

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2019

Bc. Patrik Vaško

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra anorganické technologie

Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Y-Ce

Bc. Patrik Vaško

Diplomová práce

2019

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Department of Inorganic Technology

Mixed oxide pigments based on Bi-Y-Ce

Bc. Patrik Vaško

Thesis

2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Patrik Vaško**
Osobní číslo: **C17551**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Anorganická technologie**
Název tématu: **Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Y-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 směsného oxidického typu sloučenin a ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly.

1. Ověřte a rozpracujte podmínky syntézy sloučenin typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0$. Pro přípravu vzorků použijte keramický způsob a jako výchozí suroviny Bi_2O_3 , CeO_2 a Y_2O_3 .
2. Prozkoumejte barevné možnosti těchto sloučenin v závislosti na obsahu bismutu a yttria a také teplotě výpalu.
3. Pro barevně nejzajímavější vzorek ověřte možnost jeho syntézy dalšími způsoby přípravy např. suspenzním mísením surovin nebo srážením.
4. Objektivně zhodnoťte kvalitu pigmentů a ověřte 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. Lenka Šimková**

Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce: **20. února 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 20. února 2019

Prohlašuji:

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

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012 Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 5. 2019

Patrik Vaško

Děkuji prof. Ing. Petře Šulcové, PhD. za cenné rady, připomínky a trpělivost při vypracování této diplomové práce. Rád bych také poděkoval Ing. Lence Šimkové za odborné vedení a rady při teoretické a experimentální části diplomové práce.

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



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

**MS
MT**
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

OBSAH

1	ÚVOD	13
2	TEORETICKÁ ČÁST	14
2.1	Anorganické pigmenty	14
2.1.1	Keramické pigmenty	15
2.2	Pyrochlorové sloučeniny	16
2.2.1	Struktura pyrochlorových sloučenin	17
2.2.2	Vlastnosti a využití pyrochlorových sloučenin.....	19
2.2.3	Pyrochlorové pigmenty	21
2.3	Barevné vlastnosti pigmentů.....	23
2.3.1	Příčiny barevnosti	24
2.3.2	Hodnocení barevnosti.....	25
2.4	Velikost částic práškových materiálů.....	26
2.5	Rentgenová difrakční analýza.....	28
2.6	Metody termické analýzy	29
2.6.1	Termogravimetrie (TG).....	30
2.6.2	Diferenční termická analýza (DTA).....	30
2.6.3	Žárová mikroskopie	30
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
3.1	Použité chemikálie a zařízení	32
3.1.1	Použité chemikálie	32
3.1.2	Použitá zařízení.....	32
3.2	Příprava pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$	33
3.2.1	Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ klasickou keramickou metodou	33
3.2.2	Syntéza pigmentu BiYCe_2O_7 suspenzním mísením surovin (SMS).....	34
3.2.3	Syntéza pigmentu BiYCe_2O_7 srážením	34

3.3	Kalcinace reakční směsí	35
3.4	Zpracování kalcinátu	35
3.5	Aplikace pigmentů	35
3.5.1	Aplikace pigmentů do organického pojivového systému.....	35
3.5.2	Aplikace pigmentů do keramické glazury	36
3.6	Měření barevnosti aplikovaných pigmentů	36
3.7	Měření velikosti částic připravených pigmentů	37
3.8	Rentgenová difrakční analýza připravených pigmentů.....	37
3.9	Termická analýza	37
4	DISKUZE.....	39
4.1	Termická analýza reakčních směsí typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou	39
4.2	Hodnocení vlastností pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou	43
4.2.1	Vliv složení na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ vypálených při teplotě 850 °C.....	43
4.2.2	Vliv složení na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ vypálených při teplotě 900 °C.....	46
4.2.3	Vliv složení na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ vypálených při teplotě 950 °C.....	49
4.2.4	Vliv složení na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ vypálených při teplotě 1000 °C.....	52
4.2.5	Vliv složení na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ vypálených při teplotě 1050 °C.....	55
4.3	Hodnocení vybraných vlastností pigmentu typu BiYCe_2O_7 připraveného keramickou metodou	58
4.4	Hodnocení vlastností pigmentu typu BiYCe_2O_7 připraveného metodou suspenzního mísení surovin	60
4.5	Hodnocení vlastností pigmentu typu BiYCe_2O_7 připraveného metodou srážení	66

5	ZÁVĚR.....	72
6	POUŽITÁ LITERATURA.....	74
7	PŘÍLOHA – TABULKY	79
8	PŘÍLOHA – VZORNÍKY	82
9	PŘÍLOHA – DIFRAKTOGRAMY.....	85

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

a*	barevná souřadnice (zelená – červená)
b*	barevná souřadnice (modrá – žlutá)
CIE	mezinárodní komise pro osvětlení (Commission International de l'Eclairage)
c _p	měrná tepelná kapacita [J/g·K]
CPMA	Color Pigments Manufactures Association
d _ε	velikost částic
d ₁₀ , d ₅₀ , d ₉₀	velikost částic, která obsahuje 10 %, 50 %, 90 % částic ve vzorku
D65	normalizované denní světlo
d _{hkl}	mezirovinná vzdálenost
DTA	diferenční termická analýza
DTG	derivační termogravimetrie
EU	Evropská unie
H°	míra barevného tónu v cylindrické soustavě [°]
L*	souřadnice jasu
Ln	lanthanoidy
n	řád difrakce
NIR	blízká infračervená oblast
R(λ)	odrazivost zakalené a zabarvené vrstvy (remise)
RE	prvky vzácných zemin (rare earth)
REACH	registrace, evaluace, autorizace a omezování chemických látek
S	sytost barvy
SMS	suspenzní mísení surovin
S(λ)	spektrální složení dopadajícího světla
TBC	tepelné bariérové povlaky
TG	termogravimetrie
YSZ	yttrium stabilized zirkonia

X, Y, Z	trichromatické složky
α	koeficient tepelné vodivosti [W/m·K]
$\beta(\lambda)$	spektrální součinitel odrazu
Δ	diference
ΔE_{CIE^*}	celková barevná diference
Δh	relativní změna výšky připravené tablety
Θ	difrakční úhel
λ	vlnová délka [nm]
ρ	hustota [g/cm ³]
$\varphi(\lambda)$	spektrální složení odraženého světla

ANOTACE

Předkládaná diplomová práce se zabývá možnostmi syntézy směsných oxidických pigmentů na bázi Bi-Y-Ce obecného vzorce $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75; 2,0$. Pro přípravu vzorků byl použit keramický způsob. Cílem bylo prozkoumat barevné možnosti těchto sloučenin v závislosti na obsahu bismutu a yttria a také teplotě výpalu. Barevně a fázově nejzajímavější vzorek $x = 1$ byl poté připraven metodou suspenzního mísení surovin a metodou srážení.

Všechny připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému a do transparentní keramické glazury G 07016 a ověřeny aplikační vlastnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování těchto systémů. Objektivně byly zhodnoceny barevné vlastnosti pigmentů pomocí barevných souřadnic L^* , a^* , b^* . Všechny pigmenty byly podrobeny rentgenové difrakční analýze. U vybraných pigmentů byla proměřena termická stabilita.

Klíčová slova

anorganické pigmenty, pyrochlorové pigmenty, barevné vlastnosti pigmentů

TITLE

Mixed oxide pigments based on Bi-Y-Ce

ANNOTATION

The thesis deals with the possibilities of the synthesis in mixed oxide pigments based on $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ where $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75; 2,0$. The ceramic approach was chosen for the preparation. The aim was to explore the colorful possibilities of these compounds depending on the content of bismuth and yttrium and temperature of firing. The most interesting sample in terms of colour and phase $x = 1$ was consequently prepared via the methods of suspense mixing of raw materials and the method of precipitation.

All the prepared pigments were applied into organic bonding system and transparent ceramic glaze G 07016 and the application properties were verified in the sense of their usage to colour these systems. The colour properties of the pigments were objectively assessed using color coordinates L^* , a^* , b^* . All the pigments were supervised via an X-ray diffraction analysis. The chosen pigments were measured in terms of their thermic stability.

Keywords

inorganic pigments, pyrochlore pigments, color properties of pigments

1 ÚVOD

Během minulých let a také v současnosti anorganické pigmenty vytvářejí barevnější svět. Díky vysoké chemické a termické stabilitě jsou anorganické pigmenty široce používány v různých aplikacích, jako keramika, barvy, inkousty, smalty. Nicméně mnoho anorganických pigmentů s brilantní barvou a dobrou funkčností obsahují těžké kovy, jako Pb, Hg, Cd, Sb, As, Co, Cr⁶⁺ a Ni, které výrazně ovlivňují životní prostředí a lidské zdraví. Výsledkem je, že takové pigmenty se v mnoha zemích stále více a přísněji kontrolují, anebo jsou zakázány vládními právními předpisy.¹

Mezi tyto nevyhovující pigmenty patří chromové žlutě, oranže, červeně, kademnaté žlutě a červeně, které své uplatnění nacházely především při vybarvování plastů či nátěrových hmot. Do historicky prvních vyráběných pigmentů tohoto typu lze zařadit olovnatou bělobu ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), suřík (Pb_3O_4), Neapolskou žluť ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), chromovou žluť (PbCrO_4). Výroba těchto pigmentů se datuje od 18. a 19. století. O něco později se začaly vyrábět kobaltové zeleně ($\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$). Do 20. století se řadí výroba např. kadmiové červeně.²

V posledních desetiletích se věnuje značná pozornost výzkumu anorganických pigmentů, kdy se začaly objevovat takové pigmenty, jejichž podstatou jsou sloučeniny, které byly v dřívější době cenově nepřijatelné. Řadí se sem především sloučeniny s obsahem prvků vzácných zemin. Stále častěji se tak objevují sloučeniny, které ještě před dvaceti lety byly označovány jako neperspektivní a ekonomicky neakceptovatelné, ovšem hygienicko-ekologický tlak zužující stávající sortiment pigmentů dokázal nasměrovat výzkum pigmentů ke sloučeninám se zajímavým složením, ve kterém se stále častěji objevují právě prvky vzácných zemin. Stále aktuální je snaha připravit vysokoteplotní pigment s červeným anebo žlutým odstínem.² Díky této skutečnosti společnost Rhodia zahájila výzkum a následně výrobu nové skupiny pigmentů, která je založena na sulfidech ceru. Sulfid ceritý Ce_2S_3 jako pigment vykazuje dobrou tepelnou stabilitu, světlostálost a neprůhlednost, a právě proto by mohly tyto nové pigmenty nahradit skupinu pigmentů obsahující těžké kovy.³

Tato diplomová práce je zaměřena na syntézu směsných oxidických pigmentů pyrochlorového typu, konkrétně $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kdy jako výchozí látky byly použity sloučeniny na bázi lanthanoidů (Ce, Y) a bismutu. Lanthanoidy byly vybrány hlavně díky svým vlastnostem a tomu, že nejsou toxické vůči lidskému organismu a jsou ekologicky nezávadné, což je v dnešní době jedna z nejdůležitějších vlastností i s ohledem na vyšší cenu výchozích surovin.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Anorganické pigmenty

Pigmenty jsou barevné práškové materiály, které mají po aplikaci do vhodného prostředí krycí, vybarvovací nebo jiné speciální schopnosti. Toto prostředí se označuje jako pojivo a mezi pojiva lze zařadit laky, plasty, nátěrové, stavební a keramické hmoty, glazury, smalty a mnoho dalšího. Pigmenty jsou v pojivech jemně dispergovány a vytváří s nimi heterogenní směs, která se nanáší na vhodný podkladový materiál (kov, keramika, dřevo). Vzniklá vrstva má za úkol chránit povrch materiálu, zlepšit jeho vlastnosti a esteticky ho upravit.²

Přírodní anorganické pigmenty jsou známy již od pravěku. Přírodní oker byl používán už v době ledové před více než 60000 lety jako barvicí materiál. Okolo roku 2000 př. n. l. byla tato okrová barva použita k výrobě červených, fialových a černých pigmentů pro keramiku.⁴ Žluté pigmenty na bázi olova, cínu a antimonu se v minulosti hojně využívaly jako barvy v uměleckých dílech, a to zejména v období mezi 14. a 18. stoletím. Byla odhalena přítomnost více než jednoho typu žlutého pigmentu v malbách, jako např. PbSnO_3 , $\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6,5}$ nebo Neapolská žlut⁵ ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$).⁵

Anorganické pigmenty se dělí do různých kategorií. V minulosti to bylo na přírodní a syntetické, ale dnes to je podle vlastností na základní a speciální. Základní pigmenty jsou rozděleny do tří skupin, a to bílé (např. titanová běloba, zinková běloba), černé (např. saze) a barevné (např. železité pigmenty, chromová žlut⁶). Hlavní pigmentová funkce základních pigmentů spočívá v krycím a vybarvovacím účinku. Mezi speciální pigmenty se řadí takové, které mají navíc různé speciální vlastnosti. Tyto pigmenty se dělí na keramické, antikorozní (např. fosforečnan zinečnatý), lesklé (např. hliníkové bronze), perleťové (např. slídy s vrstvou TiO_2), luminiscenční (CaWO_4) a magnetické (Fe_3O_4).²

Některé vyráběné anorganické pigmenty obsahují těžké kovy, jako je kadmium, olovo, antimon a chrom. Barvy jako červená, růžová a oranžová obsahují kombinaci těchto prvků, např. Cr-Sn-Ca-Si, Pb-Sb-Sn-Fe a Mn-A.⁶ Nejpoužívanější žluté pigmenty pro průmyslové a komerční účely byly po dlouhou dobu $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, PbCrO_4 , PbMoO_4 a CdS.⁷ Roční produkce pigmentů založených na kadmiu v současné době činí od 10 do 100 tun.⁸ Většina kovových iontů je netoxická vzhledem k jejich velmi nízké rozpustnosti v rozpouštědlech, ale výše zmíněné pigmenty obsahující těžké kovy (Pb, Cd, Mo a Cr^{6+}), které jsou škodlivé, takže je jejich použití do značné míry omezeno z důvodu ochrany životního prostředí a zdraví.⁷ Aby se zabránilo používání těchto těžkých kovů byla přijata a stanovena řada pravidel a předpisů na

celém světě. Podle nařízení o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek (REACH) jsou výrobci a dovozci v EU povinni registrovat všechny chemikálie o hmotnosti více než 1 tunu v členských státech EU. Předpisy o těžkých kovech jsou stále přísnější. Z toho vyplývá, že ekologický dopad syntetizovaných anorganických sloučenin je jedno z nejdiskutovanějších témat v současném oboru práškových materiálů.^{6,7,9}

V posledních letech byly navrženy mnohé žluté anorganické pigmenty šetrné k životnímu prostředí. Mezi ně patří v keramickém průmyslu oblíbená praseodymová žluť (ZrSiO_4 dopován Pr), známá jako jeden z ekologicky nezávadných žlutých pigmentů. BiVO_4 je dalším atraktivním žlutým pigmentem vzhledem k jeho dobrým barevným vlastnostem. Jako další žluté pigmenty šetrné k životnímu prostředí se řadí Y_4MoO_9 dopovaný Zr^1 , pevný roztok perovskitu $\text{Ca}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{TaO}_{1,95}\text{N}_{1,05}^{10}$, $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{TiO}_3^{11}$, $\text{Bi}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}^{12}$, Sr_2MO_4 ($\text{M} = \text{Sn}$ a Zr)¹³ dopovaný Tb^{4+} a mnoho dalších. Bohužel barevnost většiny těchto pigmentů není uspokojivá ve srovnání s pigmenty obsahujícími těžké kovy, a právě nové sloučeniny obsahující hlavně prvky vzácných zemin dokáží tvořit pigmenty s dobrými barevnými vlastnostmi.¹⁴

2.1.1 Keramické pigmenty

Keramické pigmenty se často označují jako tzv. barvítka. Jejich hlavním úkolem je vybarvovat nebo krýt prostředí, do kterého jsou použity, dispergovány. Tyto pigmenty mají nesmírně důležitou vlastnost, a to vysokou termickou a chemickou stabilitu. Ta dovoluje jejich aplikaci za vysokých teplot do roztavených, respektive alespoň částečně roztavených skelných systémů, jako jsou glazury nebo smalty.¹⁵ Barvítka jsou nerozpustné ve vodném prostředí, v organických rozpouštědlech a také v organických pojivových systémech.¹⁶

Jsou to výrobky v podobě jemných prášků, s převažující střední velikostí částic v intervalu 5 až 15 μm , jestliže jsou používány pro vybarvování keramických glazur. Pokud se upraví jejich zrnitost mletím tak, aby střední velikost částic byla menší než 2 μm , tak mohou být tyto pigmenty využity pro vybarvování organických pojiv. Mezi nejpoužívanější keramické pigmenty pro aplikace do plastů či nátěrových hmot se řadí zejména spinelové pigmenty. Velmi často se také používají rutilové pigmenty. V posledních letech se také začaly objevovat pigmenty s obsahem prvků vzácných zemin.¹⁶

Termická a chemická stabilita, barevnost i další pigmentové vlastnosti závisejí na krystalové struktuře jednotlivých pigmentů. Podle těchto struktur jsou pigmenty odvozeny od nějakého minerálu a dělí se do jednotlivých skupin.¹⁵ Existuje řada klasifikačních systémů pro

keramické pigmenty. Jedním z nejrozšířenějších je systém celosvětové organizace CPMA (Color Pigments Manufacturers Association), který klasifikuje keramické barevné pigmenty do 14 kategorií dle jejich struktury. Tento systém také přiřazuje pigmentům označení pomocí kombinace tří čísel. První číslo stanovuje třídu podle struktury pigmentu (tzn. kterému minerálu struktura odpovídá), druhé dvojčíslí je pořadové číslo pigmentu a třetí určuje barevný odstín. Například Neapolská žluť je dle tohoto systému charakterizována číselným označením 10-14-4, kde číslo 10 představuje pyrochlorovou strukturu, 14 pak pořadové číslo a číslo 4 odpovídá žlutému barevnému odstínu. Tento systém také charakterizuje oblast použití z hlediska možných teplot jejich aplikací. Oblast použití Neapolské žluti spadá do kategorie A, která se vyznačuje nejvyšší termickou stabilitou (1000 – 1400 °C) a proto je vhodná pro aplikace do glazur, smaltů a keramických hmot.¹⁷

Vlastní keramické pigmenty se připravují uměle, výpalem vhodných výchozích směsí různého složení při různých teplotách. Tak se připravují sloučeniny v práškové mikrokrystalické podobě odpovídající svou krystalovou strukturou zmíněným minerálům. Tyto sloučeniny se připravují tak, aby byly barevné, tzn. aby obsahovaly buď vhodné příměsi jako poruchy v krystalové mřížce nebo aby jejich některá složka byla přímo nahrazena jinou. Krystalová struktura pak většinou bývá částečně deformována, ale stále odpovídá příslušnému minerálu. Může dojít také k zabarvení produktu v důsledku vnesení barevných částic jiných sloučenin jako heterogenních příměsí. Podle typu základní krystalové mřížky se dělí keramické pigmenty na spinelové, zirkonové, rutilové, granátové a další typy, jako např. perovskitové, korundové, pyrochlorové aj.¹⁵

2.2 Pyrochlorové sloučeniny

Pyrochlorové sloučeniny jsou odvozeny od minerálu pyrochlor, jehož chemický vzorec je $(\text{NaCa})(\text{NbTa})\text{O}_6\text{F}/(\text{OH})$. Název pyrochlor pochází z řeckého slova pyros, což znamená oheň a chloros – zelená, jakmile se totiž zapálí, tak svítí zeleně. Obecný vzorec pyrochloru je $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, krystalizující v kubické plošně centrované prostorové skupině $\text{Fd}3\text{m}$ s osmi molekulami na jednotku buňky.¹⁸ Pyrochlor také označuje velkou skupinu 22 krystalograficky podobných minerálů, které jsou chemicky velmi rozdílné.¹⁹

Pyrochlorová skupina obsahuje řadu kubických oxidů obsahujících podstatné množství niobu, tantalu nebo titanu. Pyrochlor byl popsán Wöhlerem v roce 1826, microlite Shepardem

v roce 1835 a „hatchetolite“ od Smitha v 1877. Microlite a „Hatchetolite“ je minerál patřící do skupiny pyrochloru. Další minerály, které spadají do této skupiny, byly objeveny v 20. století.²⁰

Pyrochlorové sloučeniny obecného vzorce $A_2B_2O_7$ jsou předmětem rozsáhlého výzkumu zejména díky jejich širokému spektru fyzikálních, chemických a magnetických vlastností, které závisí především na iontech, které jsou zastoupeny na pozicích A a B.²¹ Mají širokou škálu syntetických kompozic a mnoho důležitých technologických aplikací, jako například v oblasti palivových článků z pevných oxidů²² a jaderného odpadu.²³

