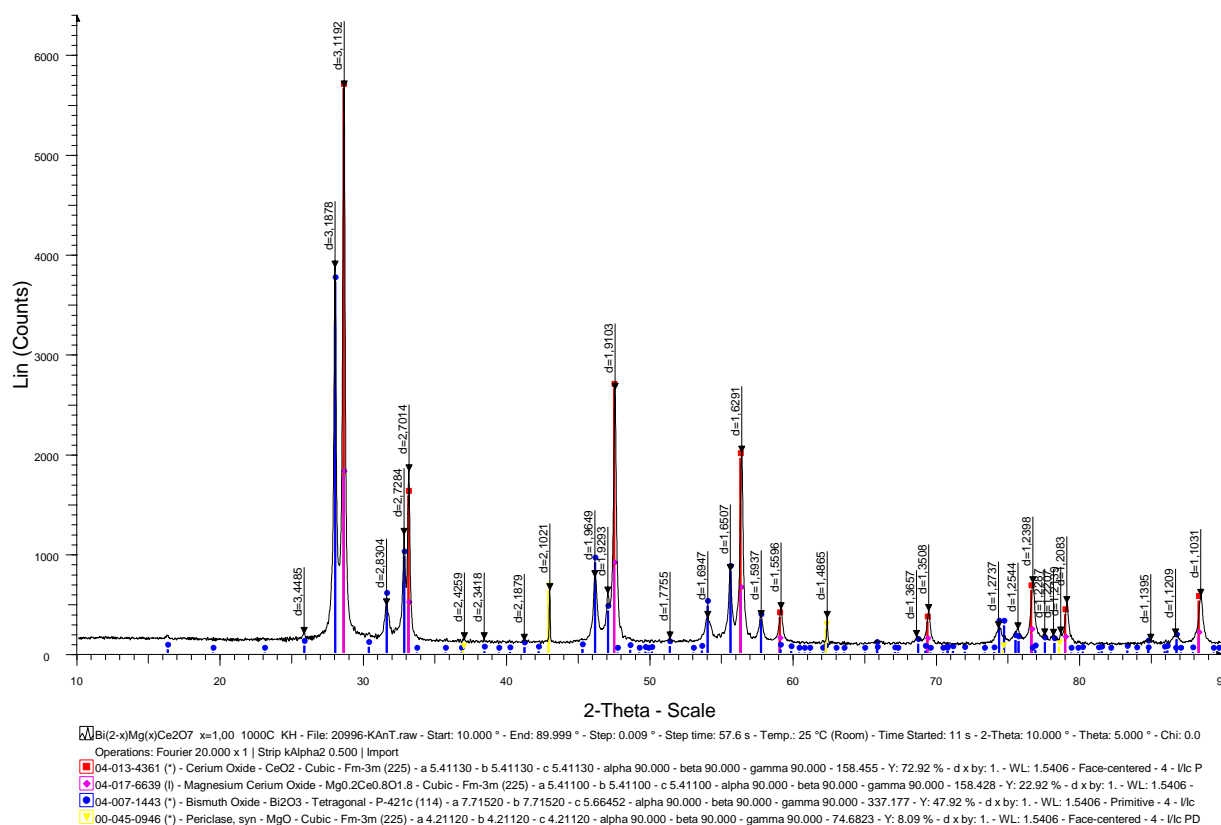
T [°C]	organický pojivový systém					keramická glazura					d ₅₀ [μm]
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°	
800	79,13	8,84	60,95	61,59	81,75	86,93	-4,11	33,87	34,12	96,92	4,22
850	79,21	8,32	58,83	59,42	81,95	86,46	-4,07	32,68	32,93	97,10	4,58
900	77,62	6,79	55,45	55,86	83,02	86,98	-5,09	34,68	35,05	98,35	4,96
950	75,56	3,60	48,02	48,15	85,71	86,82	-4,76	35,12	35,44	97,72	5,89
1000	68,32	7,88	55,24	55,80	81,88	86,19	-4,79	36,90	37,21	97,40	6,91

Pigment s obsahem hořčíku $x = 1$ připravený keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C byl hodnocen také z hlediska jeho fázového složení. Tento práškový materiál byl podroben rentgenové difrakční analýze na vertikálním difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, VB). Cílem bylo zjistit, zda se sledované sloučeniny podařilo připravit jako jednofázové.

Na základě difraktogramu vzorku vypáleného při teplotě 1000 °C (obrázek 18) lze vyhodnotit připravený vzorek jako vícefázový, přičemž byly identifikovány čtyři různé fáze. Převažující fází byl oxid ceričitý CeO_2 (červená linie) s kubicky plošně centrovanou mřížkou a prostorovou grupou symetrie $Fm-3m$, s relativní intenzitou 72,92 % a mřížkovým parametrem $a = 0,541130$ nm. Dále byl detekován $\text{Mg}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,8}$ (růžová linie) taktéž s kubicky plošně centrovanou mřížkou a prostorovou grupou symetrie $Fm-3m$, nižší hodnotou intenzity (22,92 %), avšak od oxidu ceričitého se lišil hodnotou mřížkového parametru ($a = 0,5411$ nm). V tomto vzorku byl přítomný i tetragonální oxid bismutitý (modrá linie) s primitivní mřížkou a prostorovou grupou symetrie $P-421c$, která je charakterizována relativní intenzitou (47,92 %) nižší než v případě CeO_2 . Z tohoto údaje je patrné, že dochází během výpalu vzorku při teplotách nad 717 °C ke vzniku vysokoteplotní modifikace $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ z monoklinické $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Avšak při chladnutí dochází k její transformaci na tetragonální $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.^{26,27} Poslední přítomnou fází s nejnižší intenzitou (8,09 %) byl oxid hořečnatý MgO (žlutá linie) s kubicky plošně centrovanou mřížkou a prostorovou grupou symetrie $Fm-3m$, který vznikl z výchozího $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

V databázi, která je používána pro vyhodnocování studovaných sloučenin, jsou často pyrochlorové sloučeniny díky jejich defektní struktuře zaměňovány za kubický oxid ceričitý. U vzorku připraveného KM s teplotou výpalu 1000 °C byly píky s nejvyšší intenzitou vyhodnoceny jako oxid ceričitý s mřížkovým parametrem $a = 0,541130$ nm. V zásadě není

možné přesně rozlišit, zda se jedná o oxid ceričitý nebo pyrochlorovou sloučeninu, neboť polohy čar ve vzorcích neodpovídají stejným hodnotám mřížkových parametrů, což bylo potvrzeno také v předchozích výzkumech. V uvedených difraktogramech je označen vždy ten standard, který program určil jako nejlépe odpovídající naměřeným polohám čar.^{48,49}



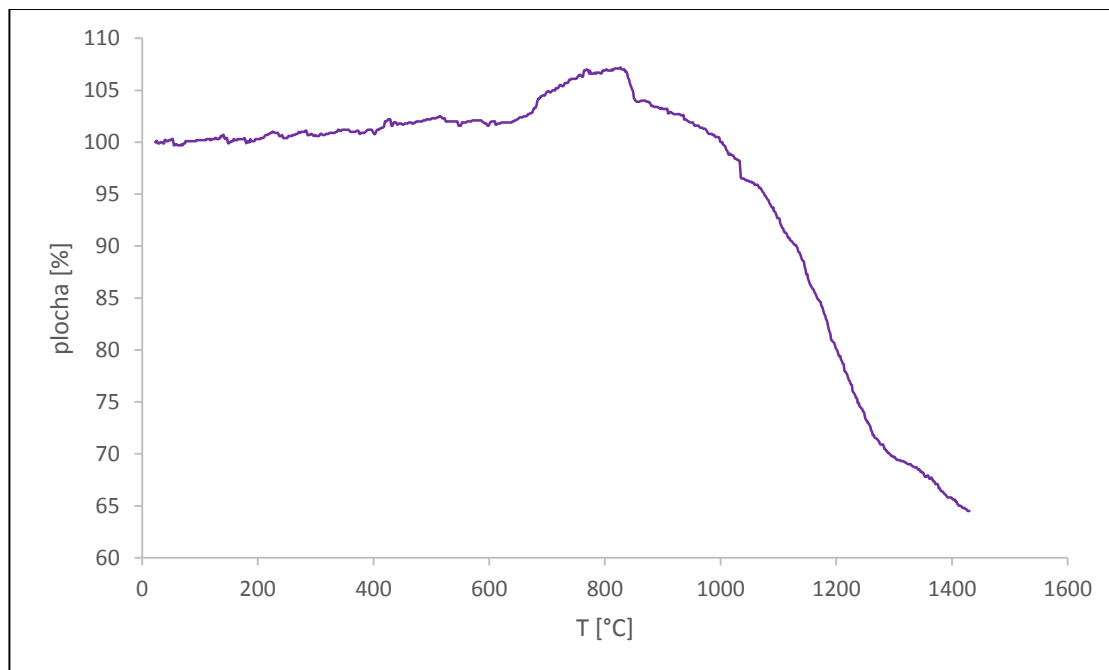
Obrázek 18: Difraktogram pigmentu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Na základě výsledků z rentgenové difrakční analýzy je zřejmé, že pigmenty $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravené keramickou metodou s kalcinační teplotou $1000\text{ }^\circ\text{C}$ vedou ke vzniku vícefázových sloučenin, jejichž struktury jsou založené na kubicky plošně centrované mřížce s prostorovou grupou symetrie $Fm-3m$.