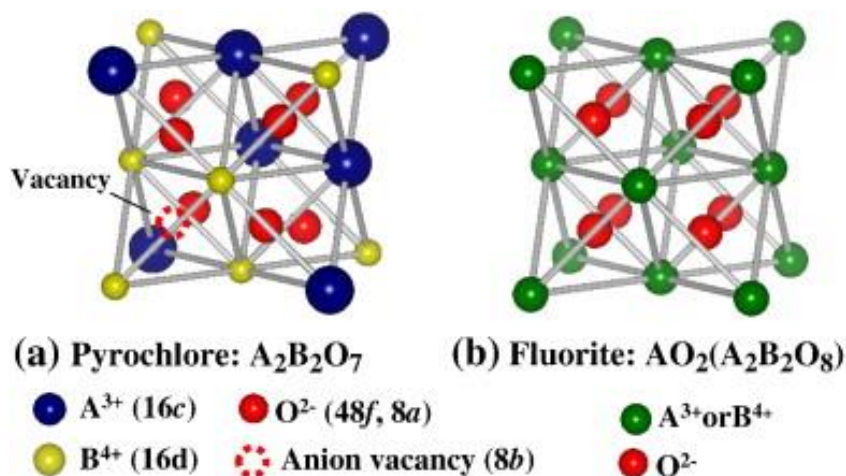
2.2.1 Struktura pyrochlorových sloučenin

Pro popis pyrochlorové struktury existuje řada nejrůznějších principů. Ideální pyrochlorová struktura²⁴ může být zapsaná ve tvaru $A_2B_2O_6O'$ se čtyřmi krystalograficky neekvivalentními druhy atomů A, B, O a O', je uspořádána do vzájemně propojených AO_8 a BO_6 polyedrů. Skupinu A zastupují kationty, které mají větší iontový poloměr (cca 0,1 nm), kam spadají kationty alkalických kovů, kovů alkalických a vzácných zemin či přechodné kovy jako například Ca, Y, Pb, Bi a další. Skupinu B zastupují kationty přechodných kovů (Ti, Sn, Fe, Ta atd.), které jsou charakteristické menším iontovým poloměrem (cca 0,06 nm). Pokud je zvolen počátek struktury na místě B, tak lze u pyrochlorové struktury popsat pozice jednotlivých atomů v ideální kubické prostorové skupině následně: 16d (A), 16c (B), 48f (O) a 8b (O'). Atomy a jejich pozice jsou přehledně vyzobrazeny na obr. 1. Souřadnice atomových parametrů pro kubickou pyrochlorovou buňku jsou uvedeny v tabulce 1. Stabilita pyrochlorové struktury závisí na poměru poloměru kationtů A a B čili r_A/r_B . Soustava za normálního tlaku je stabilní při poměru $r_A/r_B = 1,46$ až $1,78$. Pokud jsou hodnoty poměru r_A/r_B menší než $1,46$, vede to obvykle k neuspořádanosti kationtů a aniontů v krystalové mřížce, které tak vytvářejí poruchy fluoritové fáze. Poruchy mohou být vyvolány změnou složení, zvyšujícím se tlakem, teplotou a vysokoenergetickým zářením. Jestliže poměr r_A/r_B naopak přesáhne hodnotu $1,78$, tak uspořádaná struktura pyrochloru již není stabilní a dochází k vytvoření monoklinické struktury.^{18,19,25,26,27}

Tabulka 1: Souřadnice atomových parametrů pro kubickou pyrochlorovou buňku v prostorové skupině $Fd3m$ ¹⁷

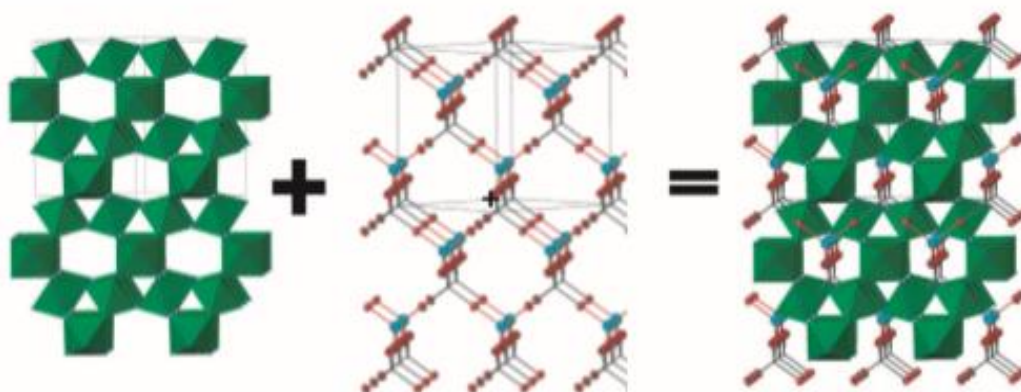
Atom	Pozice	Souřadnice
A	16d	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
B	16c	0, 0, 0
O	48f	$x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$
O'	8b	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$

Pyrochlorová struktura může být také popsána pomocí ideální defektní struktury fluoritového typu. Na obr. 1 je zobrazena fluoritová struktura, kterou má například sloučenina CaF_2 , kde kationty A jsou krychlově plošně centrované a tvoří čtyřstěn okolo každého atomu F^- . Tato defektní fluoritová struktura se od pyrochlorové odlišuje 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 to kyslíkový parametr x ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{X}'$). Všechny ostatní atomy jsou umístěny na speciálních pozicích, které jsou dány krychlovou prostorovou skupinou $Fd3m$. Hlavní meziatomové vzdálenosti jsou tedy určeny jako funkce x a mřížkové konstanty. Hodnota x je ovlivněna velikostí kationtu A a zvyšuje se s velikostí iontů v důsledku uvolnění atomů kyslíku směrem k prázdné pozici $8a$. Tento popis pyrochlorové struktury se omezuje pouze na sloučeniny s hodnotou x blízkou 0,375, což je hodnota pro ideální strukturu fluoritu.^{18,25,26,28}



Obrázek 1: Část krystalové mřížky pyrochloru (a) a fluoritu (b)¹⁷

Velice známý popis pyrochlorové struktury je založený na představě vzájemně se prostupující sítě oktaedrů BO_6 a řetězců A_2O' tak, jak je znázorněno na obr. 2. V jednotkách A_2O' je kation A v lineární koordinaci, zatímco anion O' zaujímá střed A_4 čtyřstěnu. Tento způsob pohledu na strukturu pyrochloru zdůrazňuje nezávislost těchto dvou sítí. Nehybná jednotka BO_6 je strukturně stabilní, zatímco kationty A vyhovují požadavkům na rovnováhu náboje. Vzdálenost vazeb $A-O$ je podstatně delší než vazby $A-O$ a síť A_2O' pouze slabě interaguje se systémem B_2O_6 , proto kationtová a aniontová místa nacházející se v této síti nemají výrazný vliv na stabilitu mřížky.¹⁸



Obrázek 2: Vzájemně se prostupující síť oktaedrů BO_6 (vlevo) a řetězců A_2O' (uprostřed) poskytující pyrochlorovou strukturu $A_2B_2O_6O'$ (vpravo), kde červené anionty O' , modré kationty A a zelené oktaedry BO_6 ²⁹

2.2.2 Vlastnosti a využití pyrochlorových sloučenin

Materiály, které obsahují různé kombinace kationtů A a B , mají mnoho zajímavých fyzikálně-chemických vlastností, a proto je lze aplikovat jako iontové vodiče, magnetické látky, heterogenní katalyzátory, lapače radioaktivních odpadů, vysoce tepelně odolné potahové materiály, materiály plynových turbín a dieselových motorů a mnoho dalšího. V literatuře se nachází mnoho kombinací sloučenin iontového náboje (A^{3+} , B^{4+}), (A^{2+} , B^{5+}), ($A^+A'^{2+}$, B^{4+}), (A^+ , B^{6+}), (A^+ , $B^{5+}B'^{6+}$), ale také mnoho dalších kombinací, které mohou vést ke složitější stechiometrii.¹⁸

Díky svým jedinečným strukturním vlastnostem vykazují oxidy pyrochloru vysokou chemickou stabilitu, katalytickou aktivitu, vysokou teplotu tavení, relativně nízkou tepelnou vodivost a vynikající iontovou vodivost. Za typickou pyrochlorovou sloučeninu je považována

sloučenina $Y_2Ti_2O_7$, která získala svou pozornost jako možný kandidát pro použití jako alternativního materiálu k vodivosti kyslíkových iontů k imobilizaci pevného jaderného odpadu. Může se též využívat v oblasti keramických pigmentů, zásobníku vodíku a fotokatalyzátorů pro štěpení vody u výroby vodíku.³⁰ Obecně titaničitany vzácných zemin ($RE_2Ti_2O_7$) vzbuzují velký zájem díky jejich průlomovým aplikacím v řadě oblastí, které byly popsány výše a také v mnoha dalších jako snímače nebo sondy³¹, elektrolyty a jako anody v palivových člancích na bázi pevných oxidů.³² Kompozity $RE_2Ti_2O_7$ se používají jako fotokatalyzátory pro degradaci organických barviv používaných v textilích.³³

Pyrochlorové sloučeniny obsahující Bi^{3+} mají velký potenciál pro použití v oblasti nízkoteplotních vysokofrekvenčních zařízeních v důsledku jejich nízké teploty slinování ($<950\text{ }^\circ\text{C}$), vysoce kvalitativního ukazatele (dielektrické ztráty) a regulovatelného teplotního koeficientu kapacity. Mohou být též použity ke zlepšení elektrických vlastností $Bi_4Ti_3O_7$, piezoelektrických vlastností feroelektrických vrstev a jako materiály pro pokročilé tranzistory typu kov-oxid-polovodič.³⁴

V leteckých a pozemních průmyslových turbínách, za účelem chránit podkladové kovové součásti před oxidačními a korozními účinky, se stále častěji používají tepelně bariérové povlaky (TBC). Jako nejmodernější keramický materiál se běžně používá 8 mol. % yttria stabilizovaného oxidu zirkoničitého (YSZ). YSZ má omezenou provozní teplotu, a to pouze do $1200\text{ }^\circ\text{C}$, protože nad touto teplotou dochází k jeho fázové přeměně a důsledkem toho dochází k objemovým změnám, což může mít za následek prasknutí a delaminaci povlaku. Je tedy potřeba najít takové materiály, které mohou být použity při teplotách nad $1200\text{ }^\circ\text{C}$ bez ztráty svých vlastností, aby se zvýšila účinnost. Jedná se především o zirkoničitany vzácných zemin $Re_2Zr_2O_7$ ($Re = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb$), které mohou být slibnou náhradou za YSZ jako pokročilé TBC.³⁵ Jako nový materiál pro TBC je zkoumán $La_2Ce_2O_7$ vzhledem k tomu, že je fázově stabilní až do teploty 1673 K . Má také nižší tepelnou vodivost a větší koeficient roztažnosti než YSZ. Studie ukázala, že je vhodné kombinovat $La_2Ce_2O_7$ s YSZ, jako tepelně bariérové povlaky hlavně díky vyšší životnosti povlaku a lepší odolnosti vůči korozi. Nejúčinnější kombinací je $La_2Ce_2O_7/50\text{ obj. } \% \text{ YSZ}$.³⁶

$La_2Ce_2O_7$ má využití také jako iontový vodič a je součástí elektrod v protonových palivových člancích. $La_2Ce_2O_7$ má defektní fluoritovou strukturu a jeho iontová vodivost je primárně dána přítomností volných kyslíkových míst vytvořených v důsledku

kompenzace náboje, protože původní ceričitý kation Ce^{4+} byl nahrazen lanthanitým kationtem La^{3+} . Dále lze tento pyrochlor používat pro membrány propouštějící vodík.^{37,38}

S rozvojem nových a moderních reaktorů se problematika bezpečného odstraňování jaderného odpadu stala více aktuální a bylo velmi důležité vyvinout novější techniky a inertní keramické matrice pro imobilizaci jaderného odpadu, a to zejména plutonia. Pyrochlorová mřížka obsahující Zr jako jeden z kationtů s ideálním složením $A_2Zr_2O_7$ (A^{3+} nebo A^{4+}) je považována za slibnou hostitelskou matici pro fixaci jaderných odpadů, protože může zachovat značné množství aktinidů a lanthanoidů ve své struktuře. Konkrétně sloučeniny zirkoničitanu lanthanitého ($La_2Zr_2O_7$) jsou jedny z nejdůležitějších látek pro simulace rozpustnosti transuranových prvků s dobrou chemickou stálostí ve vodě. Přidání čtyřmocného céru do $La_2Zr_2O_7$ zvyšuje stabilitu odpadní formy $La_2Zr_2O_7$ v radiační atmosféře, a to v důsledku snížení střední hodnoty poloměru kationtu na místě A.³⁹

Pyrochlorové sloučeniny mají zajímavé použití v elektronice a optoelektronice, kdy v posledních letech byla pozornost soustředěna na pyrochlorovou keramiku $Nd_2Sn_2O_7$. Byla naznačena možnost použití těchto materiálů jako nanovláken. Tento materiál má také vysokou termickou stabilitu, tzn. že by mohl být využíván pro katalytické aplikace. Vlastnosti $Nd_2Sn_2O_7$ lze pozměnit pomocí dopace kovů Mn a Zr, z čehož vyplývá, že by tento materiál mohl být efektivnější v technologických aplikacích. Například při dopování manganem (Mn) by docházelo ke zlepšení oxidační aktivity a redoxních vlastností tohoto pyrochloru jako katalyzátoru. Jiná studie ukazuje, že začleněním zirkonia (Zr) do pyrochloru $Nd_2Sn_2O_7$ dochází ke změně proudového vodivého mechanismu. $Nd_2Sn_2O_7$ dopovaný zirkoniem vykazoval vlastnosti iontové vodivosti nad 525 K. V dalších studiích byl $Nd_2Sn_2O_7$ dopován prvky Gd a Tb a byly sledovány strukturní, optické a elektrické změny vlastností. Bylo zjištěno zlepšení těchto vlastností, kdy dochází ke zvýšení parametru mřížky, což vede ke snížení velikosti krystalitu a hustoty defektu v pyrochloru. Oba kovy také snižují šířku energetického pásu, a to vede ke zlepšení elektrické vodivosti materiálu. Výsledkem bylo zjištění, že p-typ $Nd_2Sn_2O_7$ lze získat dopováním Gd a n-typ dopováním Tb.⁴⁰

2.2.3 Pyrochlorové pigmenty

Za jeden z nejznámějších pyrochlorových pigmentů je označována Neapolská žlut', která byla známá už v kulturách Mezopotámie, Babylonu a Asýrie ve 14. století.⁴¹ Jedná se o pyroantimoničnan olova ($Pb_2Sb_2O_7$) s velmi proměnlivým stechiometrickým složením svých

základních složek. Svým složením je velmi blízká minerálu bindhemit ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH})$). Neapolská žlut' se v dřívějších dobách připravovala zahříváním dávivého vinného kamene se suříkem a ledkem nebo kuchyňskou solí, později pražením směsi oxidu olova a antimonu. Odstín tohoto pigmentu se pohybuje ve škále barev od sírově žluté až po oranžově žlutou, kdy záleží na váhovém poměru olova a antimonu a teplotních podmínkách přípravy. Nevýhodou tohoto pigmentu je obsah olova, který je nežádoucí kvůli své toxicitě.⁴²

Pro ekologické účely byla nutnost nalézt náhradu žlutých toxických pigmentů s obsahem těžkých kovů (Pb) za netoxické žluté pigmenty, kdy byl syntetizován nový keramický pigment pyrochlorového typu $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ s částečnou substitucí kationtů pomocí V^{5+} a Ca^{2+} . Hranice pro tvorbu pevného roztoku $\text{Ca}_x\text{Y}_{2-x}\text{V}_x\text{Sn}_{2-x}\text{O}_7$ byla stanovena na $x = 0,16$. V keramické glazuře byl pigment stabilní až po opětovném vypálení (CIEL*a*b* = 75/5/35,5 hm.%).⁴³ V současné době je také výzkum zaměřen na objevování červených pigmentů pro vysokoteplotní keramické aplikace. Z tohoto pohledu byly nedávno učiněny pokusy o získání červených odstínů dopováním $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ a $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ čtyřmocným chromem.⁴⁴

Pigmenty obecného vzorce $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ s obsahem lanthanoidů byly navrženy jako další alternativní pigmenty vůči toxickým anorganickým pigmentům. Výzkumy odhalily, že dopováním molybdenu (Mo) do mřížky ceru došlo ke změně barevného odstínu od krémové barvy po žlutou. Valenční pás se snížil z 2,76 na 2,52 eV v důsledku nábojového přechodu mezi O_{2p} - Mo_{4d} . Na druhé straně substituce ceru (Ce) za praseodym (Pr) způsobila změnu barvy z krémové přes cihlově červenou až po tmavě hnědou. Měření barevnosti také odhalilo změnu poloh absorpčních hran, kde zabudování chromoforu Pr^{4+} do hostitelské mřížky posunulo tuto hranu k vyšším vlnovým délkám (z 450 nm do 695 nm). Při použití chromoforu Mo^{6+} nenastala tak výrazná změna (450 nm → 490 nm), ale je evidentní, že zabudování vhodného chromoforu ovlivňuje výslednou barvu pigmentu.⁴⁵

Komplexní anorganické pigmenty na bázi směsných oxidů kovů, jako je kadmiová žlut' nebo chromová zeleň se používají hlavně v oblasti viditelného světla, avšak odrážejí také část NIR dopadajícího záření, což ukazuje jejich další potenciální aplikace. Například jako střešní materiály, které mají vysokou odrazivost sluneční energie, a proto se na ně upíná velká pozornost z důvodu stoupajícího globálního oteplování a poptávky po klimatizovaných budovách. Mnoho z těchto pigmentů však obsahuje toxicky nevyhovující kovové prvky, jak bylo popsáno výše, např. Co, Pb, Cd, Cr, které jsou současně výrazně omezeny, takže vývoj nových barevných NIR reflexních anorganických pigmentů je velmi zajímavé a žádané téma.

V dnešní době se jeví pigmenty založené na lanthanoidech jako alternativa hlavně díky nízké toxicitě těchto sloučenin.^{46,47}

Jako další byl připraven pigment s vysokou odrazivostí v oblasti NIR a to $Y_2Ce_2O_7$, který má barvu slonové kosti. Aby se dosáhlo žlutého odstínu a zároveň se zachovala vysoká odrazivost v oblasti NIR a také vlastnosti tohoto pigmentu, byl $Y_2Ce_2O_7$ dopován kationtem Fe^{3+} . Bylo dokázáno, že tyto pigmenty mají velmi vysokou odrazivost v NIR. Díky této vlastnosti se mohou používat do stavebních střešních materiálů, fasád a sloužit jako „cool pigmenty“. Mezi tyto pigmenty se řadí také CeO_2 dopovaný kationtem Bi^{3+} , který vykazuje také velkou odrazivost v NIR oblasti a naznačuje tak potenciální využití jako chladný („cool“) pigment, který má žlutý odstín.^{46,47} Pro přípravu cihlově červených pigmentů, které mají vysokou odrazivost v NIR oblasti, byly použity prvky vzácných zemin, jako jsou Pr a Tb, které byly začleněny do $Y_2Ce_2O_7$ nebo $Sm_2Ce_2O_7$ struktury. Vznikly také nové řady pigmentů $La_2Ce_2O_7$ dopovaných Pr^{4+} nebo Tb^{4+} , které překonaly NIR odrazivost dříve známých pigmentů $Y_2Ce_2O_7$ dopovaných Pr nebo Tb.⁴⁸

2.3 Barevné vlastnosti pigmentů

Barva je definována jako vjem, jehož výsledný barevný efekt zprostředkovává lidské oko pozorováním předmětu, na který dopadá světelné záření, protože oko je citlivé na světlo z tzv. viditelné oblasti spektra. Barvy člověka silně ovlivňují a jejich význam stále roste. Jsou záležitostí vnímání a subjektivního výkladu. Popsat konkrétní barvu někomu jinému je velmi obtížné, protože když se dva lidé budou dívat ve stejný okamžik na stejný předmět, tak budou vycházet ze svých zkušeností a poznatků a poté popíší tutéž barvu rozdílně. K popisu barvy je třeba používat standardní metodu, pomocí které je barvu možné popsat tak, aby tomu každý porozuměl, je tedy důležité barvu nějakým způsobem změřit a vyhodnotit. Prostředí, které nás obklopuje, je barevné především díky pigmentům.²

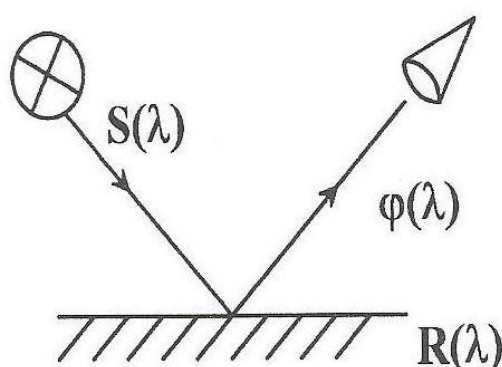
Pod pojmem viditelné světlo se rozumí světelné záření, jehož podstatou je elektromagnetické vlnění o vlnových délkách v rozmezí 380 – 770 nm. Bílé denní světlo obsahuje záření s vlnovými délkami v celém uvedeném rozsahu. Denní světlo lze rozložit na barevné spektrum, které má barevný odstín (tón). Vjemy uvedených barevných odstínů (tónů) se označují jako pestré barvy. Nepestré barvy jsou takové, které nemají barevný odstín (bílá, šedá, černá).²

Tabulka 2: Barevné spektrum bílého denního světla²

λ (nm)	Barevný odstín
380 – 440	fialový
440 – 500	modrý
500 - 560	zelený
560 - 590	žlutý
590 - 620	oranžový
620 - 770	červený

2.3.1 Příčiny barevnosti

Nanášením heterogenní směsi (pigment dispergovaný v pojivu) na vhodný podkladový materiál vznikají vrstvy, které jsou pigmentem zakaleny a působí na pozorovatele odraženým světlem. Barva tohoto odraženého světla je určena jeho spektrálním složením $\varphi(\lambda)$, které závisí na spektrálním složení dopadajícího světla $S(\lambda)$ a na odrazivosti zakalené a zbarvené vrstvy $R(\lambda)$. Předpokladem je, že vrstva je vždy natolik silná, aby se neuplatňoval odraz od materiálu pod krycí vrstvou (obr. 3). Měřítkem odrazu (remise) je tzv. spektrální součinitel odrazu $\beta(\lambda)$, který je definován jako poměr odraženého světla předmětem při určité vhodné vlnové délce ke světlu odraženému od ideálně bílé plochy reprezentované vrstvou BaSO_4 nebo MgO , pak platí $\beta(\lambda) = R(\lambda)/100$. Vynesením hodnot $\beta(\lambda)$ či $R(\lambda)$ v závislosti na vlnové délce se získají remisní křivky.²



Obrázek 3: Odraz paprsků na barevné vrstvě²

Vjem ideálního bílého pigmentu by vznikl, kdyby docházelo k odrazu bílého denního světla v celém rozsahu jeho vlnových délek. Jako absolutně černý pigment by se jevil ten, který by světlo všech vlnových délek absorboval. Pokud dochází k neúplnému, ale vždy stejnému

odrazu při všech vlnových délkách, jeví se pigment jako šedý. Pestré pigmenty odrážejí na rozdíl od bílých pigmentů jen určitou část spektra bílého denního světla, které odpovídá jejich barevnému odstínu, a zbylou část spektra absorbují. Barevný odstín skutečných pestrých pigmentů také není absolutně čistý, neboť neodráží světlo jen jedné vlnové délky. Čím je rozsah vlnových délek odražené části viditelného spektra užší, tím má pigment sytější odstín. Pestré pigmenty mohou také obsahovat složku bílou, šedou či černou a tzn., že odraz příslušné části spektra je neúplný, popřípadě je neúplná absorpce světla ostatních vlnových délek. Barevné odstíny pak mají různou světlost (jas) a označují se jako bledé, lomené či tmavé.²

2.3.2 Hodnocení barevnosti

Barevnost lze hodnotit jednak objektivně ale také vizuálně (subjektivně) porovnáním vzorku ze standardy, to je však ovlivněno subjektivními vlastnostmi hodnotitele (jeho zkušenosti, akomodací oka). Aby bylo možné pro jakýkoliv barevný odstín nalézt dostatečně blízký standard, bylo třeba vytvořit systematické soubory, tj. atlasy barev, které obsahují několik set až tisíc standardů. Mezi první atlasy patří Munsellův atlas, poté byly zavedeny a zdokonaleny další atlasy, které odstraňovaly některé nevýhody tohoto atlasu. Mezi další atlasy patří napr. Ostwaldův a také systém DIN 6164.²

Je potřeba barvu vyjádřit a zaznamenat takovým způsobem, který by byl nezávislý na individuálním posudku, a byl by použitelný a srovnatelný na různých pracovištích a laboratořích, a právě proto se používá vyjadřování barevnosti objektivně. Dnes je nejrozšířenějším způsobem hodnocení barevnosti tzv. prostor stejných barevných diferencí CIE $L^*a^*b^*$. Souřadnice L^* odpovídá jasu, souřadnice a^* a b^* vyjadřují barevný tón. Celková barevná diference (ΔE_{CIE^*}) mezi dvěma barvami (mezi vzorkem S a standardem T) je dána následujícím vztahem:

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

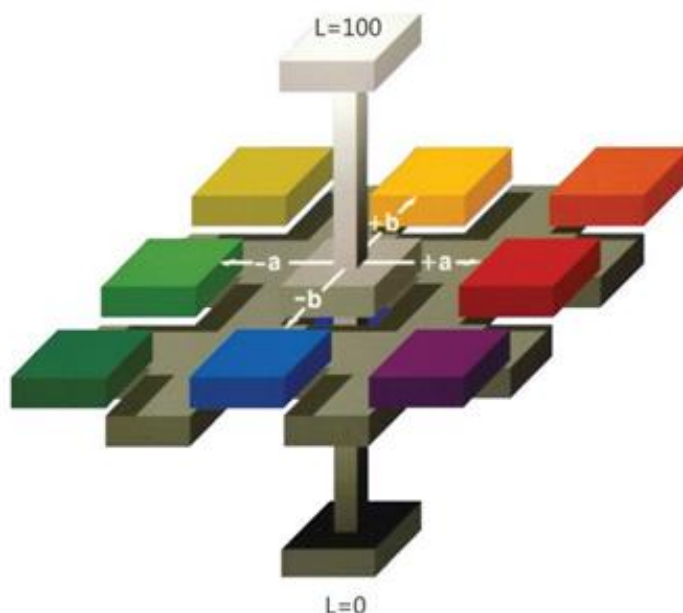
$$\text{kde: } \Delta L^* = L_S^* - L_T^*; \Delta a^* = a_S^* - a_T^*, \Delta b^* = b_S^* - a_T^*.$$

Pravoúhlé souřadnice L^* , a^* , b^* lze převést do cylindrických souřadnic L^* , S , H° pomocí těchto vztahů:

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

$$H^\circ = \arctg(b^*/a^*), \quad (3)$$

kde souřadnice L^* je mírou jasnosti, S je mírou sytosti. H° je úhel, který svírá přímka procházející místem vzorku v a^* , b^* diagramu a bodem $a^* = b^* = 0$ s kladnou osou a^* . Je to míra barevného tónu, kde červený, žlutý, zelený a modrý tón jsou umístěny přibližně pod úhly 0° , 90° , 180° , 270° . Souřadnice L^* , a^* , b^* se znázorňují v Hunterově diagramu (obr. 4).^{2,43}



Obrázek 4: Rozmístění barev v Hunterově diagramu⁴⁹

2.4 Velikost částic práškových materiálů

Velikost práškových materiálů, respektive distribuce velikosti částic, je jednou z nejsledovanějších charakteristik, neboť zrnitost soustavy je jedním z rozhodujících parametrů, které ovlivňují její technologické vlastnosti a úzce souvisí s optickými vlastnostmi pigmentů, primárně s mechanismem rozptylu světla v pigmentové aplikaci, a tedy jeho kryvostí a barvivostí. Je tedy nutné sledovat distribuci velikosti částic a střední velikost částic pigmentů. Pro zjišťování velikosti částic a její distribuce existuje řada metod. Vzhledem k optimálnímu velikostem částic pigmentů, které se pro většinu aplikací pohybují v intervalu $0,1 - 10 \mu\text{m}$, se při jejich měření uplatňují především metody sedimentační, mikroskopické a metody založené na ohybu a rozptylu světla.²

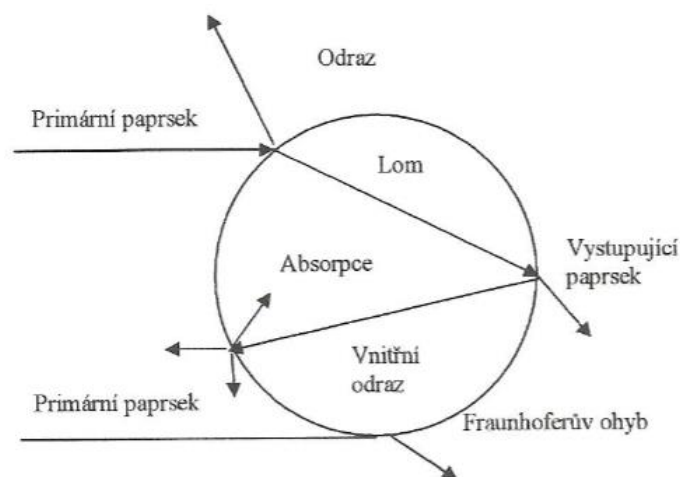
Z průběhu distribučních křivek se vyhodnocují parametry, které vypovídají o distribuci velikosti částic v daném vzorku. Mezi nejsledovanější parametry se řadí hodnota d_{10} , která udává velikost (μm), které dosahuje 10 % částic ve vzorku, dále hodnota d_{50} , která vyjadřuje střední velikost částic (μm) a vyhodnocuje se v poloviční vzdálenosti mezi horní a dolní

vodorovnou větví distribuční křivky a hodnota d_{90} udává velikost (μm), která dosahuje 90 % částic ve vzorku. Šířku křivky, a tedy údaj o monodisperzitě vzorku, poskytuje parametr *span*, tzn. že čím je hodnota tohoto parametru nižší, tím je vzorek monodisperznější. Parametr *span* je vypočítán z následujícího vztahu:

$$\textit{span} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (4)$$

Technický vývoj v oblasti laserové techniky a mikropočítačové techniky vedl k výrobě zařízení, která ke zjišťování distribuce velikosti částic využívají ohybu a rozptylu monochromatického světla na částicích pohybujících se volně v tekutině. Podle vztahu mezi velikostí částic d_ε a vlnovou délkou použitého laserového záření je velikost částic vyhodnocována pomocí Fraunhoferovy aproximace (pro $d_\varepsilon > \lambda$, obvykle pro částice s velikostí vyšší než 1 μm), podle Mieho teorie (pro $d_\varepsilon \sim \lambda$, obvykle pro velikosti od 0,1 do 1 μm) nebo teorie dynamického rozptylu světla (pro $d_\varepsilon < \lambda$, obvykle pro velikosti od 5 nm do 5 μm). Díky modifikaci Mieho teorie lze měřit částice až do průměru 3000 μm pomocí tzv. rozšířené Mieho teorie.²

Dopadá-li světlo na kulovou částici, částečně se absorbuje a částečně se různými mechanismy rozptýlí do prostoru kolem částice (obr. 5). Intenzita rozptýleného světla do prostoru je do značné míry závislá na vlnové délce světla a průměru částice. Rozdělení intenzity světla se mění podle toho, zda je průměr částice ve srovnání s vlnovou délkou dopadajícího světla větší nebo menší. V případě, kdy je průměr kulových částic srovnatelný s vlnovou délkou dopadajícího světla, dochází k Mieho rozptylu. Úhlové rozdělení intenzit světla ztrácí svoji nezávislost na průměru kulové částice a objevují se maxima a minima, ze kterých se dají poměrně složitým matematickým postupem zpětně odvodit jak počty, tak průměry částic. Tento způsob rozptylu je proto využíván ke stanovení distribuce velikosti částic pigmentů. Nutností je znalost indexu lomu materiálu i kapaliny, absorpčního indexu materiálu a přístroj musí být vybaven příslušnými detektory pro snímání rozptýleného světla.²



Obrázek 5: Rozptyl a ohyb světla na kulové částici²

2.5 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je optická metoda zabývající se studiem a určováním struktury krystalických i nekrystalických látek. Základem je interakce rentgenového záření s atomy zkoumané pevné látky, kdy dochází k rozptylu záření a mezi rozptýlenými vlnami nastává interferenční jev, který se projevuje v určitých směrech koncentrací rozptýlené energie, vznikem difrakčního obrazce.⁵⁰

Rentgenové záření je elektromagnetické záření, které má vlnovou délku od 0,01 do 4,5 nm. Vzniká dopadem urychleného svazku elektronů, vzniklých termoemisí z nepřímo žhavené wolframové katody, na kovovou destičku (anodu), která je nejčastěji z mědi, kobaltu, chrómu nebo železa. Zdrojem tohoto záření je rentgenová lampa, která má výše zmíněné elektrody – katodu a anodu. Rentgenové záření obsahuje dvě složky – spojitě a charakteristické záření. Spojitě rentgenové záření vzniká prudkým zabrzděním elektronů na anodě, což má za následek snížení jejich energie, která se ztrácí postupně, přičemž se jejich pohybová energie vyzáří ve formě spojitěho spektra v jistém oboru vlnových délek. Charakteristické rentgenové záření vzniká v případě, že elektron dopadající na atom má dostatečně velkou energii, aby vyrazil elektron z některé vnitřní slupky elektronového obalu atomu. Na místo vyraženého elektronu potom přeskočí elektron z vyšší hladiny a rozdíl energie se vyzáří jako rentgenové záření. Charakteristické spektrum je čárové.⁵⁰

K vysvětlení difrakce rentgenového záření na krystalu byly vypracovány dvě teorie, a to kinematická Lauem a dynamická Darwinem a Ewaldem. Geometrickou distribuci difrakcí lze ekvivalentně popsat pomocí Braggovy rovnice:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda, \quad (5)$$

kde n je celé číslo, které vyjadřuje řád difrakce, d_{hkl} je mezivrstevná vzdálenost, λ je vlnová délka záření a Θ difrakční úhel. Hodnota $\sin \Theta$ je vždy menší nebo rovná jedné, z toho plyne, že při rentgenové difrakci lze pozorovat pouze difrakční čáry. Z Braggovy rovnice také vyplývají pouze možné směry difraktovaných paprsků, ale nikoli jejich intenzita.⁵⁰

Rentgenové záření se detekuje různými typy detektorů. Mezi nejvíce používané patří scintilační, plynové a polovodičové detektory. Úlohou detektorů je převést dopadající fotony rentgenova záření na paměťové pulsy, které jsou dále zpracovány vhodnou vyhodnocovací technikou.

Rentgenová difrakční analýza se využívá pro kvalitativní a kvantitativní fázovou analýzu. 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. Pokud má směs více fází, potom každá fáze difraktuje nezávisle na ostatních. Intenzity difrakčních čar každé fáze jsou úměrné její koncentraci ve směsi. Polohy difrakcí se vyjadřují v mezivrstevných vzdálenostech.⁵⁰

2.6 Metody termické analýzy

Termická analýza je skupina experimentálních metod, při nichž se sledují fyzikální vlastnosti studovaného systému v závislosti na teplotě podle určitého teplotního programu. Probíhající pochody v systému lze sledovat jak při zahřívání či ochlazování, tak i při konstantní teplotě v závislosti na čase. Mezi sledované pochody se řadí např. chemické reakce, dehydratace, rozklady, fázové přeměny. Tyto pochody mohou být doprovázeny změnou hmotnosti, objemu, uvolňováním nebo spotřebováním energie, změnou vodivosti či magnetických vlastností.⁵⁰

2.6.1 Termogravimetrie (TG)

Termogravimetrie je metoda, při níž se měří změna hmotnosti zkoumané látky v závislosti na teplotě. Podle způsobu ohřevu se dělí na izotermní (statickou), kdy teplota je konstantní nebo neizotermní (dynamickou), kdy se teplota mění řízenou rychlostí podle zvoleného programu. Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, ze které lze určit hmotnostní změny a zjistit teploty, při kterých dochází k hmotnostním změnám. Termogravimetrická metoda je použitelná např. pro dehydratace, tepelné rozklady, reakce v pevné fázi atd.⁵⁰

2.6.2 Diferenční termická analýza (DTA)

Je to metoda, u které dochází k fyzikálním, popřípadě chemickým změnám při zahřívání vzorku, které jsou doprovázeny uvolněním nebo pohlcením energie, a které vyvolávají zjištěnou změnu teploty. Měří se rozdíl teplot mezi zkoušeným a referentním vzorkem, kdy jsou oba vzorky stejným způsobem zahřívány. Díky DTA lze zachytit všechny chemické nebo fyzikální změny provázené změnou entalpie, jako např. tání, vypařování, přeměny modifikací, dehydratace, oxidace atd. Všechny změny, které jsou charakteristické pro danou látku se na DTA křivce projeví píkem.

Velmi časté je spojení metod TG a DTA v jediné měření u jednoho vzorku, protože podmínky měření jsou shodné, a to dovoluje lépe porovnávat naměřené křivky. K těmto metodám se často doplňuje také metoda DTG.⁵⁰

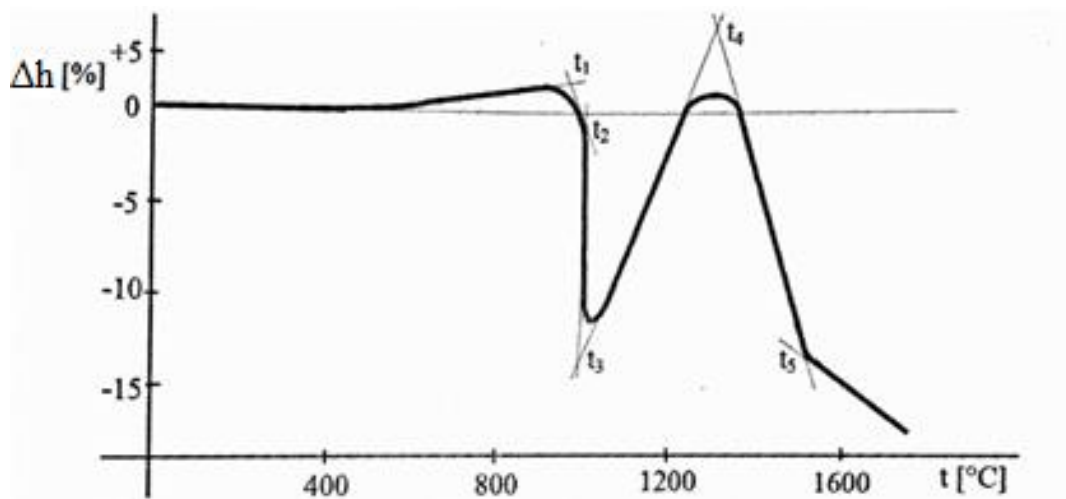
2.6.3 Žárová mikroskopie

Žárová mikroskopie se zabývá studiem změny vlastností zkoumaného vzorku, jenž je vystaven kontrolovanému teplotnímu programu, tzn. neizotermní podmínky. Metoda je založena na pozorování rozměrových a tvarových změn zkušební vzorku při zahřívání. Výhoda této metody spočívá v tom, že vzorek může být sledován při teplotách, kde dochází k jeho měknutí nebo tavení. Žárové mikroskopy se dělí podle teplot, kterých v nich lze dosáhnout na nízkoteplotní (60 °C), středně teplotní (350 °C) a vysokoteplotní (do 3000 °C).