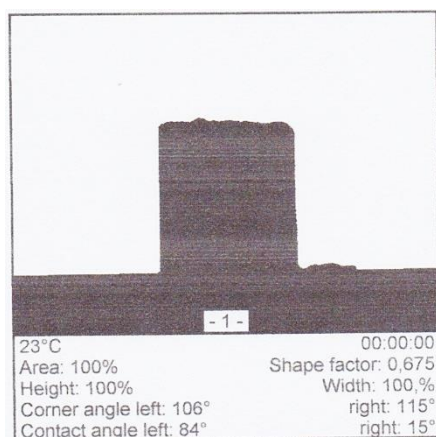
Vzorek $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravený keramickou metodou a vypálený při teplotě $1000\text{ }^\circ\text{C}$ byl podroben studiu termické stability žárovým mikroskopem. Obrázek 19 znázorňuje žárově mikroskopickou křivku, která poskytuje informace o chování vzorku v závislosti na rostoucí teplotě.

Z grafu je zřejmé, že od počátku zahřívání docházelo nejdříve k mírnému zvětšení tablety vzorku až do teploty smršťování. Tato teplota byla odečtena experimentálně, neboť nebyla přístrojem detekována. Jelikož přístroj nedetekoval žádné další teploty (např. teplotu

slinování či tání) a tableta během analýzy neprodělala žádné tvarové změny, lze konstatovat, že pigment připravený keramickou metodou je termicky stabilní do cca 1080 °C. Obrázek 20 zobrazuje tabletu vzorku před analýzou.



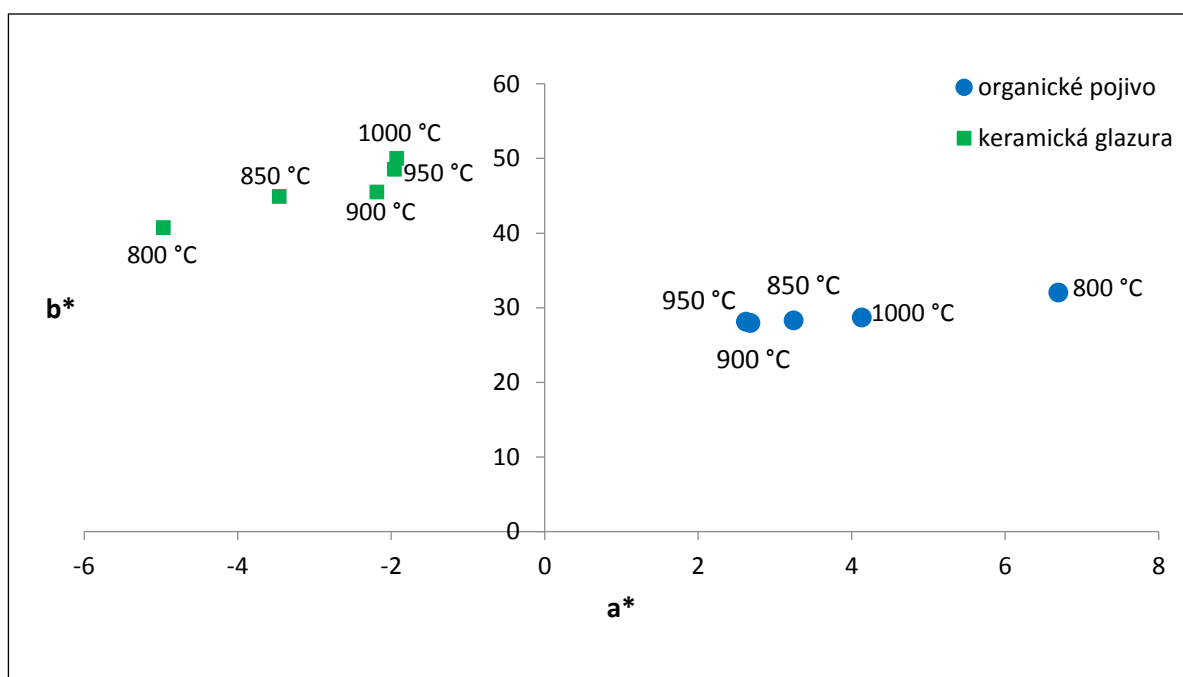
Obrázek 19: Žárově mikroskopická křivka pigmentu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C



Obrázek 20: Tableta pigmentu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C před analýzou

4.2 Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených srážením (SRÁŽ)

Další obrázek 21 představuje vliv rostoucí teploty výpalu na barevnost pigmentů připravených srážením a aplikovaných do organického pojiva. Obecně lze konstatovat, že došlo k poklesu hodnot barevné souřadnice b^* a sytosti S oproti pigmentům připravených keramickou metodou. Dle tabulky 14 dosahoval nejvyšších hodnot barevných souřadnic a^* , b^* , jasu L^* a sytosti S vzorek kalcinovaný při $800\text{ }^\circ\text{C}$, avšak jeho hodnota H° byla nejnižší z ostatních teplot výpalu. Výsledný barevný odstín byl spíše béžově hnědý, což je patrné z obrázku 30. Souřadnice jasu L^* vykazovala u této metody plynule klesající trend ($50,42 - 62,95$) v závislosti na rostoucí teplotě výpalu. Příspěvek červené souřadnice zaregistroval u nižších teplot klesající trend a následně u teploty výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ došlo k jeho růstu. Hodnoty žlutého souřadnice b^* a sytosti S vykazovaly střídavě klesající a rostoucí trend. Od teploty $850\text{ }^\circ\text{C}$ došlo k růstu H° , který se pohyboval v úzkém rozmezí ($83,47 - 84,68^\circ$) a následnému snížení v případě nejvyšší teploty výpalu ($81,81^\circ$). Ze subjektivního hlediska se jevil výsledný odstín jako béžový až béžově hnědý.



Obrázek 21: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených srážením a aplikovaných do organického pojiva a do keramické glazury

Práškové materiály připravené srážením byly aplikovány do keramické glazury, kde obecně došlo ke zvýšení hodnot žlutého příspěvku (tabulka 14), než je tomu v případě pigmentů

připravených keramickou metodou. Tyto vzorky lze rozdělit do tří skupin podle naměřených barevných vlastností. U všech pigmentů byl zaznamenán plynulý pokles hodnot jasu L^* (86,60 až 90,03) a hodnot barevného odstínu H° (92,21 až 96,95°), jejichž hodnoty se nacházely v úzkém rozmezí. První skupina zahrnuje pigment kalcinovaný při 800 °C, pro nějž je charakteristická nejvyšší hodnota barevné souřadnice a^* , tedy zelený odstín a nejnižší hodnoty barevné souřadnice b^* a sytosti S . Na základě vizuálního hodnocení byl zřejmý příspěvek zeleného odstínu a výsledný odstín byl světle žlutě zelený.

Ve druhé skupině je zařazen pigment s teplotou výpalu 850 °C, který je charakterizován vyššími hodnotami barevných souřadnic a^* a b^* , a také sytosti S . Naopak jeho hodnoty jasu a barevného odstínu (tabulka 14) zaregistrovaly pokles, z čehož vyplývá výsledný béžově hnědý odstín.

Do poslední skupiny jsou zahrnuty tři vzorky a to s teplotami výpalu 900 – 1000 °C. Z obrázku 21 je zřejmé, že u těchto vzorků došlo ke snížení zeleného příspěvku (-2,19 až -1,93) a naopak ke zvýšení žlutého příspěvku (45,5 až 50) a hodnot sytosti (45,55 až 50,04), což je patrné také z tabulky 14. Zároveň jsou pigmenty popsány plynule klesajícími hodnotami jasu L^* (86,6 až 87,04) a hodnotami barevného odstínu H° (92,21 až 92,76°), které nejvíce odpovídaly žádanému žlutému odstínu (90°). Na základě tohoto objektivního hodnocení doplněného o vizuální lze konstatovat, že vzorky byly světle žluté až žluté.