Závislost Δh , což je relativní změna výšky v procentech na teplotě, se nazývá žárově mikroskopická křivka (obr. 6). Tato křivka se vyznačuje teplotními body a teplotními oblastmi pro každý zkoušený materiál. Jednotlivé body jsou pro tuto křivku charakteristické a stanovují

se z průsečíku přímek proložených jednotlivými oblastmi křivky. Jako funkci teploty lze stanovit např.: tvarové, rozměrové a modifikační změny, teplotu sintrování, tavení, tuhnutí, úhel smáčení, strukturní změny, sledování reakcí na rozhraní a mnoho dalšího.²³

Na obr. 6 jsou znázorněny jednotlivé teploty. Teplota t_1 značí teplotu smršťování, t_2 je teplota slinování, t_3 je teplota měknutí, t_4 označuje teplotu tavení a poslední bod t_5 je teplota tečení.^{50,51}



Obrázek 6: Žárově mikroskopická křivka⁵¹

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie a zařízení

3.1.1 Použité chemikálie

Oxid ceričitý	CeO ₂	Alfa Aesar, USA
Oxid ytritý	Y ₂ O ₃	Alfa Aesar, USA
Oxid bismutitý	Bi ₂ O ₃	Lachema Pliva, a.s., ČR
Pentahydrát dusičnanu bismutitého	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Lachema Pliva, a.s., ČR
Tetrahydrát síranu cerčitého	Ce(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	ML – Chemica, ČR
Uhličitan sodný	Na ₂ CO ₃	Merck, SRN
Kyselina fumarová	C ₂ H ₂ (COOH) ₂	Acros Organics, USA
Močovina	CO(NH ₂) ₂	Penta, ČR
Hydroxid sodný	NaOH	Penta, ČR
Kyselina dusičná	HNO ₃	Penta, ČR
Dekahydrát difosforečnanu tetrasodného	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	Lachema Pliva, a.s., ČR
Transparentní olovnatá glazura	G 07016	Glazura, s.r.o., ČR
Disperzní akrylátový lak	Parketol	Balakom, a.s., ČR

3.1.2 Použitá zařízení

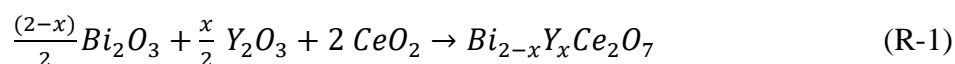
Elektrická laboratorní pec (do 1600 °C)	Clasic CZ, s.r.o., ČR
Elektrická laboratorní pec (do 1100 °C)	Clasic CZ, s.r.o., ČR
Laboratorní sušárna G – 100/250	Premed, PL
Spektrofotometr ColorQuest XE	HunterLab, USA
Mastersizer 2000/MU	Malvern Instruments Ltd., VB
Laboratorní hmoždířový mlýnek	Fritsch, SRN
Laboratorní váhy KERN EG 420	KERN&Sohn, GmbH, SRN

XRD MiniFlex 600	Rigaku, USA
Žárový mikroskop EM201 (do 1600 °C)	Hesse Instruments Ltd., SRN
Jupiter STA 449/C/6/F do 1600 °C	Netzsch, SRN
AutoPycnometer 1320	Micromeritics, USA
Přístroj na měření tepelné vodivosti TCi	C-Therm Technologies Ltd., CA
DSC 131	Setaram Instrumentation, FR
Birdův aplikátor	
Neglazovaný keramický střep	
Lesklý bílý neabsorbující papír	
Běžné laboratorní vybavení	

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

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

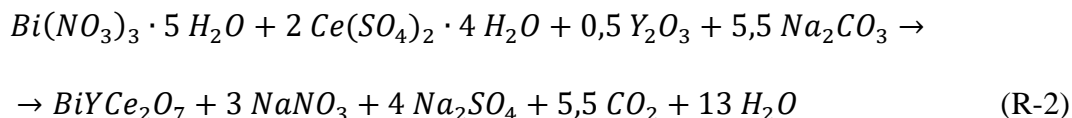
Keramickým způsobem byly připraveny směsné oxidické pigmenty typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde pro $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1; 1,25; 1,50; 1,75; 2$, podle rovnice:



Navážky výchozích surovin CeO_2 (99,5%), Y_2O_3 (99,9%), Bi_2O_3 (99,8%) byly vypočítány ze stechiometrie rovnice na celkové množství 30 g pigmentu. Poté jednotlivé navážky byly odváženy na analytických vahách s přesností na tři desetinná místa. Všechny navážené suroviny byly společně homogenizovány v homogenizátoru po dobu 10 minut. Takto připravené homogenní vzorky byly převedeny do keramických kelímků, které poté byly umístěny do elektrické pece, kde probíhala kalcinace při požadovaných teplotách.²⁶

3.2.2 Syntéza pigmentu BiYCe₂O₇ suspenzním mísením surovin (SMS)

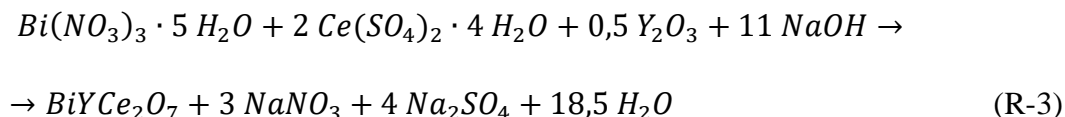
Pigment BiYCe₂O₇ byl připraven metodou suspenzního mísení surovin podle rovnice:



Navážky výchozích surovin byly vypočítány podle stechiometrické rovnice na celkové množství 30 g pigmentu. Výchozí suroviny byly nejprve zhomogenizovány v porcelánové třecí misce, a pak k nim byly přidány zpěňovací činidla, tzn. 3,5 g močoviny a 1 g kyseliny fumarové. Do této směsi byl ještě přidán uhličitan sodný a destilovaná voda. Vzniklá homogenní suspenze byla na plechu z legované oceli zpracována při 400 °C za neustálého míchání na tuhý poloprodukt do odpaření veškeré vlhkosti. Poté byl poloprodukt rozetřen a homogenizován v porcelánové třecí misce a převeden do keramických kelímku, které byly umístěny do elektrické pece, ve které probíhala kalcinace.⁴³

3.2.3 Syntéza pigmentu BiYCe₂O₇ srážením

Pomocí srážení byl připraven pigment BiYCe₂O₇ dle rovnice:



S přesností na 3 desetinná místa byly na analytických vahách naváženy výchozí suroviny. Bi(NO₃)₃·5H₂O a Y₂O₃ byly rozpuštěny v 65% HNO₃ za mírného zahřívání a míchání. Ce(SO₄)₂·2H₂O byl rozpuštěn přibližně ve 100 ml horké destilované vody za stálého míchání. Vzniklé roztoky byly smíchány v kádince a ochlazeny. Pak se pomalu přiléval koncentrovaný roztok NaOH na pH 9, aby došlo k vysrážení. Vzniklá sraženina byla odfiltrována na Büchnerově nálevce a promývána vroucí destilovanou vodou do neutrálního pH. Poté byla sraženina vysušena v laboratorní sušárně při 103 °C. Poloprodukt byl následně převeden do keramických kelímků a byla provedena kalcinace na jednotlivé teploty v elektrické peci.⁵¹

3.3 Kalcinace reakční směsí

Kalcinace probíhá za vysokých teplot, kdy se reakční směs zahřívá a dochází k odstranění chemicky vázané vody a k rozkladu některých látek na oxidy. Tyto oxidy mohou spolu reagovat za vzniku produktu. Jedná se o energeticky náročný a důležitý proces při přípravě pigmentů.²⁶

Reakční směsi připravené klasickou keramickou metodou pro přípravu pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ byly vypáleny v laboratorní elektrické peci při teplotách 850, 900, 950, 1000, 1050 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min po dobu 3 hodin. Směs, která byla připravená suspenzním mísením surovin, byla vypálena při teplotách od 600 do 850 °C po 50 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min po dobu 2 hodin. Směs připravená srážením pro přípravu pigmentů BiYCe_2O_7 byla vypálena v elektrické peci při teplotách 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 °C po dobu 2 hodin na požadované teplotě s rychlostí ohřevu 10 °C/min.

3.4 Zpracování kalcinátu

Jakmile jednotlivé vzorky vychladly, tak byly vyjmuty z pece a rozetřeny ve třecí misce. Poté do předem připravených a označených obalů byly vzorky přesypány.

U pigmentů, které byly připravené pomocí metody SMS, bylo nutné odstranit vodorozpustné látky (Na_2SO_4 a NaNO_3), protože by mohly ovlivnit aplikační vlastnosti pigmentů. Vzorky byly promyty dvěma litry horké destilované vody do neutrálního pH, zfiltrány přes Büchnerovu nálevku a vysušeny při 100 °C. Takto připravený pigment byl přesypán do označených obalů.

3.5 Aplikace pigmentů

3.5.1 Aplikace pigmentů do organického pojivového systému

Pigment byl aplikován do organického pojivového systému a nanášen na bílý, lesklý, neabsorbující papír, aby se mohla porovnat barevnost i kryvost jednotlivých pigmentů. Pro posouzení těchto vlastností se používá stahovací zkouška.²

Na vahách bylo naváženo přibližně 0,25 g (s přesností 0,01 g) pigmentu, který byl vložen do achátové misky, kde byl rozetřen pomocí tloučku. Poté k němu byl přidán 1 cm³ akrylátového disperzního laku a směs byla roztírána, dokud nevznikla homogenní hustá pasta

schopná tečení. Na bílém neabsorbujícím lesklém papíru, kam se tato pasta nanasla, byla vytvořena tenká linie na okraji. Následně pomocí Birdova aplikátoru o šířce 100 μm tažením přes pastu, byla vytvořena hladká vrstva nátěrové hmoty. Po zaschnutí nátěru na vzduchu, byl vzorek připraven na proměření barevných vlastností na přístroji ColorQuest XE.²⁶

3.5.2 Aplikace pigmentů do keramické glazury

Do porcelánové třecí misky bylo na vahách naváženo 0,1 g pigmentu a 0,9 g transparentní olovnaté glazury G 07016, což odpovídá 10 hmot. % pigmentu v celé směsi. Směs byla zhomogenizována pomocí tloučku a poté bylo přidáno 1,25 ml destilované vody. Následně vzniklá směs za pomoci štětce byla opět zhomogenizována a rovnoměrně nanášena na suchý bílý keramický střep, který měl rozměry 2,5 x 2,5 cm. Nanesená vrstva při laboratorní teplotě zaschnula a keramický střep byl umístěn do laboratorní elektrické pece, kde byl vypálen při teplotě 1000 °C po dobu 15 minut s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Po zchladnutí byl keramický střep vytažen a připraven na proměření barevnosti pomocí přístroje ColorQuest XE.

3.6 Měření barevnosti aplikovaných pigmentů

Barevné vlastnosti pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury byly měřeny pomocí spektrofotometru ColorQuest XE, 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 pod úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice. Jako smluvní bílé světlo je používáno mezinárodně doporučené normalizované denní světlo pod označením D65. Barva vzorku byla vyhodnocována v barevném prostoru CIE $L^*a^*b^*$.²

ColorQuest XE byl před každým měřením kalibrován, jako standard se používá bílá kachle, 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 světelná past (černé těleso).² Každý vzorek byl poté proměřen třikrát na různých místech nátěru, kdy z těchto tří měření byl vypočítán průměr hodnot barevné souřadnice L^* , a^* , b^* .

3.7 Měření velikosti částic připravených pigmentů

Velikost částic pigmentů byla měřena pomocí přístroje Mastersizer 2000/MU, což je kompaktní a vysoce integrovaný laserový měřicí systém pro analýzu velikosti částic. Tento přístroj využívá rozptylu dopadajícího světla a umožňuje vyhodnotit měřený signál na základě Fraunhoferova ohybu. Velikost částic je vyhodnocována pomocí tzv. červeného světla o vlnové délce 633 nm a tzv. modrého světla o vlnové délce 466 nm. Rozptýlené světlo je snímáno před měřicí celou, za měřicí celou a po měření laserem i bočně. Velikost částic je přístrojem měřena v rozsahu 0,02 až 2000 μm .²

Pro vlastní měření bylo na vahách naváženo 0,3 g vzorku pigmentu a přidáno 40 ml roztoku difosforečnanu tetrasodného o koncentraci 0,15 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Suspenze, která vznikla, byla na 5 minut umístěna do ultrazvukové komory, kde probíhala dispergace. Rozdispergovaný a upravený vzorek byl dávkován do 800 ml roztoku destilované vody obsahujícího 4,8 ml roztoku difosforečnanu tetrasodného o koncentraci 3 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Vhodnou koncentraci vzorku pigmentu v dispergační kapalině vyhodnotí přístroj automaticky a poté vzorek proudí do měřicí cely, kde probíhá vlastní měření ve třech cyklech po dvaceti čtyřech sekundách. Vzhledem k tomu, že přístroj je propojen s počítačem, tak byly okamžitě získány informace o velikosti částic v systému, a to v podobě hodnot d_{10} , d_{50} , d_{90} .

3.8 Rentgenová difrakční analýza připravených pigmentů

Rentgenová difrakční analýza byla provedena na Katedře anorganické technologie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice. Proměřeny byly všechny připravené pigmenty. Měření probíhalo na difraktografu Miniflex 600 od firmy Rigaku.

Rentgenové záření je tvořeno Cu_β lampou a detekováno na polovodičovém detektoru typu D/tex Ultra High-speed 1D. Vlnová délka použitého záření byla $K_{\alpha 1} = 1,541 \text{ \AA}$ a $K_{\alpha 2} = 1,544 \text{ \AA}$. Jednotlivé vzorky byly měřeny v rozsahu 10° až 80° při úhlu 2Θ . Pro vyhodnocení fázového složení vybraných vzorků byla využita databáze ICCD PDF2.

3.9 Termická analýza

Termická analýza slouží k podchycení jednotlivých dějů probíhajících při kalcinaci a ke stanovení termické stálosti produktů. Vybrané vzorky reakčních směsí byly podrobeny termické analýze na přístroji STA Jupiter 449. Přístroj lze použít pro měření v teplotním

intervalu od pokojové teploty až do 1650 °C. Ohřev pece je zajišťován rhodiovým vlnitím a musí se používat inertní atmosféra. Pec je umístěna vertikálně nad vahami, tudíž vahadlový systém není vystaven škodlivému účinku teplot pece. Měření probíhá v korundovém kelímku za dynamických podmínek s lineárním vzestupem teploty 10 °C/min. Pro analýzu se používá navážka vzorku v rozmezí 0,2 – 0,6 g s přesností 0,0001 g. Jako standard byl použit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.⁴³

U vybraných pigmentů byla ověřena také termická stabilita na žárovém mikroskopu s automatickou analýzou obrazu. Z pigmentu byla vytvořena tableta, která se umístila na termočlánek v peci do takové polohy, aby bylo možné sledovat změny tvaru a velikosti. Měření probíhalo v intervalu od pokojové teploty do 1600 °C s rychlostí 10 °C/min. Následně byly jednotlivé teploty (sintrování, slinování) vyhodnoceny pomocí tečen ze žárově mikroskopické křivky.

4 DISKUZE

V následujících kapitolách jsou hodnoceny barevné vlastnosti pyrochlorových pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde x je od 0 do 2 (po 0,5), které byly připraveny keramickým způsobem. Je sledována závislost barevných vlastností na složení a teplotě výpalu. Barevnost je posuzována také u pigmentů BiYCe_2O_7 , které byly připraveny metodou SMS a srážením. Tento pigment byl zvolen díky výraznému barevnému odstínu jako nejzajímavější. U těchto pigmentů se hodnotí především jejich změna barevnosti při různých teplotách výpalu.

Barevné vlastnosti pigmentů, které byly aplikované do organického pojivového systému a transparentní olovnaté glazury G 07016, byly vyhodnoceny jak subjektivně, tak i objektivně pomocí spektrofotometru ColorQuest XE. Byly vytvořeny a^*b^* diagramy a tabulky, ve kterých lze vidět přehledně všechny hodnoty souřadnic L^* , a^* , b^* , včetně cylindrických souřadnic jako je sytost (S) a barevný odstín (H°). Byl vytvořen také barevný vzorník, který je uveden v přílohouvé části společně s tabulkami, v nichž jsou zaznamenány hodnoty jednotlivých souřadnic.

U všech pigmentů se také posuzovala velikost částic, respektive distribuce velikosti částic v závislosti na složení a teplotě výpalu, popřípadě způsobu přípravy. Byly vytvořeny tabulky, ve kterých lze přehledně sledovat měnící se velikost částic v závislosti na změně složení, tak i změny v důsledku různých teplot výpalů a způsobu přípravy.

Byla také provedena rentgenová difrakční analýza a byly popsány a zjištěny počty fází u vybraných pigmentů. Na základě této analýzy byla zvolena syntéza pigmentu BiYCe_2O_7 metodou suspenzního mísení surovin a srážením. Tento pigment byl vybrán pro další syntézu těmito metodami, z důvodu fázového složení tohoto pigmentu připraveného keramickou metodou.

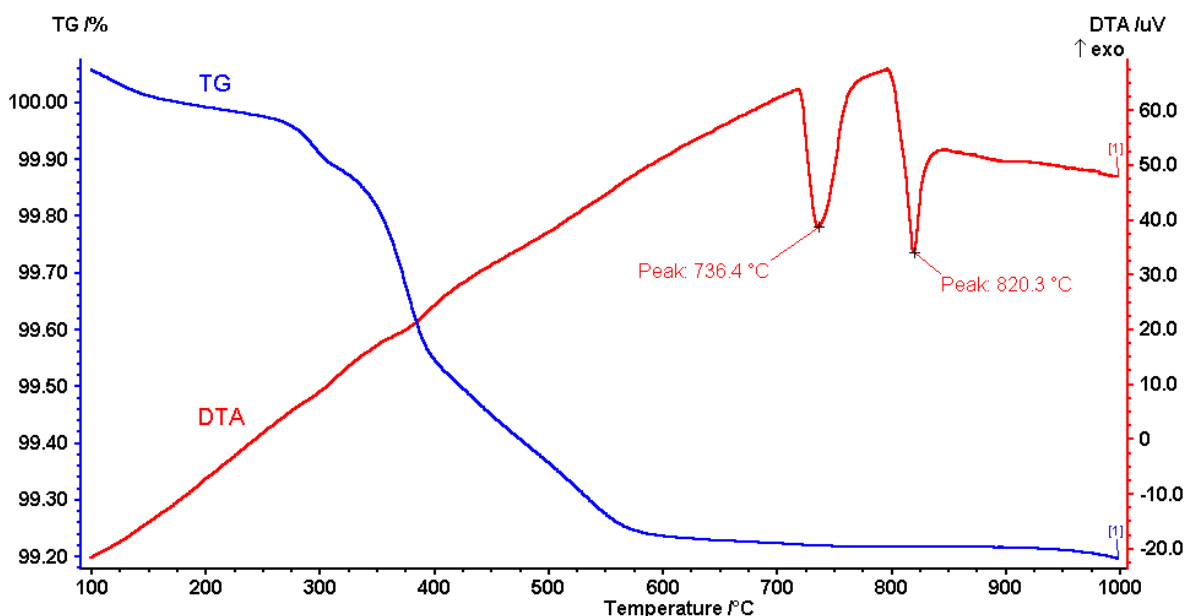
U vybraných reakčních směsí byla měřena simultánní termická analýza pomocí TG-DTA křivek. U pigmentu BiYCe_2O_7 , který byl připraven keramickou metodou, suspenzním mísením surovin a srážením, byla ověřena termická stabilita pomocí žárového mikroskopu.

4.1 Termická analýza reakčních směsí typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou

Vybrané reakční směsi, které byly připravené klasickou keramickou metodou, byly podrobeny termické analýze. Toto měření sloužilo ke zjištění dějů, které probíhají v těchto

směsích během výpalu. Poté mohly být stanoveny podmínky pro syntézu směsných oxidických pigmentů.

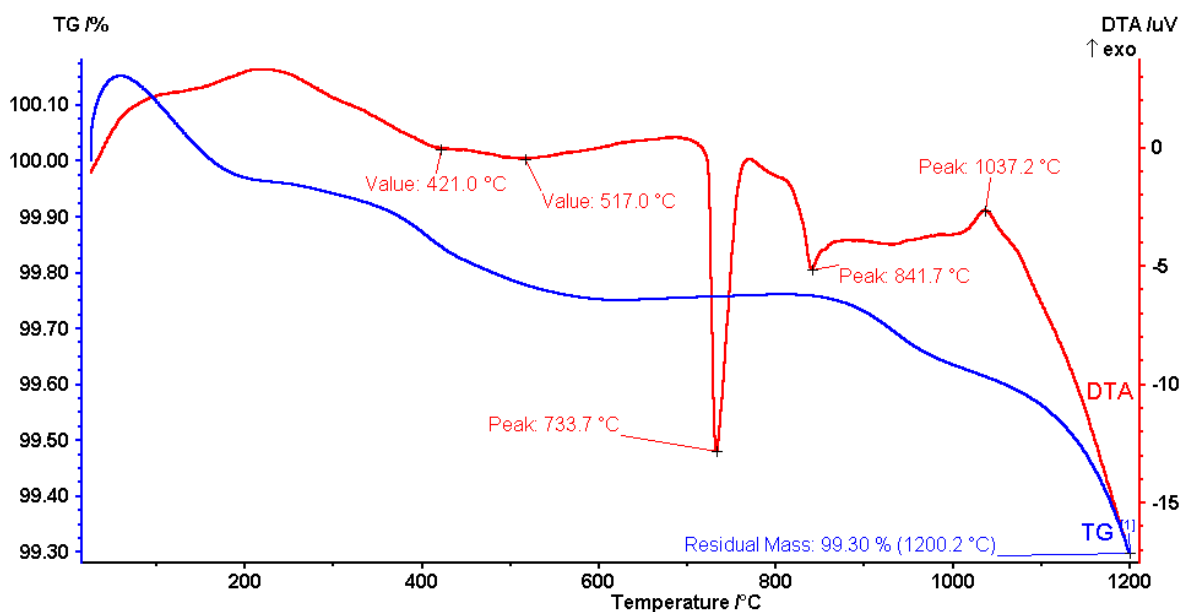
Před vlastním měřením jednotlivých reakčních směsí byl proměřen oxid bismutitý, protože je důležitá znalost chování samostatného oxidu během výpalu. Na obr. 7 je znázorněná termogravimetrická křivka (modrá), která ukazuje ztrátu hmotnosti o 0,70 % v teplotním rozmezí od 100 do 600 °C. Tento úbytek odpovídá částečné ztrátě kyslíku z krystalové mřížky oxidu bismutitého. Červená DTA křivka vystihuje jednotlivé děje, které se během výpalu uskutečňují. V tomto případě se jedná o dva endotermní píky. První pík s teplotním minimem při 736,4 °C odpovídá změně monoklinické modifikace α -Bi₂O₃ na kubickou modifikaci δ -Bi₂O₃. Druhý endotermní pík s minimem při 820,3 °C, je spojen s táním vysokoteplotní modifikace δ -Bi₂O₃.²⁶



Obrázek 7: TG a DTA křivka Bi₂O₃ (hmotnost vzorku: 256,90 mg)

Proměřená reakční směs Bi₂Ce₂O₇ (obr. 8) vykazuje čtyři endotermní píky a jeden exotermní pík na DTA křivce. První i druhý pík je charakteristický pro úbytek hmotnosti způsobený ztrátou kyslíku v krystalové mřížce výchozích oxidů. Třetí endotermní pík s teplotním minimem při 733,7 °C odpovídá změně monoklinické modifikace α -Bi₂O₃ na kubickou modifikaci δ -Bi₂O₃. Druhý endotermní pík s minimem při 841,7 °C je spojen s tvorbou pevného roztoku obou oxidů s defektní fluoritovou kubickou strukturou. Jediný exotermní pík na DTA křivce s maximem při 1037,2 °C je spojen se slinováním vzorku.

Termogravimetrická křivka této směsi ukazuje ztrátu hmotnosti o 0,70 % v teplotním rozsahu do 1200 °C, což odpovídá částečné ztrátě kyslíku v krystalové mřížce výchozích oxidů.⁵²

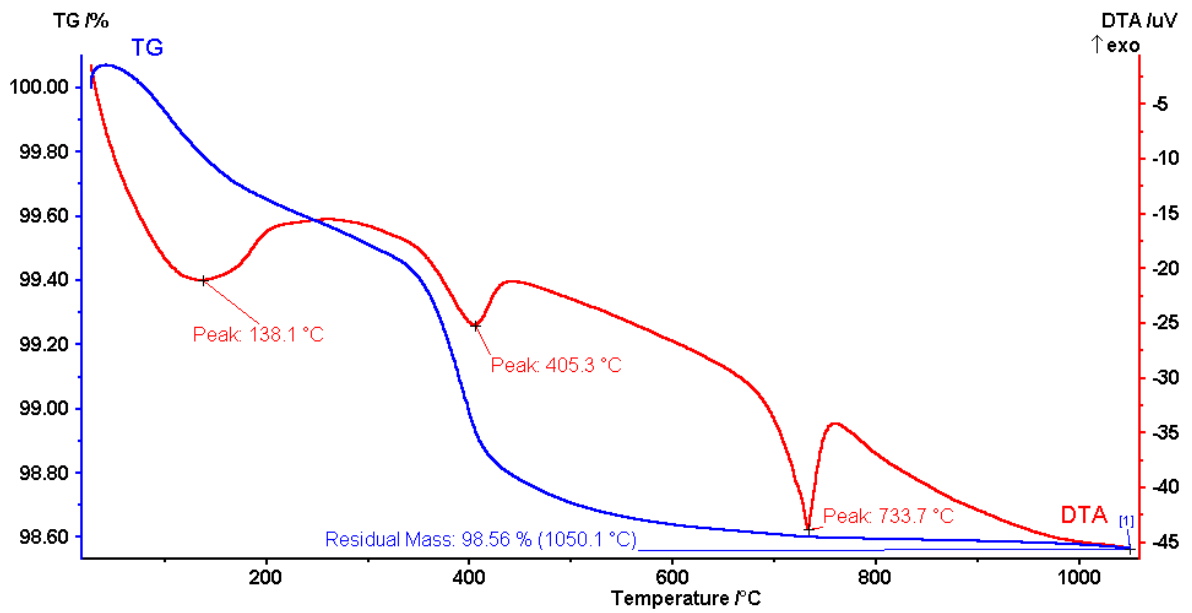


Obrázek 8: TG a DTA křivka reakční směsi pro přípravu pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ keramickou metodou (hmotnost vzorku: 528,20 mg)

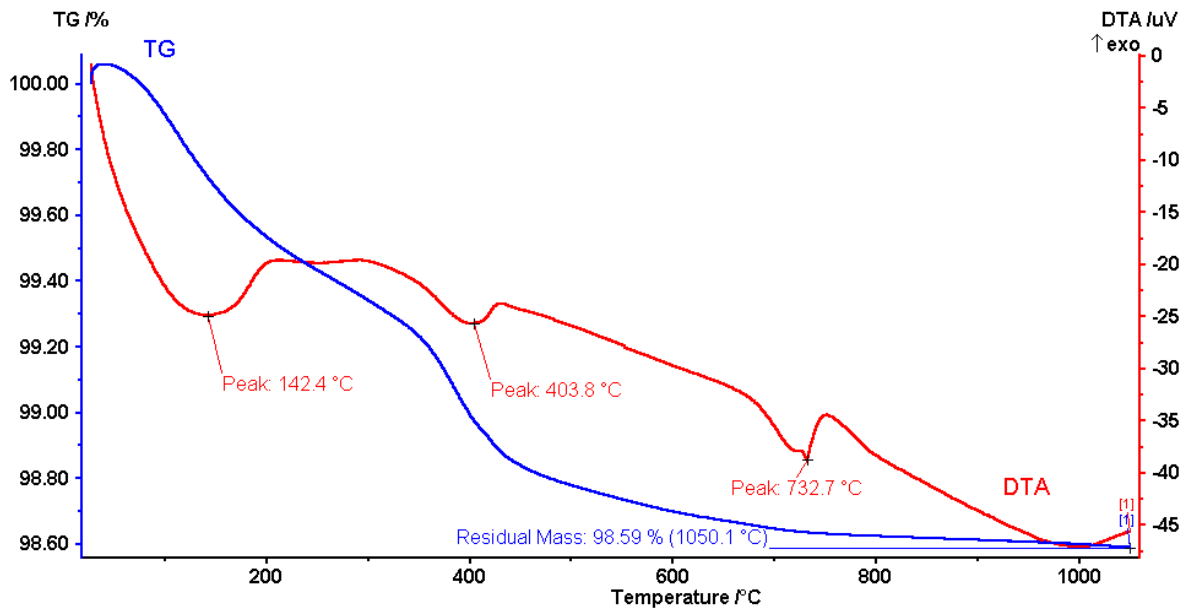
Na obr. 9 je uveden záznam TG a DTA křivky pro vzorek, u kterého byla provedena částečná substituce bismutu ytriem. Ze záznamu je zřejmé, že se zvyšujícím se obsahem Y v reakční směsi se mění obě křivky. První endotermní pík je doprovázen úbytkem hmotnosti a je spojen s odstraněním zbytkové vlhkosti ve vzorku. Tento pík je zaznamenán i u dalších složení reakčních směsí (obr. 10, obr. 11), stejně jako druhý pík, který je charakteristický pro úbytek hmotnosti zapříčiněný ztrátou kyslíku z výchozích oxidů. Se zvyšujícím se množstvím yttria ve vzorku se druhý pík zmenšuje a posouvá se k jiným teplotám. Třetí endotermní pík na DTA křivce okolo 733 °C se postupně zmenšuje se zvyšujícím se obsahem yttria ve směsi, a to může znamenat, že se snižujícím obsahem bismutu se modifikační přeměna stává méně patrnou, avšak během tohoto děje dochází k tvorbě pevného roztoku oxidů.

U vzorku s nejnižším zastoupením bismutu (obr. 11) je na DTA křivce patrný ještě zlom při teplotě 858 °C, který může souviset se změnou fázového složení, neboť vedle tuhého roztoku se objevuje ještě fáze Y_2O_3 , což dokazuje RTG analýza tohoto vzorku (obr. 40 v přílohové části).

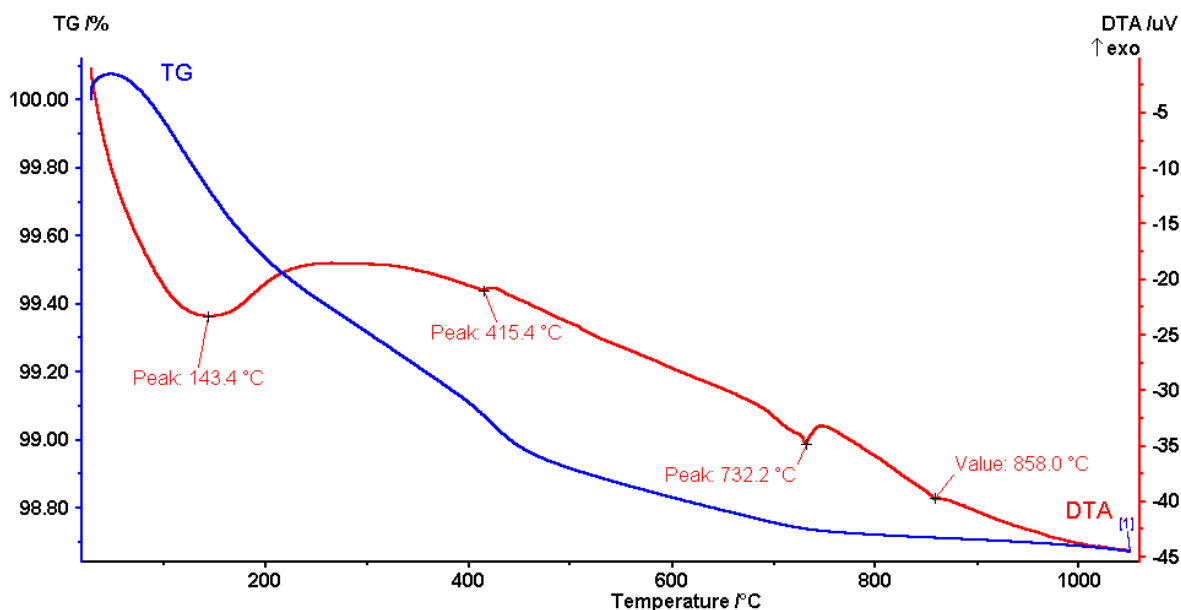
Na základě výsledků termické analýzy byl zvolen teplotní rozsah kalcinace pro reakční směsi typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ v intervalu 850 – 1050 °C.



Obrázek 9: TG a DTA křivka reakční směsi pro přípravu pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ keramickou metodou (hmotnost vzorku: 663,10 mg)



Obrázek 10: TG a DTA křivka reakční směsi pro přípravu pigmentu BiYCe_2O_7 keramickou metodou (hmotnost vzorku: 682,50 mg)



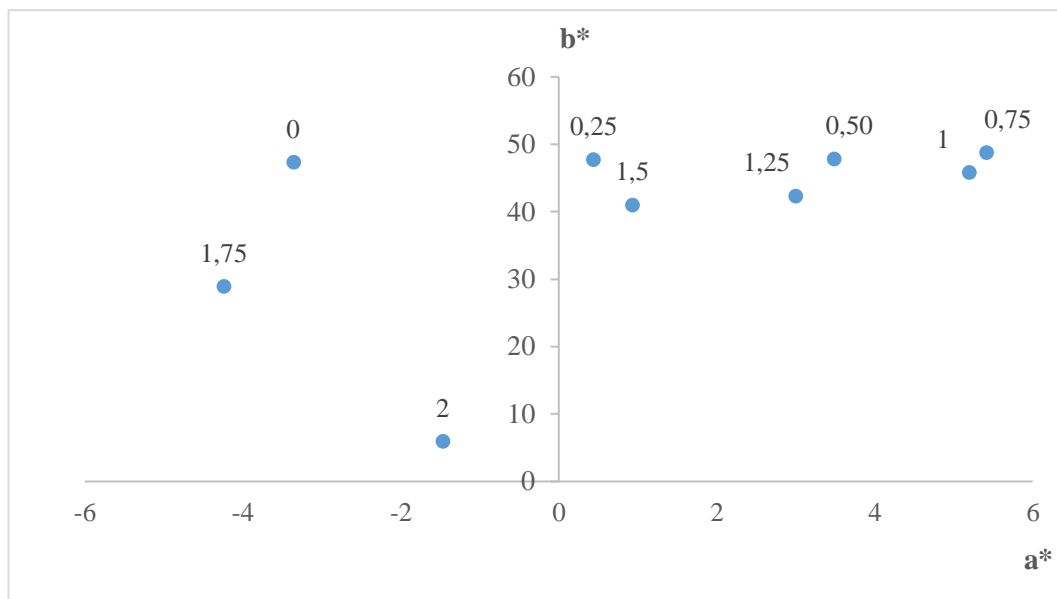
Obrázek 11: TG a DTA křivka reakční směsi pro přípravu pigmentu $\text{Bi}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ keramickou metodou (hmotnost vzorku: 580,70 mg)

4.2 Hodnocení vlastností pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou

4.2.1 Vliv složení na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ vypálených při teplotě 850 °C

Na obr. 12 je znázorněn a^*b^* diagram pigmentů vypálených při teplotě 850 °C a aplikovaných do organického pojivového systému. Tento diagram zobrazuje vliv složení pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ na barevné vlastnosti.

Pigmenty $x = 0$ až $x = 0,75$ mají nejvýraznější žlutou barvu, což dokazuje souřadnice b^* , která má hodnotu od 47,35 do 48,82 (tab. 13 v přílohové části). Tyto pigmenty mají také podobnou sytost, která se pohybuje v intervalu od 47 po 49. Se zvyšujícím se množstvím yttria ve vzorku se barevný odstín postupně mění ze žlutého na žlutě oranžový, a to hlavně u pigmentu $x = 1,25$ a $x = 1,5$. Tyto pigmenty mají menší hodnoty barevné souřadnice b^* (42,31; 41,06), a také jsou méně syté. Pigment $x = 1,75$ má sice žlutý odstín, ale není dostatečně sytý ($S = 29,26$), což je důsledek minimálního množství bismutu ve vzorku. Nejvíce odlišný je pigment, který neobsahuje žádný bismut, a to $x = 2$. Barevný odstín tohoto pigmentu lze popsat jako slonovou kost. Je to nejsvětlejší ($L^* = 94,47$) a nejméně sytý ($S = 6,20$) pigment z celé řady. Světlost L^* pigmentů až na posledně zmíněný se pohybuje v rozmezí od 85 po 91.

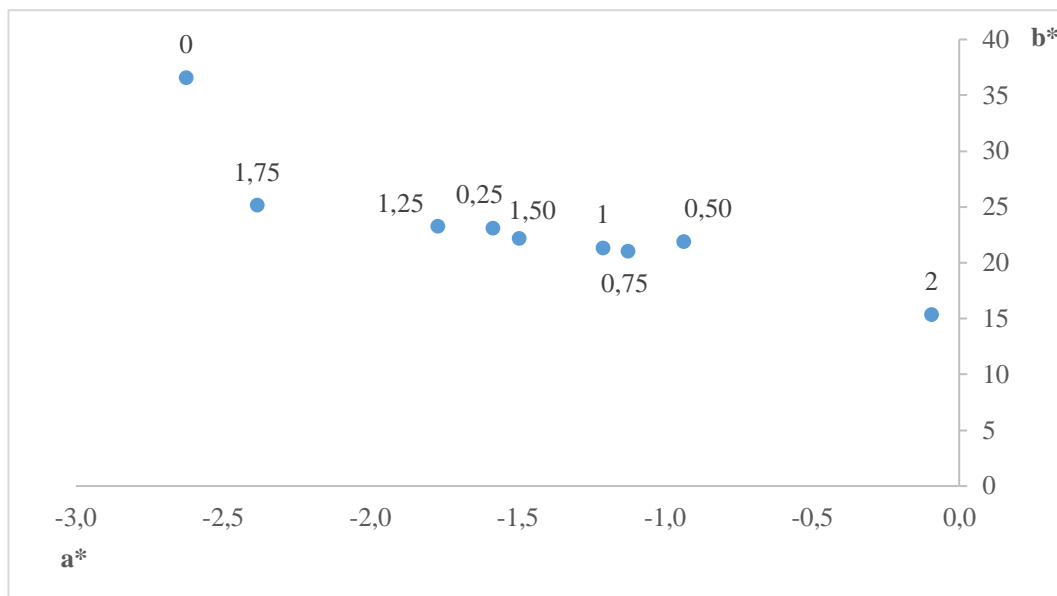


Obrázek 12: Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $850\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do organického pojiva

Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů vypálených při teplotě $850\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do keramické glazury zobrazuje a^*b^* diagram na obr. 13.

Tyto pigmenty lze rozdělit do tří skupin. První skupinu tvoří pigment, který neobsahuje ytrium $x = 0$. Tento pigment je z celé řady nejsytější $S = 36,72$ a má nejvyšší hodnotu souřadnice b^* ($36,63$). Vizualně má tento pigment nejžlutější barevný odstín. Do druhé skupiny se řadí pigmenty od $x = 0,25$ do $x = 1,75$. Tyto pigmenty mají podobnou hodnotu souřadnice b^* ($21,06 - 25,20$) a také sytost S ($21,09 - 25,31$). Barevný odstín těchto pigmentů je podobný, a to je zřejmé také z hodnot H° , které leží v úzkém intervalu (cca 93 až 95). Poslední pigment $x = 2$ je odlišný hlavně barevným odstínem $H^\circ = 90,35$. Má nejnížší hodnotu souřadnice $b^* = 15,41$ a sytost $S = 15,41$. Jas všech pigmentů je velmi podobný.

Pigmenty aplikované do keramické glazury jsou velmi světlé a hodnoty souřadnice L^* leží v intervalu $86,77 - 89,77$, tyto krajní hodnoty patří pigmentům, které se od celé řady liší a to výše popisovaný $x = 0$ a $x = 2$. Souřadnice a^* , která charakterizuje barevnou diferencii červená – zelená, má nízké hodnoty (tabulka 13 v přílohové části).



Obrázek 13: Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $850\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do glazury G 07016

Velikost částic pigmentů vypálených při teplotě $850\text{ }^\circ\text{C}$ je uvedena v tabulce 3. Největší velikost částic, co se týče hodnot d_{50} i d_{90} , má pigment $x = 0$. Hlavně hodnota d_{90} je výrazně větší z důvodu, že se u tohoto pigmentu projevovává tendence ke slinování. Parametr span, který charakterizuje monodisperznost částic, je u tohoto pigmentu největší. Ostatní pigmenty z celé řady, tzn. $x = 0,25$ až $x = 2$ mají podobnou velikost částic, takže změna složení nemá vliv na velikost částic. Střední velikost částic d_{50} je v intervalu od $0,90\text{ }\mu\text{m}$ do $1,20\text{ }\mu\text{m}$. Pigmenty mají podobnou monodisperzitu, a to dokazuje parametr span ($2,95 - 3,86$).

Tabulka 3: Vliv složení na velikost částic pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou a vypálených při teplotě 850 °C

x	Velikost částic [μm]			span
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	
0	0,45	3,67	19,23	5,12
0,25	0,28	0,90	3,75	3,86
0,50	0,29	1,02	3,25	2,91
0,75	0,30	0,92	3,26	3,28
1	0,31	1,21	4,96	3,85
1,25	0,32	1,12	4,14	3,42
1,50	0,31	1,03	3,34	2,95
1,75	0,35	1,22	4,63	3,51
2	0,38	1,30	4,66	3,29

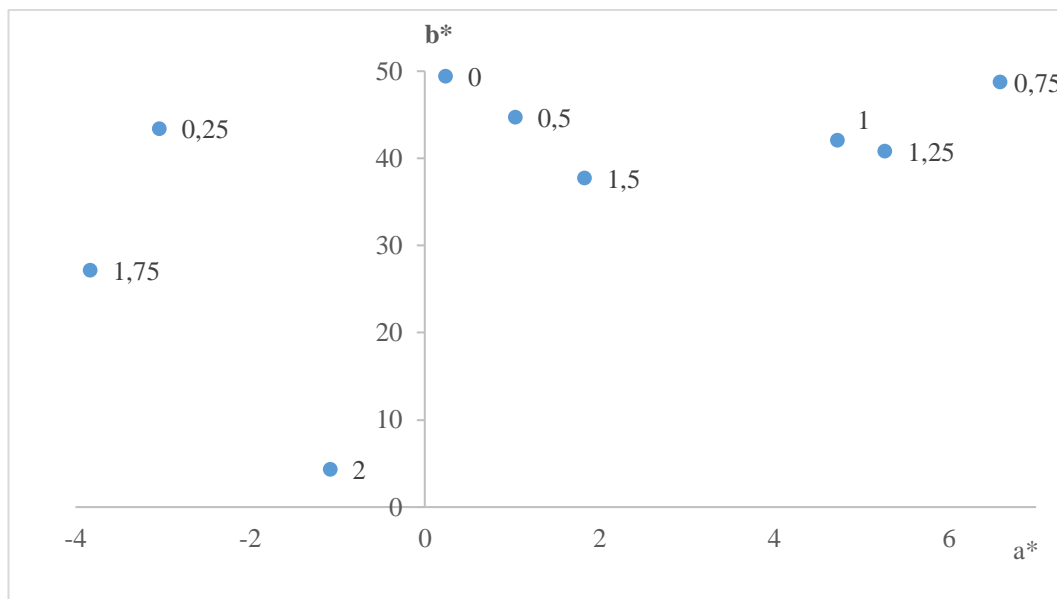
4.2.2 Vliv složení na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ vypálených při teplotě 900 °C

Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů vypálených při teplotě 900 °C a aplikovaných do organického pojivového systému vystihuje obr. 14. Na obrázku je znázorněn a*b* diagram, ve kterém lze rozdělit pigmenty do několika skupin.