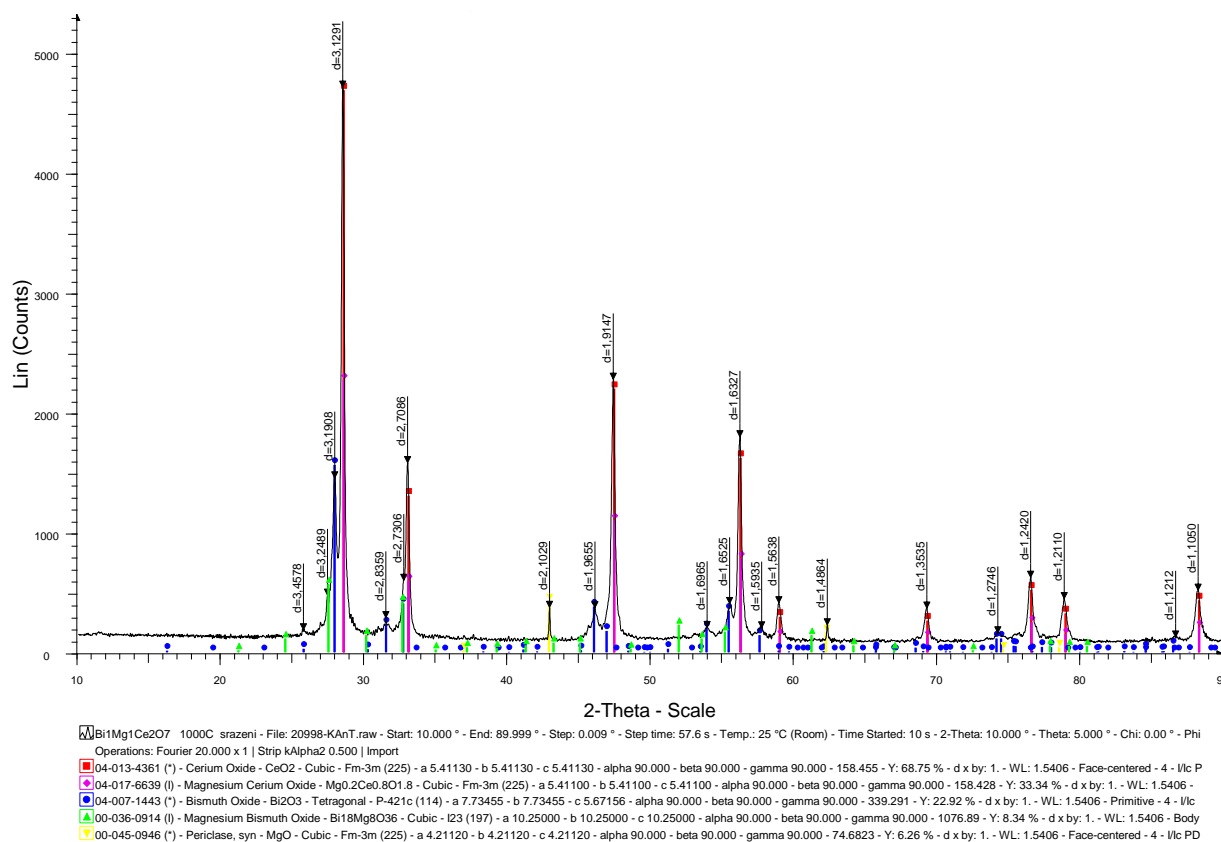
Z hlediska naměřené velikosti částic u práškového vzorku $Bi_1Mg_1Ce_2O_7$ připraveného srážením lze konstatovat, že střední velikost částic vykazuje rostoucí trend v závislosti na zvyšující se teplotě výpalu. Taktéž je zřejmé, že hodnoty d_{50} jsou v případě takto připravených pigmentů nižší než u pigmentů připravených keramickou metodou a jejich interval je širší (2,94 – 6,44 μm). Z hodnot střední velikosti částic vyplývá, že nebylo nutné podrobit mletí práškové materiály připravené srážením. Současně je z hodnot parametru SPAN patrné, že naopak monodisperzita roste se snižující se teplotou výpalu, tedy vykazuje opačný trend než u všech vzorků připravených keramickou metodou.

Tabulka 7: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_1Mg_1Ce_2O_7$ připravených srážením

T [°C]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	SPAN
800	0,60	2,94	23,09	7,66
850	0,50	3,53	22,35	6,19
900	0,50	4,03	22,08	5,36
950	0,62	5,33	25,07	4,59
1000	0,71	6,44	28,27	4,28

V difraktogramu pigmentu vypáleného při teplotě 1000 °C a připraveného srážením (obrázek 22) se objevuje pět fází, což je vůbec největší počet fází ze všech způsobů přípravy. Z toho vyplývá, že připravený systém je opět vícefázový, přičemž polohy píků jsou při hodnotách difrakčních úhlů podobné jako v případě vzorků připravených keramickou metodou. Detekovanými fázemi byly jako v předchozím způsobu přípravy oxid ceričitý (červená linie) s kubicky plošně centrovanou mřížkou a prostorovou grupou symetrie *Fm-3m*, jehož intenzita byla z přítomných fází nejvyšší (68,75 %). Obdobně byla přítomna sloučenina $Mg_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,8}$ (růžová linie) a MgO (žlutá linie) krystalizující v kubické plošně centrované mřížce s prostorovou grupou symetrie *Fm-3m* a s intenzitou 6,26 %.

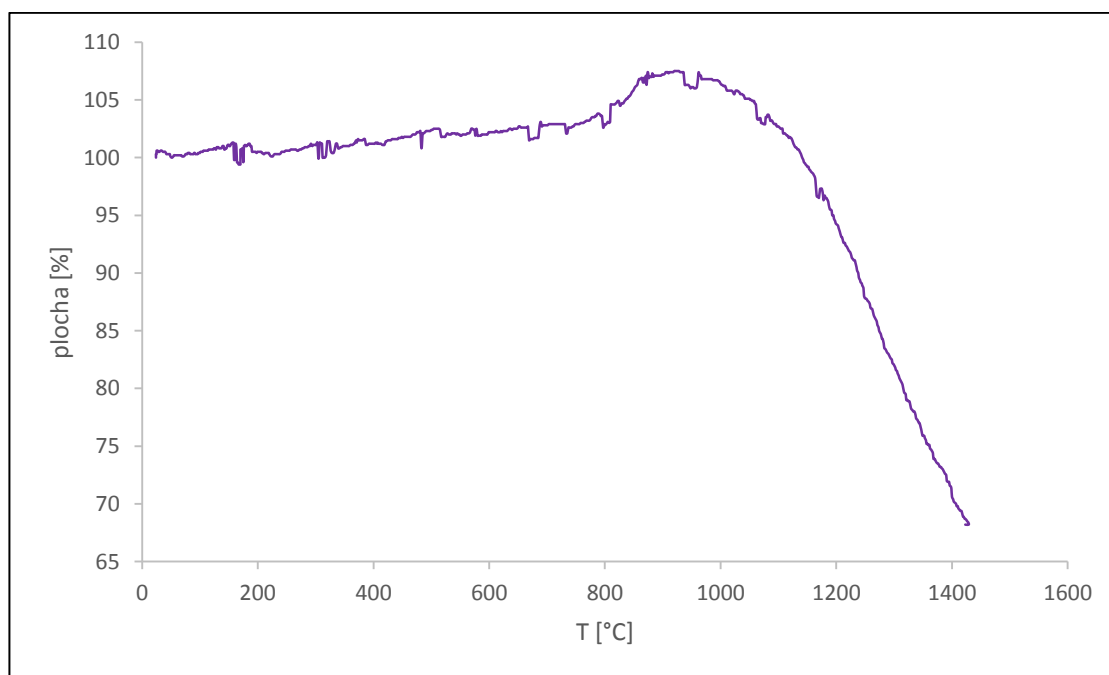
Dále byl přítomen tetragonální oxid bismutitý (modrá linie) s primitivní mřížkou a prostorovou grupou symetrie *P-421c*, jehož relativní intenzita byla 22,92 %, tedy nižší než v případě pigmentu připraveného prvním způsobem. Zelené linie, znázorňující kubickou strukturu $Bi_{18}Mg_8O_{36}$, byly zaregistrovány pouze u pigmentu připraveného srážením a to s intenzitou 8,34 %.



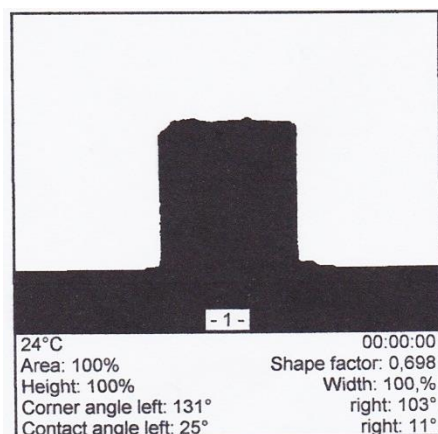
Obrázek 22: Difraktogram pigmentu $Bi_1Mg_1Ce_2O_7$ připraveného srážením při teplotě výpalu 1000 °C

Rentgenová difrakční analýza pigmentu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ vypáleného při $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ukázala, že při tomto způsobu přípravy nevznikl jednofázový systém, nýbrž pětifázový. Dominantní strukturní fází byl kubický CeO_2 s nejvyššími hodnotami intenzit, což bylo prokázáno i v ostatních způsobech přípravy. Avšak tento závěr nelze jednoznačně potvrdit na základě vysvětlení v předchozí kapitole, neboť jak CeO_2 , tak i $\text{Mg}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,8}$ jsou charakterizovány defektní fluoritovou strukturou.

Jako barevně nejzajímavější pigment připravený srážením a po aplikaci do keramické glazury byl vybrán vzorek s teplotou výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Ten byl následně podroben analýze pomocí žárového mikroskopu (obrázek 23). Stejně jako v případě keramické metody, bylo u tablety registrováno zvětšení tablety vzorku až do teploty smršťování. Ta byla odečtena grafu experimentálně a činila $1190\text{ }^\circ\text{C}$. Vzorek z předchozího způsobu syntézy vykazoval shodné vlastnosti jako tento, neboť ani v tomto případě přístroj nedetekoval žádné z teplot. Také tableta nepodlehla tvarovým změnám (obrázek 24). Je zřejmé, že pigment se složením $x = 1,0$ připravený srážením s teplotou výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ je termicky stabilnější oproti tabletě připravené KM, jelikož žárově mikroskopická křivka zaznamenala první zmenšení tablety až při teplotě $1190\text{ }^\circ\text{C}$.