První skupina jsou pigmenty $x = 0,75$; $x = 1$; $x = 1,25$, které jsou charakteristické žlutě oranžovým barevným odstínem. Mají nejvyšší hodnoty souřadnice a^* , tedy příspěvku červené barvy a jsou také nejtmavší z celé řady, to dokazují hodnoty souřadnice L^* (84,57 – 85,71). Žlutě oranžový odstín pigmentů potvrzují také hodnoty H° (tabulka 14 v přílohoové části). Nejsytější je pigment $x = 0,75$ ($S = 49,22$). Do další skupiny se řadí pigment $x = 0,25$ a pigment $x = 1,75$. Tyto pigmenty mají světle žlutý odstín. Patří také mezi nejsvětlejší pigmenty z této řady podle hodnoty L^* . Sytost ($S = 27,20$) pigmentu $x = 1,75$ je výrazně nižší. Pigmenty $x = 0,5$ a $x = 1,5$ mají podobný barevný odstín H° (cca 88), ale liší se v hodnotách sytosti, kdy pigment $x = 0,5$ je sytější a má také vyšší hodnotu souřadnice b^* než pigment $x = 1,5$.

Jako nejžlutější pigment lze označit $x = 0$, který neobsahuje žádné ytrium. Důkazem je nejvyšší hodnota souřadnice b^* (49,47), tedy příspěvek žluté barvy, a také hodnota H° (89,73), což je hodnota, která se velmi blíží ideálně žlutému odstínu, který má hodnotu 90. Naopak nejméně výrazný pigment je $x = 2$, který neobsahuje žádný bismut. Tento pigment má odstín

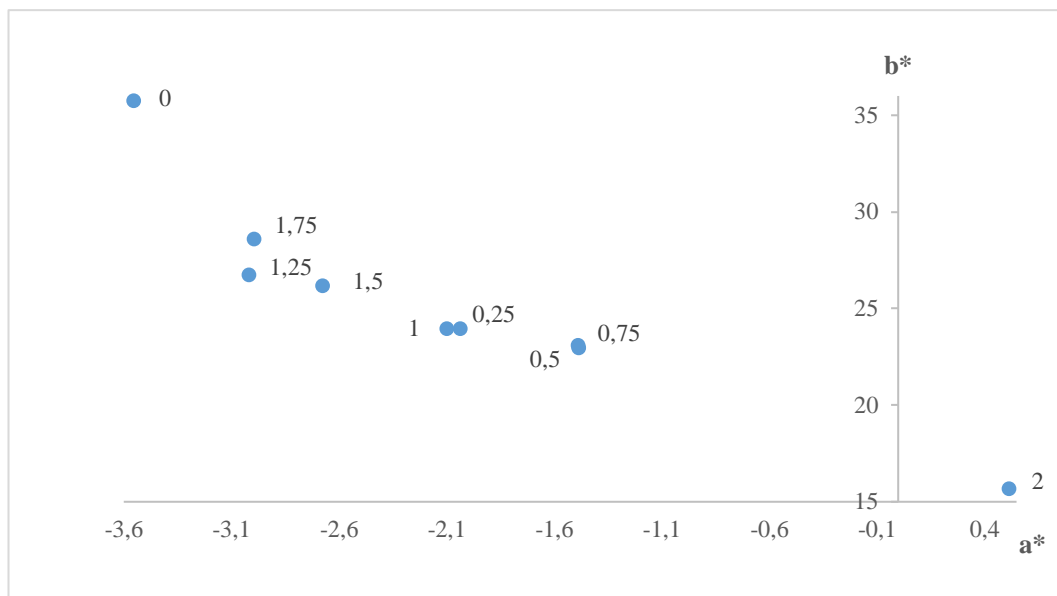
slonové kosti. Je to nejsvětlejší ($L^* = 96,04$) a nejméně sytý ($S = 4,50$) pigment. Souřadnice a^* i b^* jsou u tohoto pigmentu velmi nízké.



Obrázek 14: Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $900\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do organického pojiva

Pigmenty vypálené při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$ byly aplikovány do keramické glazury a na obr. 15 je a^*b^* diagram, který zobrazuje vliv složení na jejich barevnosti. Tyto pigmenty lze rozdělit do tří skupin. První početnou skupinu tvoří pigmenty $x = 0,25$ až $x = 1,75$. Ty mají světlý nažloutlý odstín. Sytost těchto pigmentů je od 23,03 do 28,76 a s přibývajícím množstvím yttria ve vzorku se zvyšuje. Jas je u všech velmi podobný, a to lze vidět na hodnotách souřadnice L^* (88,41 až 89,10). Barevná souřadnice b^* má nízké hodnoty, ale s rostoucím obsahem yttria ve vzorku se zvyšuje (tabulka 14 v přílohové části). Hodnoty souřadnice a^* jsou od -1,49 do 3,00. Hodnoty barevného odstínu H° jsou podobné v rozmezí 93,69 až 96,44 a odpovídají výše zmíněnému odstínu, který není pouze žlutý.

Do další skupiny lze zařadit pigment $x = 0$, který je nejtmaší ($L^* = 86,51$), a také nejsytější ($S = 35,94$). Tento pigment má žlutý odstín a je nejvýraznější. U tohoto pigmentu je také největší hodnota souřadnice b^* (35,76), tedy příspěvek žluté barvy. Naopak pigment $x = 2$ má bílý odstín, kdy hodnota H° je 88,12 a z celé řady je nejnižší. Tento pigment je světlý ($L^* = 89,03$) a je doprovázen nejnižší sytostí ($S = 15,68$).



Obrázek 15: Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $900\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do glazury G 07016

Velikost částic u pigmentů vypálených při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$ je velmi podobná (tabulka 4) až na pigment, který neobsahuje žádné ytrium, tedy $x = 0$, ten má výrazně větší velikost částic, a to hlavně z důvodu spékavosti tohoto vzorku. Avšak tento pigment dosahuje lepší monodisperzity, jak lze vidět u parametru span. U ostatních pigmentů není vidět žádný měnící se trend velikosti částic se změnou složení. Střední velikost částic d_{50} je v rozmezí od $0,90\text{ }\mu\text{m}$ do $1,40\text{ }\mu\text{m}$. Nejmenší velikost částic má pigment $x = 1,75$. Pigmenty jsou různě monodisperzní, to dokazuje parametr span, který je v rozsahu 3,26 až 5,47. Oproti předešlé teplotě výpalu se střední velikost částic nepatrně posunula k vyšším hodnotám.

Tabulka 4: Vliv složení na velikost částic pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou a vypálených při teplotě 900 °C

x	Velikost částic [μm]			span
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	
0	0,51	3,96	13,42	3,26
0,25	0,36	1,18	4,77	3,75
0,50	0,33	1,28	5,95	4,38
0,75	0,32	1,28	5,97	4,42
1	0,31	1,23	7,06	5,47
1,25	0,33	1,31	5,21	3,72
1,50	0,31	1,40	7,25	4,97
1,75	0,28	0,90	3,35	3,39
2	0,39	1,42	6,69	4,44

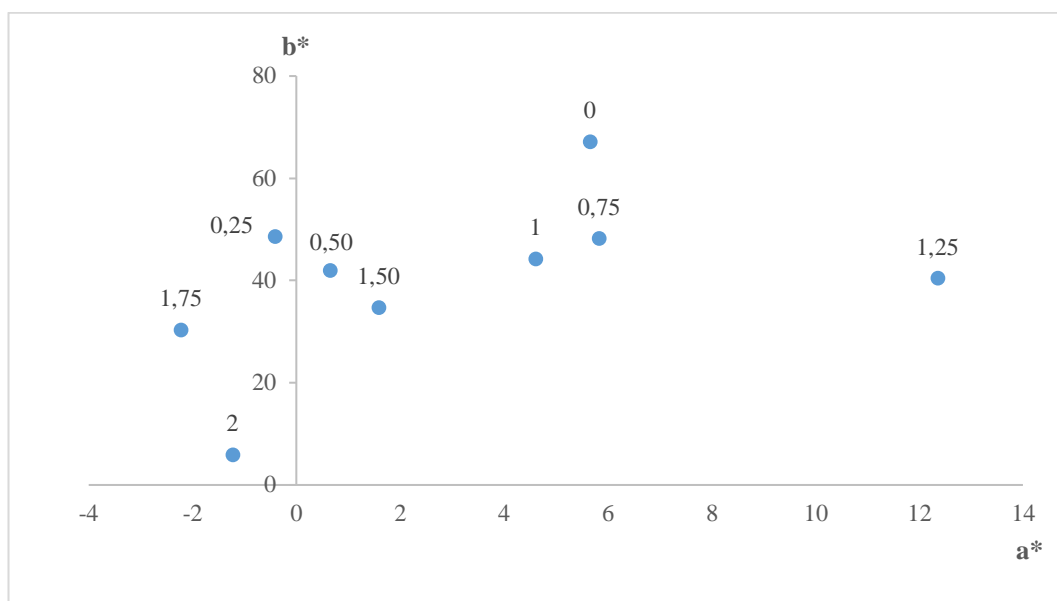
4.2.3 Vliv složení na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ vypálených při teplotě 950 °C

Obr. 16, na kterém je zobrazen a^*b^* diagram, znázorňuje vliv složení na barevnost pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ vypálených při teplotě 950 °C a aplikovaných do organického pojivového systému. Z hlediska barevných vlastností lze pigmenty rozdělit do několika skupin.

Do první skupiny se řadí pigment $x = 0$. Tento pigment je ze všech pigmentů připravených keramickou metodou nejsytější ($S = 67,19$) a má také nejvyšší hodnotu souřadnice b^* (67,19). Pigment má výrazně žlutý barevný odstín ($H^\circ = 85,19$), ale v porovnání s ostatními pigmenty je tmavší ($L^* = 82,11$). Do další skupiny patří pigment $x = 1,25$. Od zbývajících se liší vyšší hodnotou souřadnice a^* (12,35) a svým jasem $L^* = 76,88$. Ze všech připravovaných pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému je nejtmavší ($L^* = 76,88$). Barevný odstín tohoto pigmentu je $H^\circ = 73,01$ a lze jej charakterizovat jako tmavě žlutě oranžový. Výrazně odlišný pigment je $x = 2$, protože má barvu slonové kosti. Je nejsvětější z celé řady pigmentů připravených při teplotě 950 °C ($L^* = 94,86$) a nejméně sytý ($S = 6,08$). Obě barevné souřadnice jsou velmi nízké.

Další skupinu tvoří pigmenty $x = 0,75$ a $x = 1$, které mají podobné hodnoty barevné souřadnice H° (83 a 84). Barvu těchto pigmentů lze charakterizovat jako žlutě oranžovou. Ovšem rozdíl je v tom, že pigment $x = 0,75$ má vyšší souřadnici b^* (48,19) a je sytější

($S = 48,55$) než pigment $x = 1$ ($b^* = 44,20$; $S = 44,44$). Za žlutý lze označit pigment, kde $x = 0,25$; $0,50$; $1,50$. Barevný odstín H° je v intervalu $87,39 - 90,48$. Rozdílná u těchto pigmentů je souřadnice b^* a sytost S , což lze vidět v tabulce 15 v přílohoé části. Pigment $x = 1,5$ není výrazně sytý ($S = 34,81$), naopak pigment $x = 0,25$ má velmi vysokou sytost ($S = 48,65$). Nejméně zajímavý pigment se žlutým odstínem je $x = 1,75$, který má nízkou hodnotu souřadnice b^* ($30,32$) i sytost S ($30,40$). Tento pigment je také velmi světlý ($L^* = 89,04$).

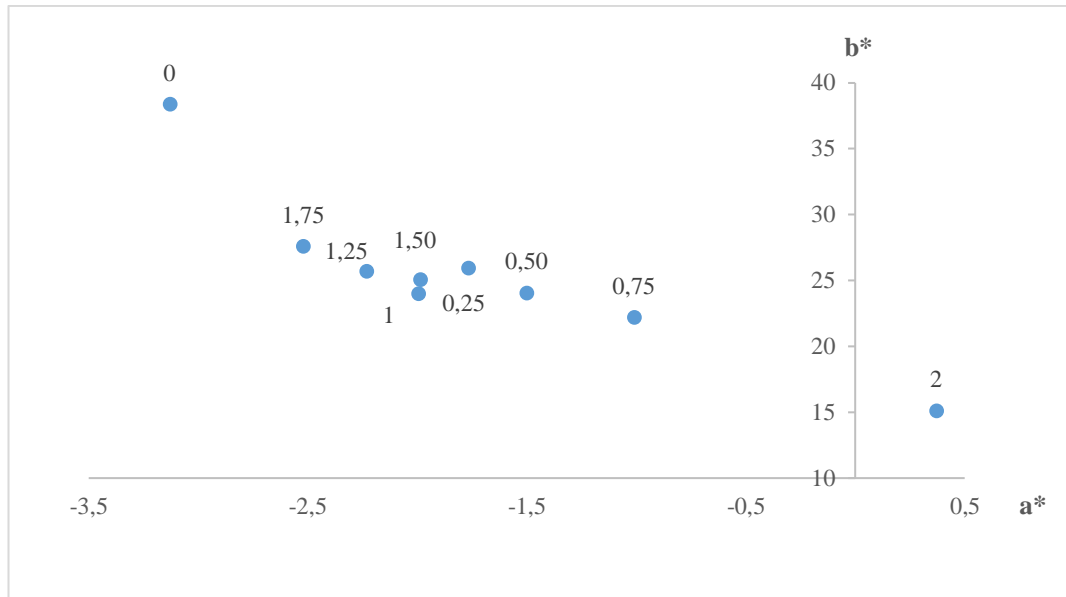


Obrázek 16: Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do organického pojiva

Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů aplikovaných do transparentní keramické glazury je zobrazen na a^*b^* diagramu (obr. 17). Všechny pigmenty byly vypáleny při teplotě $950\text{ }^\circ\text{C}$. Tak jako u předešlých teplot výpalu je možné rozdělit pigmenty do tří skupin.

Poměrně rozsáhlou barevně nevýraznou skupinou jsou pigmenty, kde $x = 0,25$ až $1,75$. Pigmenty nejsou syté, hodnota sytosti S je v intervalu $22,22 - 27,70$. Souřadnice a^* i b^* jsou podobné a až na jeden pigment velmi nízké. Barevný odstín H° má hodnoty od $92,60$ do $98,22$. Barva se dá charakterizovat jako bílá se slabě žlutým zabarvením, ale to je spojeno s vysokým jasnem L^* . Všechny souřadnice a hodnoty jsou podrobně uvedeny v tabulce 15 v přílohoé části. Pigment, kde $x = 0$, který neobsahuje žádné ytrium, je barevně zajímavější a výraznější. Dokazuje to hlavně hodnota souřadnice b^* ($38,33$) a sytosti S ($38,51$). Pigment je z celé řady nejtmavší ($L^* = 86,99$). Na druhé straně je barevně nejméně zajímavý a výrazný pigment, který

neobsahuje žádný bismut, tedy $x = 2$. Tento pigment je nejsvětlejší ($L^* = 89,86$), ale nejméně sytý ($S = 15,11$) a má také nejnižší hodnotu souřadnice b^* ($15,11$).



Obrázek 17: Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do glazury G 07016

Změnu velikosti částic v závislosti na složení pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ zobrazuje tabulka 5. Teplota výpalu u těchto pigmentů byla $950\text{ }^\circ\text{C}$. Hodnota střední velikosti částic a také hodnota d_{90} je největší u pigmentu $x = 0$. Tak jako u předešlých teplot výpalu, což souvisí se spékavostí daného vzorku při této teplotě. Naopak nejmenší střední velikost částic má pigment $x = 0,75$. Se změnou složení se velikost částic až na výše zmíněný vzorek ($x = 2$) příliš nemění. Parametr span je u těchto pigmentů v rozsahu 3,10 až 5,18. Střední velikost částic u pigmentu $x = 0$ je větší než u předešlých teplot výpalu. U ostatních pigmentů se tato velikost jen zanedbatelně mění.

Tabulka 5: Vliv složení na velikost částic pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou a vypálených při teplotě 950 °C

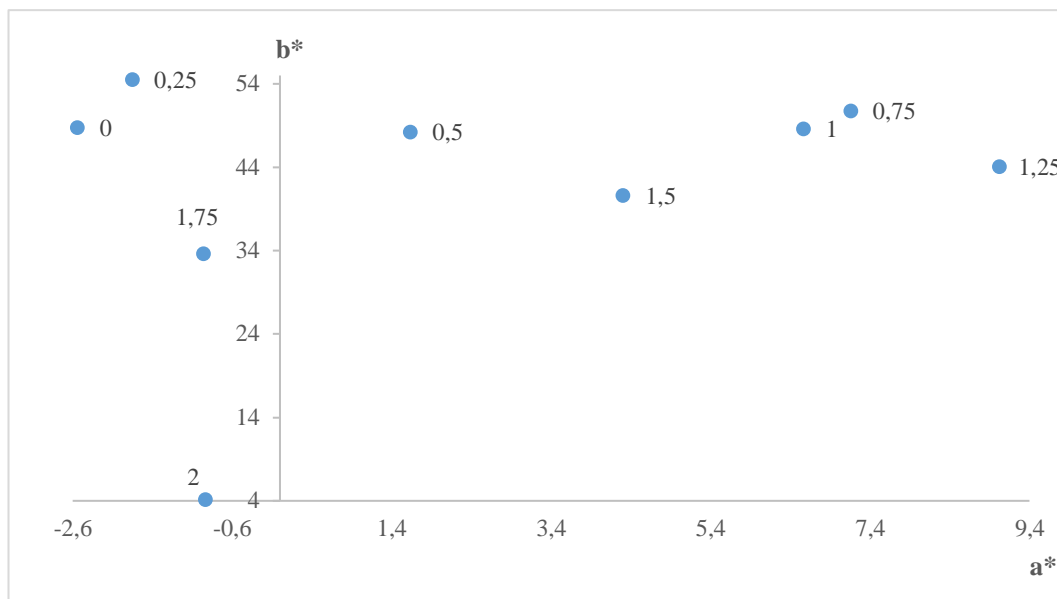
x	Velikost částic [μm]			span
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	
0	0,66	4,87	25,56	5,11
0,25	0,35	1,35	7,34	5,18
0,50	0,31	1,08	4,66	4,03
0,75	0,30	0,98	3,33	3,10
1	0,30	1,08	4,17	3,58
1,25	0,33	1,28	5,54	4,06
1,50	0,34	1,16	4,42	3,51
1,75	0,34	1,25	6,03	4,56
2	0,38	1,34	5,23	3,62

4.2.4 Vliv složení na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ vypálených při teplotě 1000 °C

Pigmenty připravené výpalem při 1000 °C a následně aplikované do organického pojivového systému vystihuje obr. 18, na kterém lze popsat vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů.

Žlutý barevný odstín lze přisuzovat pigmentům, kde $x = 0; 0,25; 0,5$ a $1,75$. Hodnota barevného odstínu H° u těchto pigmentů je téměř stejná (cca 92), pouze pigment $x = 0,5$ má nepatrně odlišný odstín, což dokazuje hodnota $H^\circ = 88,07$. Pigmenty jsou podobně světlé, ale liší se v hodnotách souřadnice b^* a v sytosti S , to lze vidět v tabulce 16 v přílohové části. Pigment $x = 0,25$ je nejsytější z celé řady. Další pigmenty mají žlutě oranžový odstín a hodnoty H° jsou v intervalu 78,43 – 83,96. Jedná se o pigmenty, kde $x = 0,75$ až $1,50$. Pigmenty jsou stejně světlé. Pouze pigment $x = 1,25$ má hodnotu jasu $L^* = 80,47$ a je to nejtmavší pigment z celé řady. Tento pigment má také vyšší hodnotu souřadnice a^* (9,02) a to se odráží na jeho hodnotě barevného odstínu ($H^\circ = 78,43$).

Nejvíce odlišný je pigment $x = 2$. Tento pigment má barevný odstín slonové kosti a hodnotu $H^\circ = 102,68$. Je to také nejsvětější pigment ($L^* = 94,51$). Má nejnižší hodnotu souřadnice b^* (4,18). Sytost tohoto pigmentu je velmi nízká ($S = 4,28$).

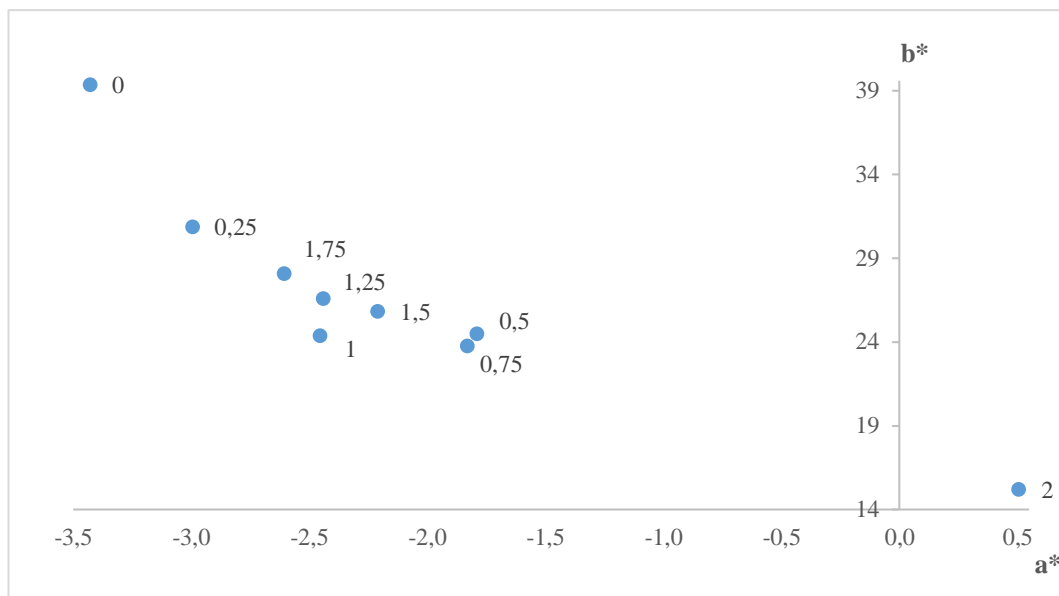


Obrázek 18: Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do organického pojiva

Diagram, který je na obr. 19, znázorňuje vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$, které byly vypáleny při teplotě $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovány do keramické glazury. Tak jako u předešlých teplot výpalu lze pigmenty rozdělit do tří skupin.

Nejobsáhlejší skupinou jsou pigmenty $x = 0,25$ až $x = 1,75$. Tyto pigmenty mají podobný světle nažloutlý barevný odstín, což lze pozorovat z hodnot H° , které se pohybují cca 95. Sytost S těchto pigmentů je v intervalu 23,84 až 31,03, z toho vyplývá, že pigmenty nejsou příliš syté. Jas L^* je u všech pigmentů ve velmi úzkém intervalu cca 88 až 89 a je podrobně uveden v tabulce 16 v přílohové části. Se změnou složení se hodnoty červené souřadnice a^* nemění významně. Žlutá souřadnice b^* je nepatrně vyšší u pigmentu $x = 0,25$ a $x = 1,75$ než u ostatních výše popisovaných v tomto intervalu, ale na barevný odstín to nemá téměř žádný vliv.

Do další skupiny lze zařadit pigment $x = 0$. Tento pigment je barevně nejzajímavější, protože má výrazný žlutý odstín. Je to vidět na hodnotě souřadnice b^* (39,39) i sytosti S (39,54). Tyto hodnoty jsou z celé řady nejvyšší. Naopak nejnižší je u tohoto pigmentu hodnota jasu L^* (86,31). Opak tohoto pigmentu je pigment, kde $x = 2$. Ten má nejnižší hodnotu souřadnice b^* (15,23) i sytosti S (15,23). Má bílý odstín a hodnota H° (88,10) je nejnižší z celé koncentrační řady a zároveň je to nejsvětlejší pigment ($L^* = 89,39$).



Obrázek 19: Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do glazury G 07016

Vliv složení na velikost částic pigmentů zobrazuje tabulka 6. Pigmenty byly vypáleny při teplotě $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Zde se projevuje významně vliv slinování některých pigmentů, hlavně pigmentu $x = 0$ a $x = 0,25$, což dokazují hodnoty d_{50} a d_{90} , které jsou nezanedbatelně vyšší. Ovšem s rostoucím obsahem yttria ve vzorku velikost částic klesá od pigmentu $x = 0$ až po $x = 1$ v intervalu hodnot d_{50} od $5,66\text{ }\mu\text{m}$ po $0,97\text{ }\mu\text{m}$. S dalším přidavkem yttria ve vzorku se střední hodnota částic příliš nemění a je v intervalu $1,23 - 1,29\text{ }\mu\text{m}$. Všechny pigmenty mají oproti ostatním teplotám výpalu podobnou hodnotu span, a to v intervalu od $3,03$ do $5,40$. Nicméně oproti předešlým teplotám výpalu se hodnota d_{50} i d_{90} u pigmentů $x = 0$ až $x = 0,75$ výrazně zvýšila.

Tabulka 6: Vliv složení na velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou a vypálených při teplotě 1000 °C

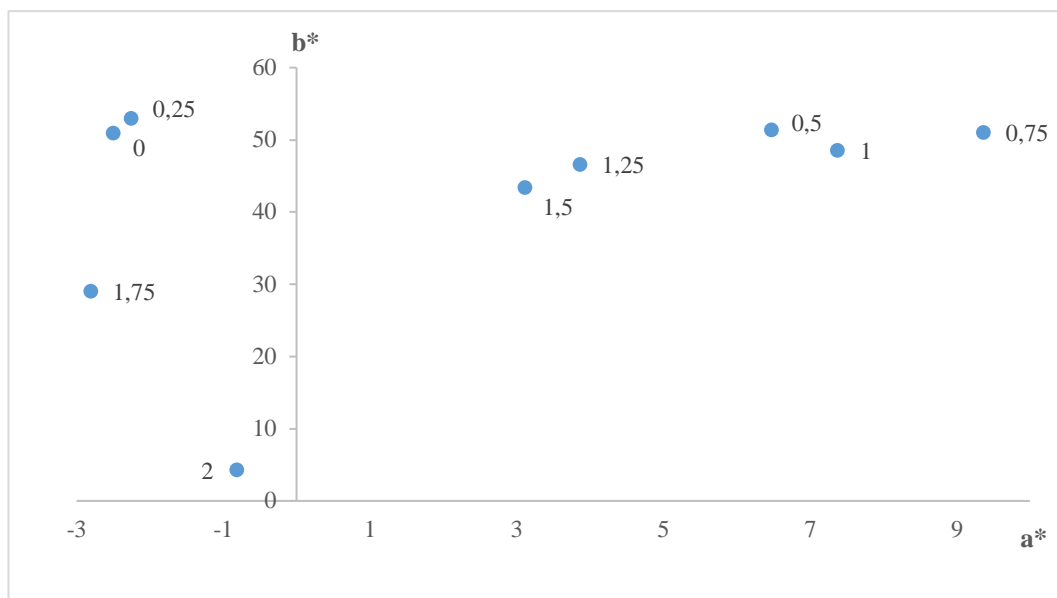
x	Velikost částic [μm]			span
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	
0	0,57	5,66	25,83	4,47
0,25	0,59	3,77	19,68	5,06
0,50	0,38	1,79	8,68	4,65
0,75	0,34	1,61	9,02	5,40
1	0,31	0,97	3,24	3,03
1,25	0,33	1,23	4,56	3,46
1,50	0,33	1,24	5,30	4,03
1,75	0,37	1,23	4,35	3,24
2	0,40	1,29	5,64	4,06

4.2.5 Vliv složení na barevné vlastnosti a velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ vypálených při teplotě 1050 °C

Při nejvyšší teplotě výpalu (1050 °C) u pigmentů, které byly aplikovány do organického pojivového systému, lze sledovat trend barevnosti, který je patrný na a*b* diagramu (obr. 20). S klesajícím množstvím bismutu ve vzorku hodnoty souřadnice b* klesají, tedy příspěvek žluté barvy. To je patrné také na hodnotě sytosti S, a to od pigmentu x = 0,25 až po pigment x = 2.

Barevný odstín pigmentů se s klesajícím množstvím bismutu ve vzorku mění. Pigmenty, ve kterých je obsah bismutu největší (x = 0; 0,25), mají výrazný žlutý odstín. Další snížení obsahu bismutu zapříčinilo změnu barvy ze žluté na žlutě oranžovou, a to u pigmentu x = 0,50 až x = 1,50, tyto pigmenty mají vyšší hodnoty souřadnice a* (3,12 až 9,37). Pigment, kde je přítomno minimální množství bismutu (x = 1,75), má méně výrazný žlutý odstín, hlavně z důvodu nízké hodnoty souřadnice b* (29,18) a sytosti (S = 29,18). Pigment, který neobsahuje žádný bismut, má odstín slonové kosti. Všechny změny barevného odstínu jsou patrné z hodnot H°, které jsou uvedeny v tabulce 17 v přílohové části. Z hodnot sytosti je patrné, že pigmenty, ve kterých převládá množství bismutu nad ytrem, jsou sytější. Nejsytější je pigment x = 0,25 (S = 53,07). Souřadnice b* je vyšší také u pigmentů, kde je více bismutu (x = 0 až x = 0,75), a to v intervalu 50,94 – 53,02.

Jas L^* se u pigmentů v celé řadě se složením mění a hodnoty jsou v intervalu od 80,85 do 92,79. Nejtmavší je pigment $x = 0,75$, naopak nejsvětější je pigment $x = 2$, který má současně nejnižší hodnotu souřadnice b^* (4,32) a sytosti S (4,40).

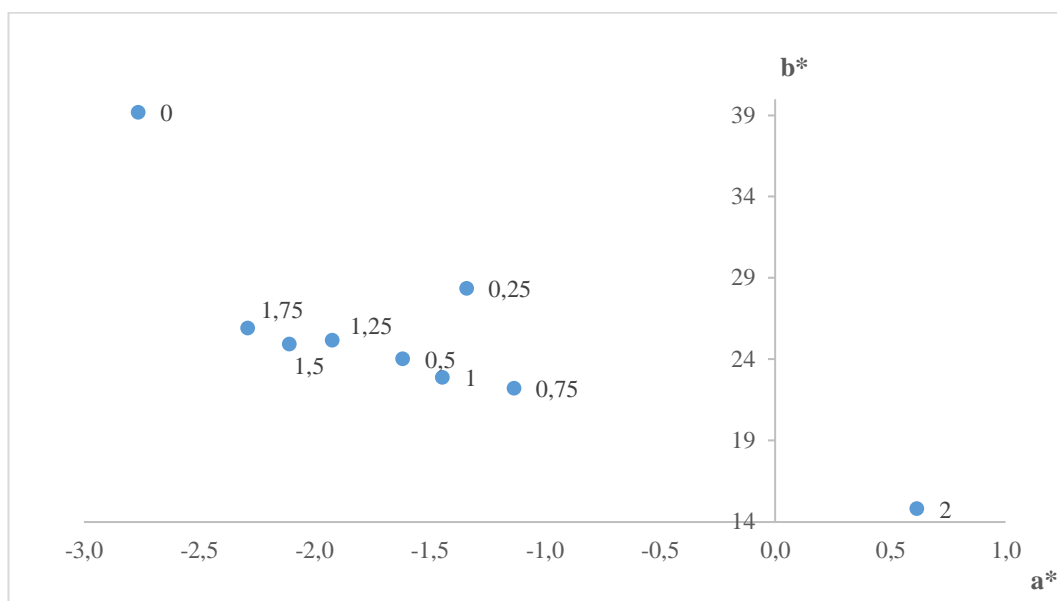


Obrázek 20: Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $1050\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do organického pojiva

Další zvýšení teploty výpalu o $50\text{ }^\circ\text{C}$ na teplotu $1050\text{ }^\circ\text{C}$ u pigmentů aplikovaných do keramické glazury nezpůsobilo výraznější barevné změny a pigmenty jsou rozděleny opět do tří skupin, tak jak tomu bylo u předešlých teplot výpalu. Je to patrné z a^*b^* diagramu, který je znázorněn na obr. 21.

Do první skupiny opět patří pigmenty $x = 0,25$ až $x = 1,75$. Hodnoty jasu L^* leží v číselném intervalu $84,66 - 86,64$. Pigmenty nejsou barevně příliš zajímavé hlavně z důvodu nižších hodnot sytosti ($22,22$ až $28,35$) a souřadnice b^* ($22,25$ až $28,38$). Odráží se také na barevném odstínu těchto pigmentů, který je bílý až nažloutlý a lze to vidět i z hodnot H° , které jsou v úzkém intervalu (tabulka 17 v přílohové části).

Do další skupiny lze zařadit pigment, který je barevně nejzajímavější a neobsahuje žádné ytrium, a to $x = 0$. Barevný odstín H° ($94,04$) je možné charakterizovat jako žlutý. Pigment je z celé řady nejtmavší ($L^* = 84,18$) a nejsytější ($S = 39,29$) a má nejvyšší hodnotu souřadnice b^* ($39,20$). Ve třetí skupině se nachází pigment $x = 2$, který má odstín slonové kosti ($H^\circ = 87,62$). Tento pigment, který neobsahuje žádný bismut, je nejsvětější z celé koncentrační řady ($L^* = 87,01$). Naopak není příliš sytý ($S = 14,83$) a má nižší hodnotu souřadnice b^* ($14,82$).



Obrázek 21: Vliv složení na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $1050\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do glazury G 07016

Tabulka 7 znázorňuje vliv složení na velikost částic pigmentů vypálených při teplotě $1050\text{ }^\circ\text{C}$. S rostoucím obsahem yttria ve vzorku velikost částic klesá, a to od pigmentu $x = 0$ až po pigment $x = 1,25$. Po následném zvýšení obsahu yttria ve vzorku se velikost částic významně nemění. Pigment $x = 0$, který neobsahuje žádné yttrium, má největší velikost částic, jak vyplývá z hodnot d_{50} a d_{90} . Naopak nejmenší velikost částic má pigment, kde $x = 1,25$ a jeho střední hodnota částic je $d_{50} = 0,81\text{ }\mu\text{m}$. Pigmenty vypálené při teplotě $1050\text{ }^\circ\text{C}$ jsou více monodisperznější než při ostatních teplotách výpalu, což dokazují hodnoty parametru span. Pigmenty, které obsahují více yttria než bismutu, vykazují menší střední velikost částic d_{50} oproti ostatním teplotám výpalu.

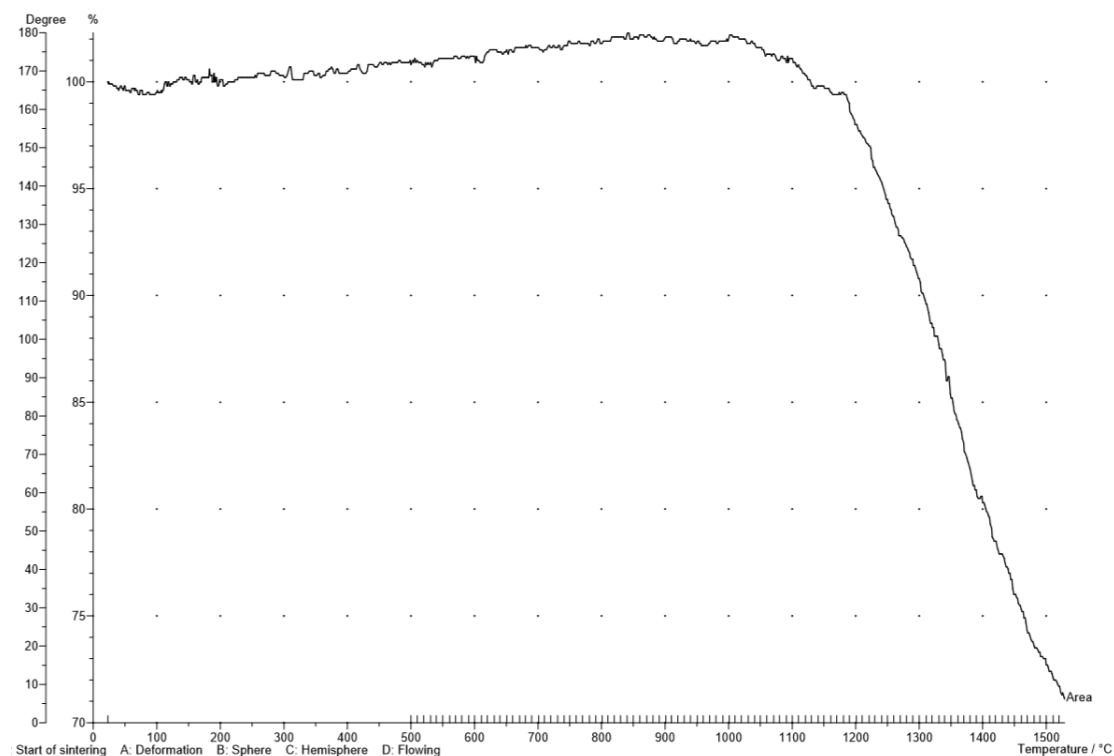
Tabulka 7: Vliv složení na velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou a vypálených při teplotě 1050 °C

x	Velikost částic [μm]			span
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	
0	0,71	6,72	24,29	3,51
0,25	0,49	3,59	15,27	4,12
0,50	0,35	1,64	9,78	5,76
0,75	0,32	1,27	5,30	3,92
1	0,31	1,16	4,89	3,95
1,25	0,29	0,81	2,45	2,65
1,50	0,38	0,84	2,47	2,43
1,75	0,32	0,92	3,28	3,23
2	0,35	1,01	3,14	2,76

4.3 Hodnocení vybraných vlastností pigmentu typu BiYCe_2O_7 připraveného keramickou metodou

U pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného keramickou metodou byla proměřena termická stabilita na žárovém mikroskopu. Byl vybrán pigment vypálený při teplotě 1000 °C. Měření probíhalo v teplotním intervalu 25 – 1500 °C (obr. 22).

Na žárově mikroskopické křivce je patrný nárůst plochy o cca 2 % až do teploty smršťování, která byla stanovena experimentálně, a to na 1060 °C. Další zvýšení teploty má za následek snížení plochy o cca 30 %. Ačkoliv teplota sintrování nebyla přístrojem detekována, tak lze předpokládat, že důsledek této změny plochy je právě začátek spékání (sintrování). Vzorek je termicky stabilní do teploty 1060 °C a splňuje požadavky na keramický pigment.



Obrázek 22: Termické chování pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného keramickou metodou a vypáleného při teplotě 1000 °C

U pigmentu BiYCe_2O_7 , který byl připraven keramickou metodou, bylo pro všechny teploty výpalu provedeno měření pro zjištění fázového složení. Měření probíhalo na rentgenovém difraktometru. V tabulce 8 je přehledně znázorněna identifikovaná sloučenina, krystalografická soustava a prostorová grupa. Difraktogramy jednotlivých pigmentů jsou k nahlédnutí v přílohové části (obr. 43 až 47).

Z měření je patrné, že všechny pigmenty jsou jednofázové. Pro nejnižší dvě teploty byla identifikovaná sloučenina $\text{CeO}_{1,88}$ s kubickou strukturou a prostorovou grupou symetrie Fm-3m. Pro další teploty výpalu byla identifikovaná sloučenina CeO_2 , která má stejnou kubickou strukturu i prostorovou grupu jako $\text{CeO}_{1,88}$. To, že se podařilo připravit jednofázový pigment je pozitivní výsledek. Oxid ceričitý má defektní kubickou strukturu stejně jako pyrochlorové sloučeniny, tzn. že připravený pigment lze charakterizovat pyrochlorovou strukturou.

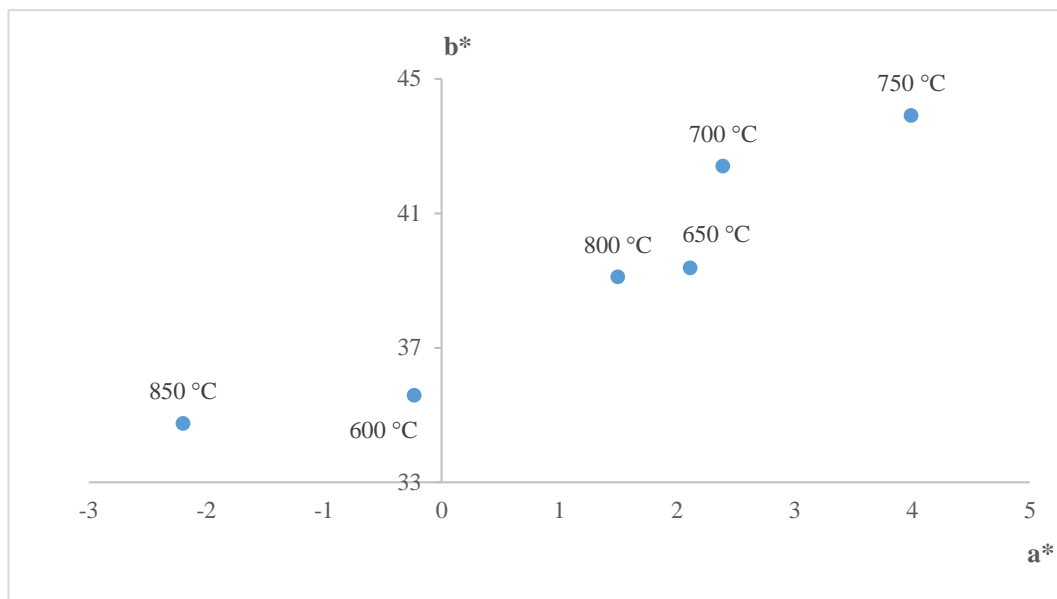
Tabulka 8: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného keramickou metodou

T [°C]	Identifikovaná sloučenina	Krystalografická soustava	Prostorová grupa
850	$\text{CeO}_{1,88}$	kubická	Fm-3m
900	$\text{CeO}_{1,88}$	kubická	Fm-3m
950	CeO_2	kubická	Fm-3m
1000	CeO_2	kubická	Fm-3m
1050	CeO_2	kubická	Fm-3m

4.4 Hodnocení vlastností pigmentu typu BiYCe_2O_7 připraveného metodou suspenzního mísení surovin

Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného metodou suspenzního mísení surovin a aplikovaného do organického pojivového systému zobrazuje a^*b^* diagram na obr. 23. Z diagramu je patrný trend souřadnice b^* , kdy se zvyšující se teplotou výpalu roste hodnota této žluté souřadnice až do teploty 750 °C, ale další zvýšení teploty má za následek snížení této hodnoty. Stejný trend lze sledovat také u souřadnice a^* . U jasu L^* lze také pozorovat trend, kdy světlost pigmentů klesá do teploty 750 °C, ale poté se významně zvyšuje s rostoucí teplotou výpalu (tabulka 18 v přílohové části).