Obrázek 23: Žárově mikroskopická křivka pigmentu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného srážením při teplotě výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$



Obrázek 24: Tableta pigmentu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného srážením při teplotě výpalu 1000 °C před analýzou

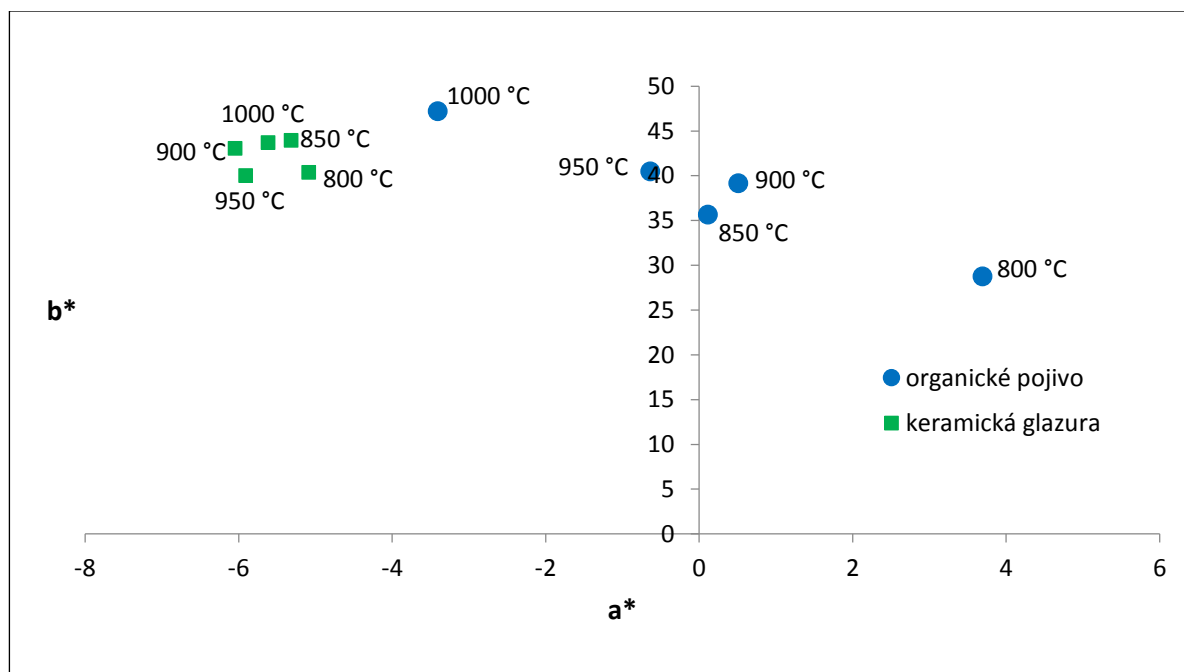
4.3 Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených suspenzním mísením surovin (SMS)

Ověřením aplikačních vlastností pigmentů $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených SMS způsobem byly získány barevné vlastnosti, které jsou uvedeny v tabulce 15, nacházející se v přílohové části. V uvedeném a^*b^* diagramu (obrázek 25) jsou uvedeny obě aplikace připravených pigmentů, přičemž v případě aplikace do organického pojiva lze opětovně rozdělit vzorky do tří skupin. První skupinu tvoří vzorky s nejvyššími teplotami výpalu (950 a 1000 °C), u kterých byly zaregistrovány záporné hodnoty barevné souřadnice a^* , tedy vliv zeleného odstínu. Vzorek kalcinovaný při teplotě 1000 °C byl charakterizován nejvyššími příspěvky všech měřených veličin, tedy jasové složky, zeleného a žlutého odstínu, sytostí a barevného odstínu H° (tabulka 15). Jeho výsledný barevný odstín odpovídal spíše světle žlutému. V případě pigmentu s teplotou 950 °C došlo v porovnání s předchozím vzorkem ke snížení barevných souřadnic, jasu, sytosti a barevného odstínu. Po změření H° (90,91°) odpovídal žádanému žlutému odstínu, avšak ze subjektivního hlediska se jevil spíše jako světle žlutý.

Hodnoty barevné souřadnice a^* blízké nule jsou charakteristické pro druhou skupinu zahrnující vzorky kalcinované při 850 a 900 °C. U těchto pigmentů došlo k poklesu žluté souřadnice b^* a hodnot sytosti S (obě naměřené veličiny v intervalu 35,65 – 39,15) v porovnání s první skupinou. V případě jasové složky došlo k nepatrnému zvýšení u teploty 850 °C a naopak k nepatrnému snížení u teploty 900 °C, než je tomu u teploty výpalu 950 °C. Hodnoty barevného odstínu H° (89,25 – 89,82°) byly blízké žádaným 90°, charakteristickým pro žlutý odstín, avšak skutečný odstín byl podle zhodnocení na obrázku 31 světle žlutý.

Třetí skupinu zahrnoval pigment kalcinovaný při 800 °C, který byl určen nejnižšími hodnotami barevné souřadnice b^* , jasu L^* , sytosti S (oproti pigmentům připravených

keramickou metodou a srážením) a barevného odstínu H° ($82,69^\circ$). Naopak tento příspěvek dosahoval nejvyššího červeného příspěvku. To mělo vliv na jeho výsledný barevný odstín, který lze na základě vizuálního hodnocení charakterizovat jako béžově žlutý.



Obrázek 25: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_1Mg_1Ce_2O_7$ připravených suspenzním mísením surovin a aplikovaných do organického pojiva a do keramické glazury

Při aplikaci práškových materiálů do keramické glazury byly pigmenty hodnoceny v závislosti na rostoucí teplotě výpalu, což znázorňuje obrázek 25. Takto připravené pigmenty byly všeobecně charakterizovány vyššími hodnotami zeleného příspěvku vůči předešlým způsobům syntézy. Do teploty $900\text{ }^\circ\text{C}$ byl registrován růst zeleného tónu s následným nepatrným poklesem. Jasová souřadnice L^* vykazovala velmi úzký interval ($88,84 - 89,86$) v celém souboru teplot. Nepravidelný trend byl zaznamenán u hodnot žlutého příspěvku, sytosti a barevného odstínu ve smyslu klesajících a rostoucích hodnot. Všechny připravené pigmenty suspenzním mísením surovin vykazovaly spíše světle žlutě zelený odstín.

U pigmentů připravených posledním způsobem syntézy, tedy suspenzním mísením surovin byly změřeny velikosti pigmentových částic a hodnoceny v závislosti na rostoucí teplotě výpalu. Pigment se složením $x = 1,0$ vykazoval stejný trend jako v případě syntézy keramickou metodou a srážením, tedy velikost d_{50} rostla s teplotou výpalu. Interval hodnot ($2,28 - 7,96\ \mu\text{m}$) byl širší než v případě KM či srážení. Dále je z tabulky 8 patrné, že nižší kalcinační teploty, konkrétně 800 a $850\text{ }^\circ\text{C}$ zaznamenaly nejmenší hodnoty střední velikosti částic v porovnání s předchozími metodami.

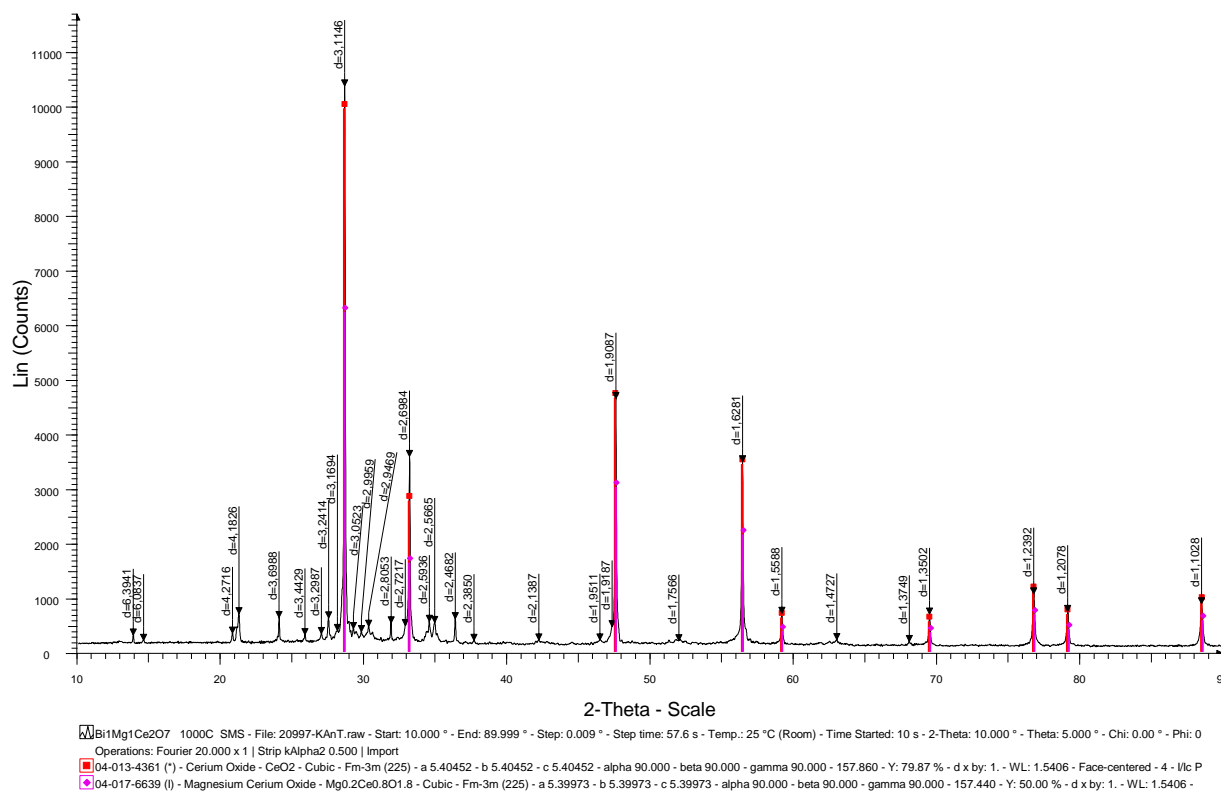
Tabulka 8: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených suspenzním mísením surovin

T [°C]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	SPAN
800	0,30	2,28	22,11	9,56
850	0,34	2,62	21,81	8,18
900	0,44	4,65	27,39	5,80
950	0,43	5,59	33,17	5,86
1000	0,61	7,96	38,65	4,78

Rentgenová difrakční analýza byla provedena také u tohoto vzorku připraveného suspenzním mísením surovin. Na obrázku 26 je znázorněn difraktogram pigmentu se složením $x = 1,0$ a s teplotou výpalu 1000 °C. Na základě dosažených výsledků nebylo potvrzeno jednofázové složení. Avšak na rozdíl od předešlých způsobů přípravy byly potvrzeny pouze dvě fáze. První z nich byla detekována jako oxid ceričitý (červená linie) s kubickou plošně centrovanou mřížkou s prostorovou grupou symetrie $Fm-3m$. Tento kubický CeO_2 byl dán nejvyšší hodnotou intenzity (79,87 %) v porovnání s keramickou metodou a srážením. Jako druhá fáze byla detekována sloučenina $\text{Mg}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,8}$ (růžová linie) taktéž s kubicky plošně centrovanou mřížkou a prostorovou grupou symetrie $Fm-3m$, již odpovídala nižší hodnota intenzity (50 %). Tato relativní intenzita byla u indikované sloučeniny ze všech způsobů přípravy nejvyšší.

Obě fáze byly detekovány též u výše zmíněných metod pouze s jinými hodnotami mřížkových parametrů, konkrétně $a = 0,540452$ nm (CeO_2) a $a = 0,539973$ nm ($\text{Mg}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,8}$). Ze srovnání všech získaných difraktogramů lze konstatovat, že krystalinita pigmentů připravených suspenzním mísením surovin byla nejvyšší, neboť maximální výška píku byla cca 10000.

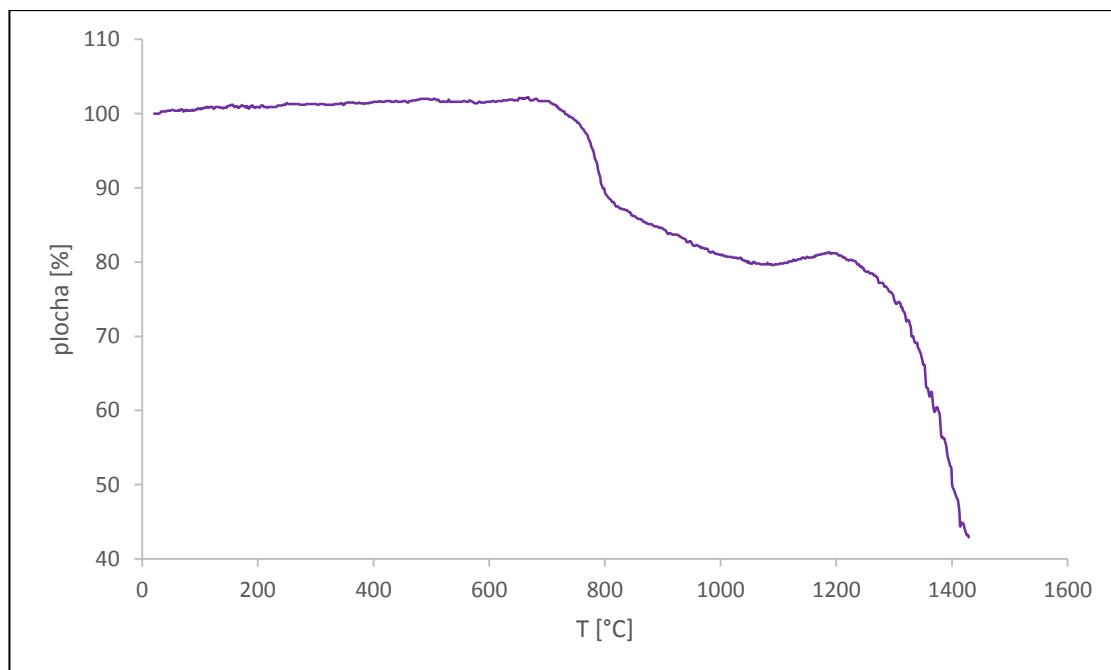
Na základě výsledků analýzy je zřejmé, že ani pigment připravený suspenzním mísením surovin neposkytuje sloučeninu požadovaného vzorce $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ neboť byl charakterizován více fázemi. Nicméně lze konstatovat, že tento typ pigmentů vede ke vzniku vícefázových sloučenin, jejichž struktury jsou založené na kubicky plošně centrované mřížce s prostorovou grupou symetrie $Fm-3m$, která je charakteristická pro pyrochlorové sloučeniny.



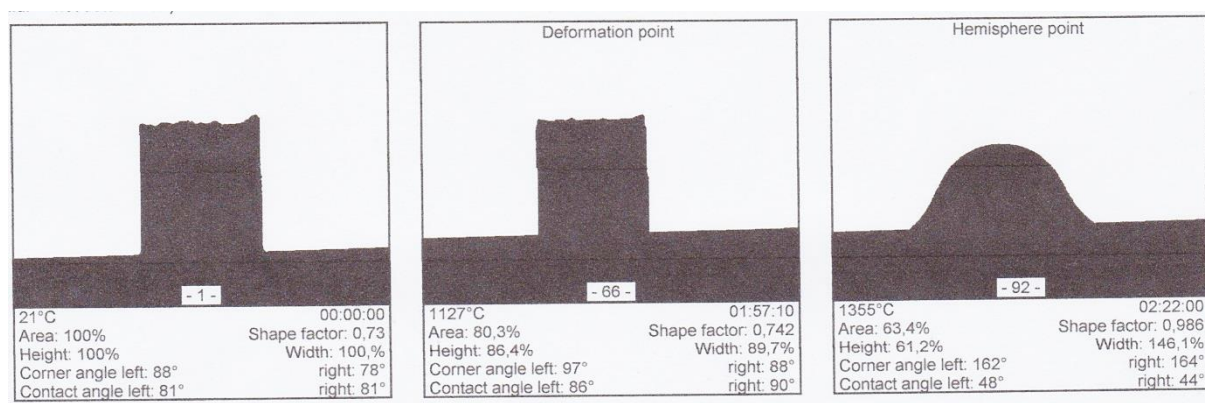
Obrázek 26: Difraktogram pigmentu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného suspenzním mísením surovin při teplotě výpalu 1000 °C

Z připravených pigmentů byl vybrán vzorek s kalcinační teplotou 1000 °C pro posouzení termické stability prostřednictvím žárového mikroskopu. U tohoto způsobu přípravy pigmentů byly zaznamenány tvarové změny, což je patrné z obrázku 27.

Po zahájení měření bylo zaznamenáno nepatrné zvětšení výšky tablety, které přetrvávalo až do jejího prvního zmenšení. Po experimentálním odečtení smršťovací teploty, činící 750 °C, byla přístrojem detekována slinovací teplota, taktéž značena jako deformační bod (1127 °C). V tomto bodě byl zaznamenán pokles sledované plochy o 19,7 % (obrázek 28) doprovázený zeštíhlením (o 10,3 %) a zmenšením (o 13,6 %) tablety. U takto připraveného vzorku byla dále detekována teplota tání, jejíž hodnota byla 1355 °C. Tato teplota je znázorněna na obrázku 28 vpravo a je charakterizována dalším poklesem nejen plochy z hodnoty 100 % na 63,4 %, ale také výšky tablety, která procentuálně klesla o 38,8 %. Naopak dalším charakteristickým rysem byla šířka tablety, která procentuálně vzrostla o 46,1 %. Ve srovnání s předchozími způsoby syntézy je zřejmé, že u vzorku připraveného suspenzním mísením surovin došlo k většímu zaoblení hran a zeštíhlení tablety vedoucí k úplnému roztavení až tečení tablety.⁷



Obrázek 27: Žárově mikroskopická křivka pigmentu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného suspenzním mísením surovin při teplotě výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$



Obrázek 28: Tableta pigmentu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného suspenzním mísením surovin při teplotě výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ před analýzou (vlevo), v deformačním bodě (uprostřed) a v bodě tání (vpravo)

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem diplomové práce bylo prozkoumat možnosti přípravy nových směsných oxidických pigmentů na bázi Bi-Mg-Ce, u nichž byly sledovány jejich barevné vlastnosti s ohledem na obsah hořčíku, teplotu výpalu, způsob přípravy a způsob aplikace. Předmětem studie byly sloučeniny $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75$ a $2,0$. Tyto pigmenty byly připraveny klasickým suchým způsobem a kalcinovány při teplotách 800 až 1000 °C (po 50 °C). Všechny syntetizované pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu a do keramické glazury G 07091. Po aplikaci pigmentů byly proměřeny jak jejich barevné vlastnosti, jenž byly hodnoceny nejprve vizuálně a následně objektivně pomocí spektrofotometru ColorQuest XE, tak i velikost pigmentových částic. U barevně nejzajímavějších vzorků byla provedena rentgenová difrakční analýza za účelem ověření fázového složení.

Pigmenty připravené keramickou metodou vycházely z Bi_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a CeO_2 . Byl sledován vliv rostoucího obsahu hořčíku a vliv pěti teplot výpalu. Takto připravené pigmenty aplikované do organického pojiva poskytovaly u téměř celé koncentrační řady oranžově žluté, tmavě žluté, žluté, světle žluté až béžové odstíny. Práškové pigmenty připravené keramickou metodou v rozsahu $x = 0 - 1,75$ vykazovaly u všech teplot výpalu po aplikaci do keramické glazury světle žlutý odstín. Výjimku tvořil pigment se složením $x = 2,0$, jenž byl charakterizován bílým odstínem. Na základě uvedených výsledků barevných vlastností a velikostí částic byl vybrán barevně nejzajímavější vzorek o složení $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$, který poskytoval v celém souboru teplot oranžově žlutý až žádaný žlutý odstín (obrázek 29).

Pigmenty se složením $x = 2,00$ nebylo možné aplikovat do organického pojivového systému ani u jedné kalcinační teploty, dále pak vzorek se složením $x = 1,5$ u teplot výpalu 850 a 900 °C a vzorek se složením $x = 1,75$ u teplot výpalu 800 – 900 °C. Z obrázku 29 vyplývá, že u obou způsobů aplikace byl u vzorků bez obsahu bismutu ($x = 2,0$) výsledný odstín bílý.

Na základě barevného hodnocení byla ověřována u vzorku $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ také možnost jeho přípravy srážením a suspenzním mísením surovin. Připravené vzorky, jejichž výchozími surovinami byly $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, byly kalcinovány při teplotách 800 až 1000 °C s krokem 50 °C.

Pigmenty připravené srážením a aplikované do organického pojiva dosáhly u všech teplot výpalu béžového až béžově hnědého odstínu, což lze vysvětlit především snížením barevné souřadnice b^* . Aplikace vzorků do keramické glazury poskytla hned několik barevných odstínů. Při teplotě výpalu 800 °C byl zaznamenán růst záporné hodnoty barevné

souřadnice a^* , tedy zeleného odstínu a lze tak konstatovat, že výsledný barevný odstín byl žlutě zelený. S vyšší teplotou výpalu přecházel výsledný barevný odstín přes béžově hnědý (850 °C), světle žlutý (900 a 950 °C) až po žádaný žlutý odstín (1000 °C). To je důsledkem snížení barevné souřadnice a^* a naopak zvýšením barevné souřadnice b^* (obrázek 21, tabulka 14).

V případě syntézy pigmentů suspenzním mísením surovin byly na základě vizuálního hodnocení (obrázek 31) výsledné barevné odstíny vyhodnoceny jako světle žluté a to v případě teplot výpalu 850 až 1000 °C. U pigmentu vypáleného při teplotě 800 °C byl z důvodu nízkého žlutého příspěvku výsledný odstín béžově žlutý. V důsledku vyšších záporných hodnot barevné souřadnice a^* byly pigmenty aplikované do keramické glazury charakterizovány jako žlutě zelené. Lze tedy konstatovat, že v případě této aplikace poskytly pigmenty nepříliš zajímavé barevné odstíny.

Z hlediska granulometrického složení lze označit všechny připravené pigmenty za vyhovující, neboť se jejich střední velikost částic pohybovala v intervalu od 2,28 do 8,92 μm . Z tohoto údaje je zřejmé, že nebylo nutné žádné mletí. Avšak z hlediska hodnocení parametru SPAN se jako nejlepší způsob přípravy jeví keramická metoda, jelikož se u pigmentu $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ pohybují hodnoty v úzkém intervalu 3,04 – 3,48.

Rentgenovou difrakční analýzou byl ověřováno fázové složení u všech připravených pigmentů s $x = 1,0$ a teplotou výpalu 1000 °C. Vzorky připravené keramickou metodou byly tvořeny čtyřmi fázemi, a to CeO_2 , $\text{Mg}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,8}$ a MgO s kubicky plošně centrovanou mřížkou a prostorovou grupou symetrie $Fm-3m$. Poslední detekovanou fází byl tetragonální oxid bismutitý.

V případě analýzy pigmentů připravených srážením bylo v systému zjištěno více fází. Stejně jako v předchozím případě byly přítomny všechny výše zmíněné fáze, tedy CeO_2 , $\text{Mg}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,8}$, MgO a Bi_2O_3 . Navíc byla detekována sloučenina $\text{Bi}_{18}\text{Mg}_8\text{O}_{36}$ s kubickou strukturou. Pigmenty připravené SMS způsobem byly charakterizovány pouze oxidem ceričitým a $\text{Mg}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,8}$ též s kubicky plošně centrovanou mřížkou.

Podle hodnocení vyplývá, že společnými fázemi u všech vzorků ($x = 1,0$; 1000 °C) připravených třemi různými způsoby byl oxid ceričitý a $\text{Mg}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,8}$ s kubicky plošně centrovanou mřížkou. Ačkoliv se nepodařilo připravit sloučeninu požadovaného vzorce jako jednofázovou, přítomný obsah fází nikterak neovlivnil barevné a aplikační vlastnosti pigmentu, ve smyslu vybarvování organických pojivových systémů, které poskytují velmi pozitivní výsledky. U pigmentů aplikovaných do keramické glazury nebylo dosaženo požadovaného odstínu a lze tedy předpokládat, že přítomné fáze ovlivňují barevné a aplikační vlastnosti pigmentu.

Nakonec byly vzorky $\text{Bi}_1\text{Mg}_1\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravené keramickou metodou, srážením a suspenzním mísením surovin a kalcinované při $1000\text{ }^\circ\text{C}$ podrobeny termické analýze pomocí žárového mikroskopu. Na základě výsledků uvedených v předchozí kapitole plyne, že nejméně termicky stabilní vzorek byl připraven suspenzním mísením surovin, neboť u tablety vzorku došlo k tvarovým změnám, které vedly k jejímu úplnému roztavení. Naproti tomu vzorky připravené KM či srážením nezaznamenaly tvarové změny. Pigment připravený srážením lze označit za termicky nejstabilnější, jelikož jeho deformační bod byl při teplotě $1190\text{ }^\circ\text{C}$, kdežto u pigmentu připraveného keramickou metodou při teplotě $1080\text{ }^\circ\text{C}$.

Cílem této práce bylo prozkoumat a porovnat vliv rostoucího obsahu hořčíku, teploty výpalu a různých způsobů syntézy na barevné vlastnosti směsných oxidických pigmentů na bázi Bi-Mg-Ce a najít optimální podmínky přípravy k syntéze sytých a čistých žlutých barevných odstínů. Na základě dosažených výsledků je patrné, že tento typ pigmentů poskytuje zajímavé barevné odstíny zejména po aplikaci do organického pojiva. I přesto, že jsou tyto vzorky termicky stabilní, tak při aplikaci do keramické glazury byl získán spíše světle žlutý odstín, který nelze označit za zajímavý.

Výsledky získané v této práci potvrdily, že cíl diplomové práce byl splněn v případě pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému, neboť se podařilo připravit hygienicko-ekologicky bezproblémové anorganické pigmenty s vhodnou granulometrií, které mají potenciál rozšířit paletu barev o syté žluté a žlutě oranžové odstíny. Zároveň tento uvedený typ sloučenin neposkytuje v keramické glazuře žádaný žlutý odstín, což může být způsobeno přítomnými fázemi ve vzorcích, avšak tuto skutečnost nelze prokázat.

6 LITERATURA

1. Šulcová P., Dohnalová Ž.: *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*, Pardubice, Univerzita Pardubice, 2015.
2. Trojan M., Kalenda P., Šolc Z.: *Technologie anorganických pigmentů*, Pardubice, VŠCHT Pardubice, 1991.
3. Buxbaum G., Pfaff G.: *Industrial Inorganic Pigments*, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim, SRN, 2005, s. 119–120.
4. Swiler D. R.: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology – Pigments, Inorganic*, 4th ed., vol. 19, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, USA, 2005, s. 1–37.
5. Ptáčková R.: *Pigmenty na bázi Bi₂O₃*, Univerzita Pardubice, Pardubice, ČR, Diplomová práce, 2011.
6. Kaufmannová M.: *Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Zn-Ce*, Univerzita Pardubice, Pardubice, ČR, Diplomová práce, 2016.
7. Šolc Z., Trojan M.: *Speciální anorganické pigmenty I*, VŠCHT Pardubice, 1987.
8. Faulkner E. B., Schwartz R. J.: *High Performance Pigments*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, SRN, 2009.
9. Šulcová P.: *Barvítka s lanthanoidy*, Sborník příspěvků 10. ročníku konference o spec. anorg. pigmentech a práškových materiálech, Univerzita Pardubice, 2008, s. 32-37.
10. Classification and Chemical Description of the Complex Inorganic Color Pigments (DCMA), Dry Color Manufacturers Association, Fourth Edition, 2010.
11. Deepa M., Rao P. P., Radhakrishnan A. N., Sibi K. S., Koshy P.: *Pyrochlore type semiconducting ceramic oxides in Ca–Ce–Ti–M–O system (M= Nb or Ta)—Structure, microstructure and electrical properties*, Materials Research Bulletin, 44(7), 2009, s. 1481-1488.
12. Galati R.: *Synthesis, Structure and Properties of Heavy Metal Pyrochlore Oxides*, University of Southampton, 2010.
13. Chakoumakos B. C.: *Systematics of the pyrochlore structure type, ideal A₂B₂X₆Y*, Journal of Solid State Chemistry, 53(1), 1984, s. 120-129.
14. Suwardiyanto S., Onggo D., Ismunandar I.: *Synthesis and Characterization of Pyrochlore Oxides Bi₂MM'O₇ (M: Yb, Nd, Sm; M': Sb, Nb, Ta)*, Indonesian Journal of Physics, 16(2), 2016, s. 43-46.

15. Zhou Q., Blanchard P. E. R., Kennedy B. J., Ling C. D., Liu S., Avdeev M., Aitken J. B., Tadich A., Brand H. E. A.: *Diffraction and spectroscopic study of pyrochlores $Bi_{2-x}Fe_{1+x}SbO_7$* , Journal of Alloys and Compounds, 589, 2014, s. 425-430.
16. Ting J., Kennedy B. J., Withers R. L., Avdeev M.: *Synthesis and structural studies of lanthanide substituted bismuth–titanium pyrochlores*, Journal of Solid State Chemistry, 182(4), 2009, s. 836-840.
17. Nyman H., Andersson S., Hyde B. G., O'Keeffe M.: *The pyrochlore structure and its relatives*, Journal of Solid State Chemistry, 26(2), 1978, s. 123-131.
18. Lian J., Wang L., Chen J., Sun K., Ewing R. C., Farmer J. M., Boatner L. A.: *The order–disorder transition in ion-irradiated pyrochlore*, Acta Materialia, 51(5), 2003, s. 1493-1502.
19. Wuensch B. J., Eberman K. W.: *Order-disorder phenomena in $A_2B_2O_7$ pyrochlore oxides*, Minerals Metals and Materials Society, 52(7), 2000, s. 19-21.
20. Subramanian M. A., Aravamuda, G., Rao G. S.: *Oxide pyrochlores—a review*, Progress in Solid State Chemistry, 15(2), 1983, s. 55-143.
21. Radhakrishnan A. N., Rao P. P., Linsa K. M., Deepa M., Koshy, P.: *Influence of disorder-to-order transition on lattice thermal expansion and oxide ion conductivity in $(Ca_xGd_{1-x})_2(Zr_{1-x}M_x)_2O_7$ pyrochlore solid solutions*, Dalton Transactions, 40(15), 2011, s. 3839-3848.
22. Těšitelová K., Stránská L., Šulcová P.: *Syntéza a studium sloučenin na bázi $Bi_2Ce_2O_7$* , Sborník příspěvků 15. ročníku konference o spec. anorg. pigmentech a práškových materiálech, Univerzita Pardubice, 2013, s. 108-111.
23. Kennedy B. J.: *Structural trends in pyrochlore-type oxides*. Physica B: Condensed Matter, 241, 1997, s. 303-310.
24. Sleight A. W.: *New ternary oxides of mercury with the pyrochlore structure*, Inorganic Chemistry, 7(9), 1968, s. 1704-1708.
25. Shimakawa Y., Kubo Y., Manako T.: *Giant magnetoresistance in $Tl_2Mn_2O_7$ with the pyrochlore structure*, Nature, 379(6560), 1996, s. 53.
26. Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemie prvků (svazek 2)*, 1. vydání, Informatorium, Praha, 1993.
27. Heslop R. B., Jones K.: *Anorganická chemie*, Praha, SNTL, 1982.
28. Lopes F. W. B., de Souza C. P., de Morais A. M. V., Dallas J. P., Gavarri, J. R.: *Determination of $RE_2Ce_2O_7$ pyrochlore phases from monazite–allanite ores*, Hydrometallurgy, 97(3), 2009, s. 167-172.

29. Cao X., Vassen R., Fischer W., Tietz F., Jungen W., Stoever D.: *Lanthanum–Cerium Oxide as a Thermal Barrier-Coating Material for High-Temperature Applications*, *Advanced Materials*, 15(17), 2003, s. 1438-1442.
30. Zhou H., Yi D., Yu Z., Xiao L.: *Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings*, *Journal of Alloys and Compounds*, 438(1), 2007, s. 217-221.
31. Solomon S., Joseph J. T., Kumar H. P., Thomas J. K.: *Effect of ZnO doping on the microwave dielectric properties of LnTiNbO₆ (Ln= Sm or Dy) ceramics*, *Materials Letters*, 60(23), 2006, s. 2814-2818.
32. Besikiotis V., Knee C. S., Ahmed I., Haugsrud R., Norby T.: *Crystal structure, hydration and ionic conductivity of the inherently oxygen-deficient La₂Ce₂O₇*, *Solid State Ionics*, 228, 2012, s. 1-7.
33. Wuensch B. J., Eberman K. W., Heremans C., Ku E. M., Onnerud P., Yeo E. M., Jorgensen J. D.: *Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature*, *Solid State Ionics*, 129(1), 2000, s. 111-133.
34. Wilde P. J., Catlow C. R. A.: *Defects and diffusion in pyrochlore structured oxides*, *Solid State Ionics*, 112(3), 1998, s. 173-183.
35. Lau G. C., Muegge B. D., McQueen T. M., Duncan E. L., Cava R. J.: *Stuffed rare earth pyrochlore solid solutions*, *Journal of Solid State Chemistry*, 179(10), 2006, s. 3126-3135.
36. Kumar B. V., Velchuri R., Prasad G., Bansal C., Vithal M.: *Preparation, characterization, photocatalytic activity and conductivity of BiLnZr₂O₇ (Ln= La, Sm, Eu and Gd)*, *Materials Chemistry and Physics*, 136(2), 2012, s. 439-447.
37. Saha D., Madras G., Row T. N. G.: *Synthesis and structure of Bi₂Ce₂O₇: a new compound exhibiting high solar photocatalytic activity*, *Dalton Transactions*, 41(32), 2012, s. 9598-9600.
38. Furukawa S., Masui T., Imanaka N.: *Synthesis of new environment-friendly yellow pigments*, *Journal of alloys and compounds*, 418(1), 2006, s. 255-258.
39. Těšitelová K., Šulcová P.: *Synthesis and study of Bi₂Ce₂O₇ as inorganic pigment*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125(3), 2016, s. 1047-1052.
40. Šulcová P., Fukalová P., Válek L., Trojan M.: *Study of ceramic pigments based on Dy₂Sn_{2-x}V_xO₇*, *Scientific papers of the University of Pardubice, Series A, Faculty of Chemical Technology*, 14, 2008, s. 83-90.

41. Vishnu V. S., George G., Reddy M. L. P.: *Effect of molybdenum and praseodymium dopants on the optical properties of Sm₂Ce₂O₇*, Tuning of band gaps to realize various color hues. *Dyes and pigments*, 85(3), 2010, s. 117-123.
42. Zhao M., Han A., Ye M., Wu T.: *Preparation and characterization of Fe³⁺ doped Y₂Ce₂O₇ pigments with high near-infrared reflectance*, *Solar Energy*, 97, 2013, s. 350-355.
43. Šulcová P., Beneš L.: *Experimentální metody v anorganické technologii*, 2. vydání, Pardubice, Univerzita Pardubice, 2008.
44. *Malvern* [online]. [cit. 2017-04-07]. Dostupné z:
<http://www.malvern.com/en/support/product-support/mastersizer-range/mastersizer-2000/>
45. *AZO Materials* [online]. [cit. 2017-04-12]. Dostupné z:
<http://www.azom.com/equipment-details.aspx?EquipID=293>
46. Luxová J.: *Laboratorní návody pro předmět Laboratoř syntézy a charakterizace materiálů – Stanovení fyzikálních vlastností anorganických pigmentů*. Pardubice, Univerzita Pardubice, 2014.
47. *Labindia Instrumets* [online]. [cit. 2017-04-12]. Dostupné z:
http://www.labindia.com/labindia_instrument/Hesse-Instruments.html
48. Strnadlová L.: *Syntéza a studium oxidických sloučenin lanthanoidů*, Univerzita Pardubice, Disertační práce, 2015.
49. Bukovská L.: *Pyrochlorové pigmenty typu Ln₂Zr_{2-x}V_xO₇*, Univerzita Pardubice, Diplomová práce, 2009.

7 PŘÍLOHA – tabelární část

Tabulka 9: Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 800 °C

x	organický pojivový systém					keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0,00	79,39	12,86	62,38	63,69	78,35	86,48	-4,32	35,46	35,72	96,95
0,25	79,28	9,77	61,26	62,03	80,94	86,29	-3,78	36,61	36,80	95,89
0,50	78,75	9,90	58,83	59,66	80,45	86,46	-4,23	36,76	37,00	96,56
0,75	78,89	9,36	60,10	60,82	81,15	86,89	-4,30	35,51	35,77	96,90
1,00	79,13	8,84	60,95	61,59	81,75	86,93	-4,11	33,87	34,12	96,92
1,25	81,15	7,52	61,66	62,12	83,05	87,15	-4,47	30,86	31,18	98,24
1,50	82,41	4,51	55,30	55,48	85,34	88,24	-5,12	28,99	29,44	100,02
1,75	–	–	–	–	–	88,60	-4,38	25,41	25,78	99,78
2,00	–	–	–	–	–	88,71	-1,32	14,68	14,74	95,14

Tabulka 10: Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 850 °C

x	organický pojivový systém					keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0,00	82,26	6,74	61,30	61,67	83,73	85,98	-3,78	35,05	35,25	96,16
0,25	78,64	8,95	60,83	61,48	81,63	86,43	-3,83	33,81	34,03	96,46
0,50	76,51	11,54	60,35	61,44	79,17	86,38	-3,90	34,45	34,67	96,46
0,75	77,57	9,47	58,01	58,78	80,73	86,59	-4,23	34,83	35,09	96,92
1,00	79,21	8,32	58,83	59,42	81,95	86,46	-4,07	32,68	32,93	97,10
1,25	79,12	8,01	61,11	61,63	82,53	87,3	-5,01	32,29	32,68	98,82
1,50	–	–	–	–	–	88,35	-4,89	29,53	29,93	99,40
1,75	–	–	–	–	–	89,04	-4,37	24,82	25,20	99,99
2,00	–	–	–	–	–	89,26	-1,82	14,05	14,17	97,38

Tabulka 11: Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 900 °C

x	organický pojivový systém					keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0,00	80,49	5,47	53,18	53,46	84,13	85,72	-3,42	37,04	37,20	95,28
0,25	75,09	7,35	52,65	53,16	82,05	86,08	-3,76	35,67	35,87	96,02
0,50	75,61	6,62	50,82	51,25	82,58	85,74	-3,45	34,74	34,91	95,67
0,75	76,36	8,57	59,13	59,75	81,75	86,10	-3,69	34,51	34,71	96,10
1,00	77,62	6,79	55,45	55,86	83,02	86,98	-5,09	34,68	35,05	98,35
1,25	78,01	6,94	57,52	57,94	83,12	87,34	-4,75	33,55	33,88	98,06
1,50	–	–	–	–	–	88,53	-4,96	30,11	30,52	99,35
1,75	–	–	–	–	–	88,91	-4,91	28,13	28,56	99,90
2,00	–	–	–	–	–	88,63	-0,91	12,84	12,87	94,05

Tabulka 12: Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 950 °C

x	organický pojivový systém					keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0,00	79,93	7,35	63,23	63,66	83,37	85,19	-3,06	37,34	37,47	94,68
0,25	79,93	1,54	48,18	48,20	88,17	85,73	-3,69	36,72	36,90	95,74
0,50	73,94	4,86	48,90	49,14	84,32	85,94	-4,34	36,44	36,70	96,79
0,75	77,17	3,27	52,53	52,63	86,44	86,5	-4,66	35,73	36,03	97,43
1,00	75,56	3,60	48,02	48,15	85,71	86,82	-4,76	35,12	35,44	97,72
1,25	78,10	2,68	54,25	54,32	87,17	86,51	-4,38	34,98	35,25	97,14
1,50	77,04	3,18	52,09	52,19	86,51	86,97	-4,47	33,18	33,48	97,67
1,75	79,59	-0,06	41,50	41,50	90,08	88,05	-5,26	30,81	31,26	99,69
2,00	–	–	–	–	–	88,11	-1,03	14,13	14,17	94,17

Tabulka 13: Vliv rostoucího obsahu Mg na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C

	organický pojivový systém					keramická glazura				
x	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0,00	78,71	7,51	59,98	60,45	82,86	85,35	-3,29	37,45	37,59	95,02
0,25	71,71	10,62	57,99	58,95	79,62	85,17	-4,34	39,95	40,19	96,20
0,50	72,40	3,46	43,28	43,42	85,43	85,73	-4,24	38,38	38,61	96,30
0,75	72,81	2,43	45,68	45,74	86,95	85,79	-3,84	39,62	39,81	95,54
1,00	68,32	7,88	55,24	55,80	81,88	86,19	-4,79	36,90	37,21	97,40
1,25	70,24	6,19	53,63	53,99	83,42	86,52	-4,61	37,29	37,57	97,05
1,50	69,61	2,73	45,61	45,69	86,57	86,67	-5,15	36,53	36,89	98,02
1,75	73,61	0,79	38,44	38,45	88,82	87,74	-5,18	33,77	34,16	98,72
2,00	–	–	–	–	–	87,94	-1,07	14,89	14,93	94,11

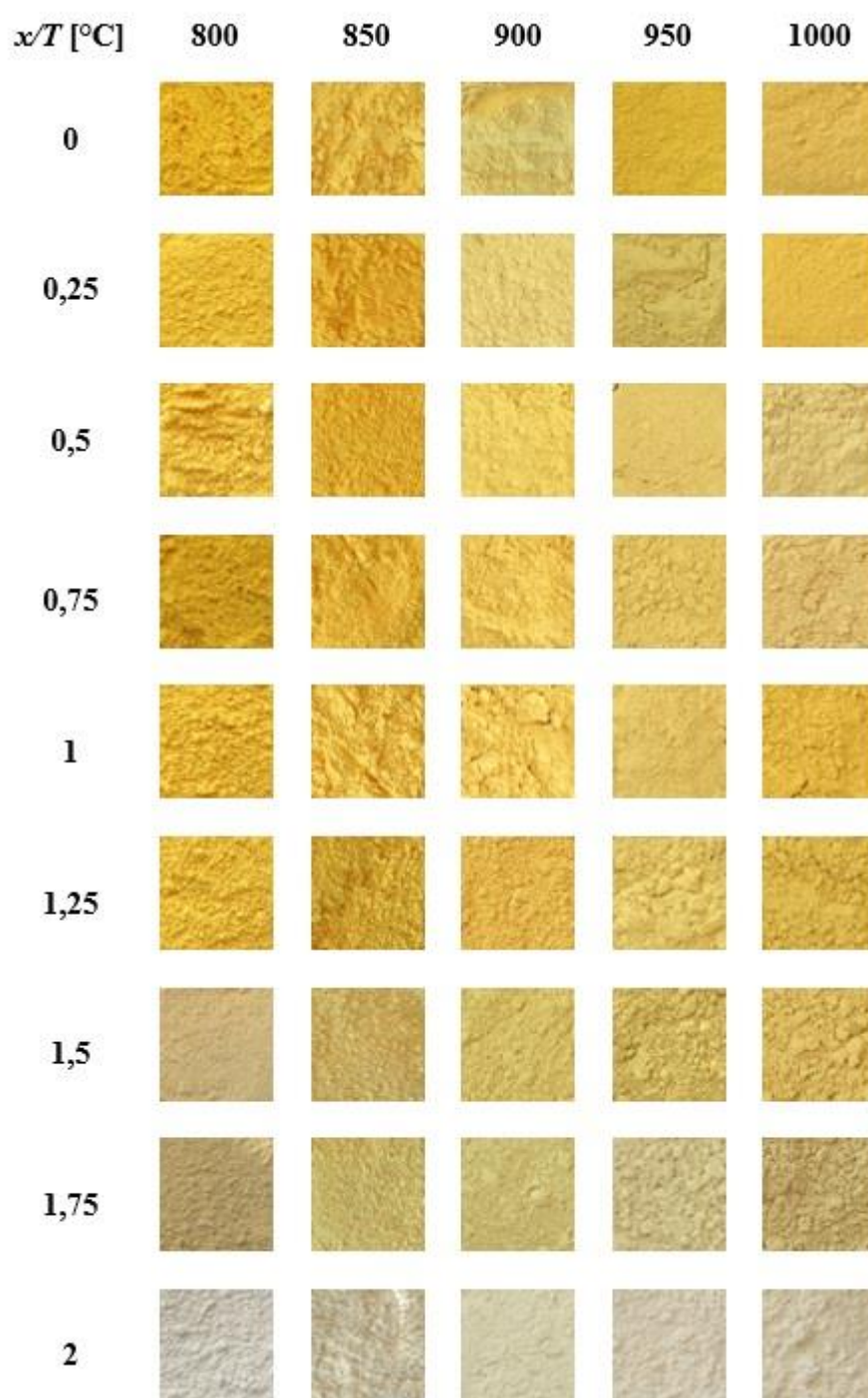
Tabulka 14: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_1Mg_1Ce_2O_7$ připravených srážením

	organický pojivový systém					keramická glazura				
T [°C]	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
800	62,95	6,69	32,03	32,72	78,20	90,03	-4,97	40,75	41,05	96,95
850	56,73	3,24	28,29	28,47	83,47	89,68	-3,46	44,92	45,05	94,40
900	54,08	2,68	27,97	28,10	84,53	87,04	-2,19	45,50	45,55	92,76
950	52,76	2,62	28,14	28,26	84,68	86,62	-1,96	48,57	48,61	92,31
1000	50,42	4,13	28,71	29,01	81,81	86,60	-1,93	50,00	50,04	92,21

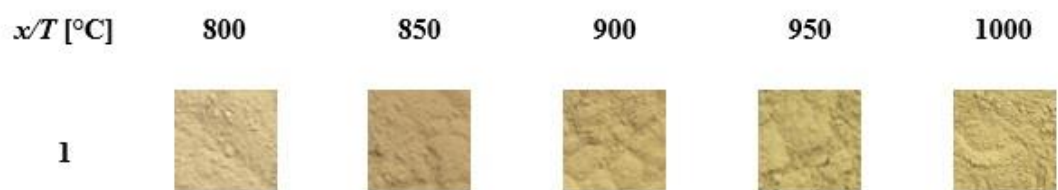
Tabulka 15: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_1Mg_1Ce_2O_7$ připravených suspenzním mísením surovin

	organický pojivový systém					keramická glazura				
T [°C]	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
800	74,47	3,69	28,76	29,00	82,69	89,83	-5,09	40,36	40,68	97,19
850	81,37	0,11	35,65	35,65	89,82	89,86	-5,32	43,94	44,26	96,90
900	79,94	0,51	39,15	39,15	89,25	89,44	-6,05	43,05	43,47	98,00
950	80,78	-0,64	40,49	40,50	90,91	88,84	-5,91	40,01	40,44	98,40
1000	87,11	-3,41	47,19	47,31	94,13	89,44	-5,62	43,69	44,05	97,33

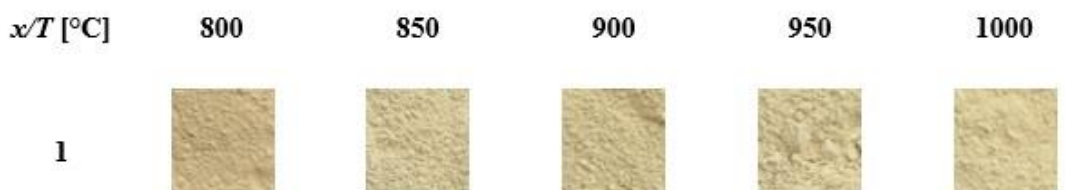
8 PŘÍLOHA – vzorník



Obrázek 29: Vliv rostoucího obsahu Mg a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ připravených klasickou keramickou metodou (KM)



Obrázek 30: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_1Mg_1Ce_2O_7$ připravených srážením (SRÁŽ)



Obrázek 31: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_1Mg_1Ce_2O_7$ připravených suspenzním mísením surovin (SMS)