Všechny pigmenty mají žlutý odstín, což je zajímavé vzhledem k tomu, že tento pigment připravený keramickou metodou měl u všech teplot výpalu žlutě oranžový odstín. U metody SMS tomu odpovídají i hodnoty H° v intervalu 84,81 – 93,62. Pigmenty nejsou tak syté jako u keramické metody. Nejnižší sytost má pigment vypálený při teplotě 850 °C ($S = 34,83$). Pigment vypálený při teplotě 600 °C a 850 °C je světlejší než u ostatních teplot výpalu ($L^* = 89,08; 90,63$). Pigment připravený metodou suspenzního mísení surovin je výrazně světlejší než u keramického způsobu přípravy.

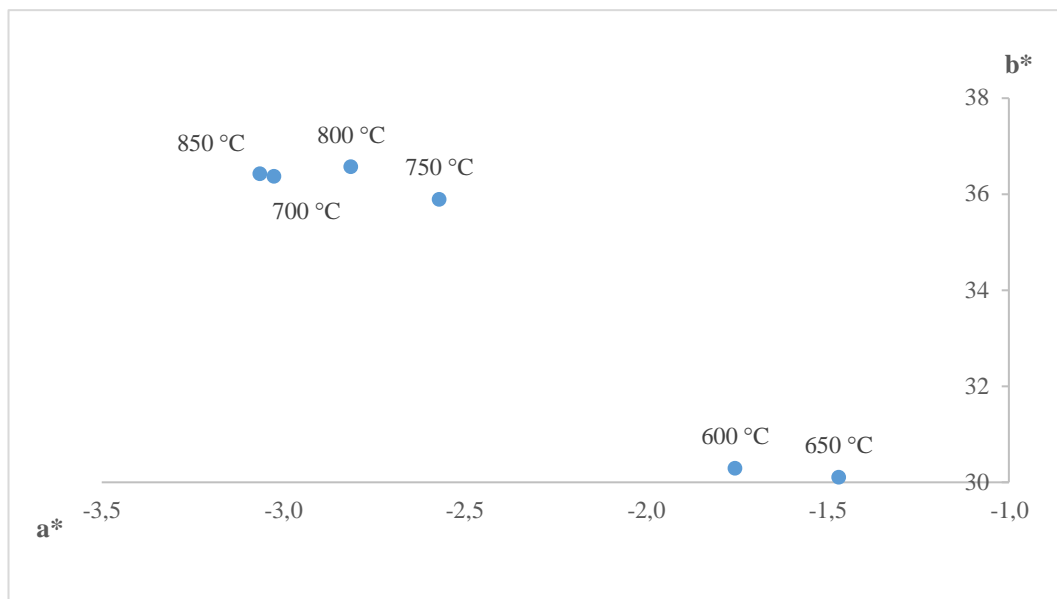


Obrázek 23: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného suspenzním mísením surovin a aplikovaného do organického pojiva

Na obr. 24 je znázorněn vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu BiYCe_2O_7 , který byl připraven metodou suspenzního mísení surovin a následně aplikován do keramické glazury. V a^*b^* diagramu lze pigmenty rozdělit do dvou skupin.

Do první skupiny lze zařadit pigment, který byl vypálený při teplotě 600 °C a 650 °C. Tyto pigmenty mají hodnotu H° cca 93, což odpovídá žlutému odstínu. Pigmenty mají nižší hodnotu souřadnice b^* (cca 30) a sytosti S (cca 30). Do druhé skupiny se řadí zbytek pigmentů vypálených při vyšších teplotách. Lze pozorovat změnu barevného odstínu, který je žlutě oranžový, což je vidět také na změně hodnoty H° , která se zvýšila (tabulka 18 v přílohové části). Souřadnice b^* (cca 36) a sytost S (cca 36) se také zvýšila. Světlost L^* u všech pigmentů je podobná v intervalu 86,96 – 87,62.

U pigmentu připraveného metodou suspenzního mísení surovin lze vypočítat, že má výrazně žlutější odstín než pigment připravený keramickým způsobem. Tato změna je zapříčiněna vyšší hodnotou žluté souřadnice b^* . Pigmenty připravené suspenzním mísením surovin jsou sytější a tmavší. Z těchto důvodů se jeví metoda SMS jako vhodnější způsob přípravy pigmentu BiYCe_2O_7 pro aplikaci do keramické glazury než metoda keramická.



Obrázek 24: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného suspenzním mísením surovin a aplikovaného do transparentní keramické glazury G 07016

U pigmentu BiYCe_2O_7 , který byl připraven metodou suspenzního mísení surovin, byla měřena distribuce velikosti částic a výsledky z měření jsou zaznamenány v tabulce 9. Byl sledován vliv teploty výpalu na velikost částic. Střední velikost částic d_{50} se od teploty 600 °C po teplotu 750 °C významně nemění, stejně tak parametr span. Další zvýšení teploty ale už má za následek zvětšení velikosti částic (d_{50} a d_{90}). U těchto teplot už docházelo také ke slinování vzorku. Parametr span je u těchto teplot menší, což znamená, že pigmenty vypálené při vyšší teplotě jsou více monodisperzní.

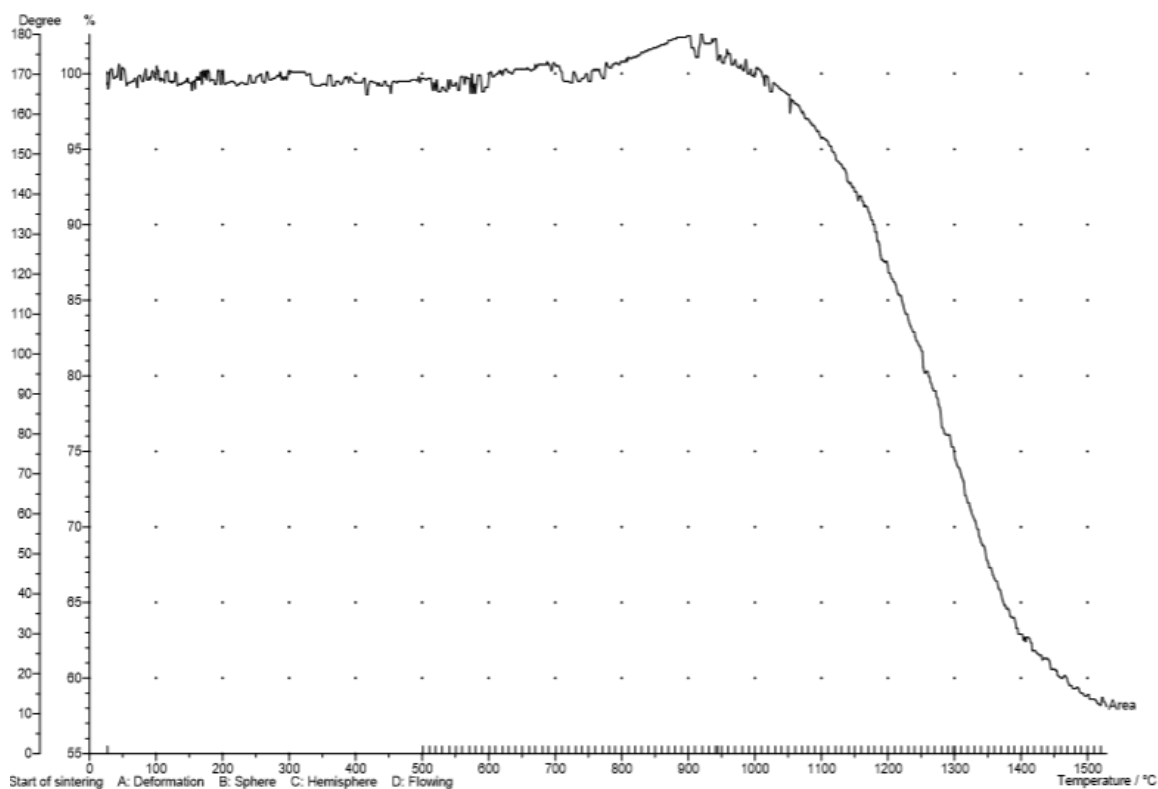
Pokud se porovnají hodnoty velikosti částic pigmentu BiYCe_2O_7 z metody SMS a hodnoty velikosti částic připravené keramickým způsobem, tak je zřejmé, že střední velikost částic je u obou způsobů přípravy velmi podobná. Ovšem hodnoty d_{90} a parametr span je u SMS výrazně větší.

Tabulka 9: Vliv teploty výpalu na velikost částic pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného suspenzním mísením surovin

T [°C]	Velikost částic [μm]			span
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	
600	0,34	1,38	9,67	6,74
650	0,32	1,25	8,40	6,46
700	0,30	1,16	8,22	6,82
750	0,30	1,20	8,28	6,63
800	0,33	1,75	10,48	5,79
850	0,34	1,70	9,98	5,67

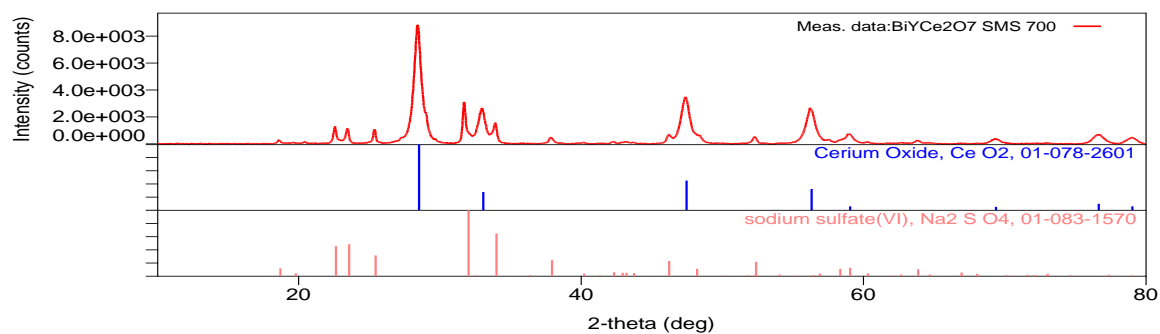
Pigment BiYCe_2O_7 připravený metodou suspenzního mísení surovin a vypálený při teplotě 750 °C, byl podroben měření pro zjištění jeho termické stability. Záznam měření, které proběhlo na žárovém mikroskopu, je zobrazeno na obr. 25. Na žárově mikroskopické křivce je sledována závislost změny plochy neboli velikosti tablety na zvyšující se teplotě v intervalu 25 - 1500 °C.

Nárůst plochy o cca 3 % je spojen s teplotou smršťování a jelikož nebyla přístrojem detekována, tak musela být odečtena experimentálně. Přístroj nedetekoval poté žádné další teploty. Ovšem po zvýšení teploty nad 1000 °C dochází k úbytku plochy o 40 %, což je způsobeno sintrováním vzorku. Na konci křivky lze sledovat možný začátek měknutí. Pigment je termicky stabilní do teploty 960 °C a lze ho považovat za keramický pigment. Oproti ostatním způsobům výroby má tento pigment horší termickou stabilitu.



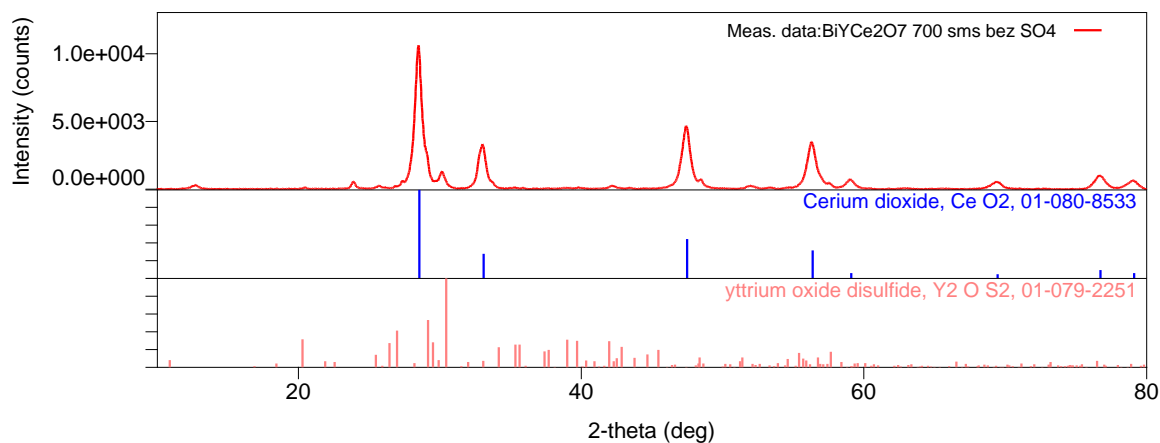
Obrázek 25: Termické chování pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného suspenzním mísením surovin a vypáleného při teplotě $750\text{ }^\circ\text{C}$

Pigment BiYCe_2O_7 připravený metodou suspenzního mísení surovin musel být po výpalu promýván destilovanou vodou, aby byl zbaven nežádoucích síranů, které ovlivňují aplikační vlastnosti do organického pojiva. Na obr. 26 je difraktogram pigmentu před promytím (tmavě červená linie). Lze na něm vidět dvě fáze. První fáze oxid ceričitý, který je žádoucí a potvrzuje vznik pigmentu s pyrochlorovou strukturou (modrá linie). Druhá fáze je nežádoucí a jedná se o síran sodný (světle červená linie).



Obrázek 26: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného metodou SMS při teplotě výpalu $700\text{ }^\circ\text{C}$ před promytím síranů

Fázové složení vzorku po promytí je zobrazeno na obr. 27. Na difraktogramu je vidět, že promývání mělo pozitivní vliv. Síran sodný zde nebyl detekován. Pigment je dvoufázový, ale jako druhá fáze byla indetifikovaná sloučenina Y_2OS_2 .



Obrázek 27: Fázové složení pigmentu $BiYCe_2O_7$ připraveného metodou SMS při teplotě výpalu $700\text{ }^\circ\text{C}$ po promytí síranů

V tabulce 10 je přehled fázového složení pigmentu $BiYCe_2O_7$ připraveného metodou SMS. Difraktogramy pigmentu jsou na obr. 48 až 53 v přílohoové části. U všech pigmentů byly identifikovány dvě fáze.

Jako první fáze je z větší části oxid ceričitý s kubickou mřížkou a prostorovou skupinou Fm-3m. Druhá fáze byla u pigmentu vypáleného při teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$ identifikovaná sloučenina Y_2OS_2 krystalizujícího v monoklinické soustavě s prostorovou grupou P21/c. Pigment vypálený při teplotě $650\text{ }^\circ\text{C}$ obsahoval jako druhou fázi $\alpha\text{-Ce}_2O_3$ a jeho krystalografická soustava je hexagonální s prostorovou skupinou P321. Vzorek pigmentu vypálený při teplotě $750\text{ }^\circ\text{C}$ kromě výše zmíněného oxidu ceričitého, obsahoval také oxid bismutitý krystalizující v hexagonální soustavě s prostorovou grupou symetrie P31c. Při nejvyšší teplotě výpalu byla identifikovaná sloučenina Y_2BiO_2 , která má tetragonální krystalografickou soustavu s prostorovou grupou I4/mmm. Vzhledem k přítomnosti oxidu ceričitého lze předpokládat, že připravené pigmenty mají pyrochlorovou strukturu, přestože se nepodařilo připravit jednofázový systém $BiYCe_2O_7$.

Tabulka 10: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného suspenzním mísením surovin

T [°C]	Identifikovaná sloučenina	Krystalografická soustava	Prostorová grupa
600	$\text{CeO}_{1,996}$	kubická	Fm-3m
	Y_2OS_2	monoklinická	P21/c
650	$\text{CeO}_{2,024}$	kubická	Fm-3m
	$\alpha\text{-Ce}_2\text{O}_3$	hexagonální	P321
700	CeO_2	kubická	Fm-3m
	Y_2OS_2	monoklinická	P21/c
750	CeO_2	kubická	Fm-3m
	Bi_2O_3	hexagonální	P31c
800	CeO_2	kubická	Fm-3m
	Y_2OS_2	monoklinická	P21/c
850	$\text{CeO}_{1,88}$	kubická	Fm-3m
	Y_2BiO_2	tetragonální	I4/mmm

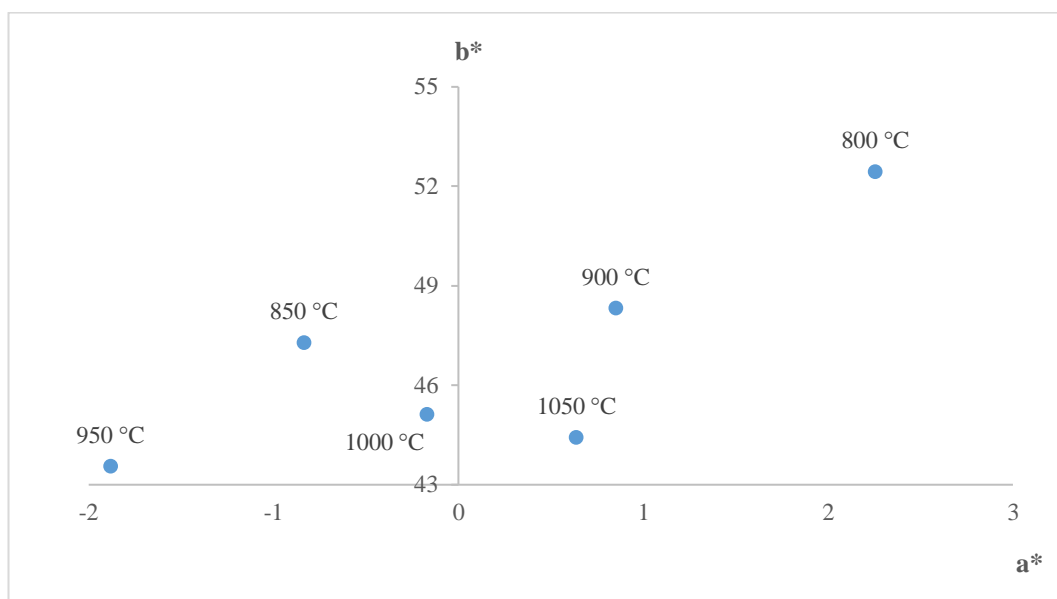
U pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného metodou SMS a vypáleného při teplotě 750 °C byla měřena také hustota, měrná tepelná kapacita a koeficient tepelné vodivosti. Nejprve byla změřena hustota tohoto pigmentu $\rho = 6,8904 \text{ g/cm}^3$. Poté mohla být změřena tepelná kapacita na diferenciálním termickém kalorimetru, a ta byla stanovena na hodnotu $c_p = 0,4684 \text{ J/g}\cdot\text{K}$. Díky znalosti hustoty a tepelné kapacity bylo možné změřit koeficient tepelné vodivosti $\alpha = 0,069 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Hodnotu lze například porovnat s čistým Bi_2O_3 ($\alpha = 1,3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$). Vzniklý pigment s pyrochlorovou strukturou má nižší koeficient tepelné vodivosti než výchozí surovina, takže je méně vodivý, a tudíž došlo ke změně vlastností.

4.5 Hodnocení vlastností pigmentu typu BiYCe_2O_7 připraveného metodou srážení

U pigmentu BiYCe_2O_7 , který byl připraven metodou srážení a aplikován do organického pojivového systému, byl sledován vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti. U a^*b^* diagramu (obr. 28) není patrný žádný trend. Pigmenty mají žlutý barevný odstín a hodnoty H° jsou od 87,54 po 92,48. U keramického způsobu přípravy má tento pigment žlutě oranžový odstín. Tato

změna odstínu u přípravy srážením má za důsledek vyšší hodnotou žluté souřadnice b^* a nižší hodnotou červené souřadnice a^* .

Pigmenty jsou syté v intervalu 44,42 – 52,49, kdy nejsytější je pigment vypálený při teplotě 800 °C. Pigmenty jsou nepatrně sytější oproti keramickému způsobu a výrazně sytější než pigmenty připravené suspenzním mísením surovin. Pigmenty jsou tmavší než u ostatních metod, a to lze pozorovat na hodnotách L^* , které jsou zaznamenány v tabulce 19 v příloho­vé části. Pro aplikaci do organického pojivového systému je tato metoda přípravy pro pigment BiYCe_2O_7 nejlepší variantou.

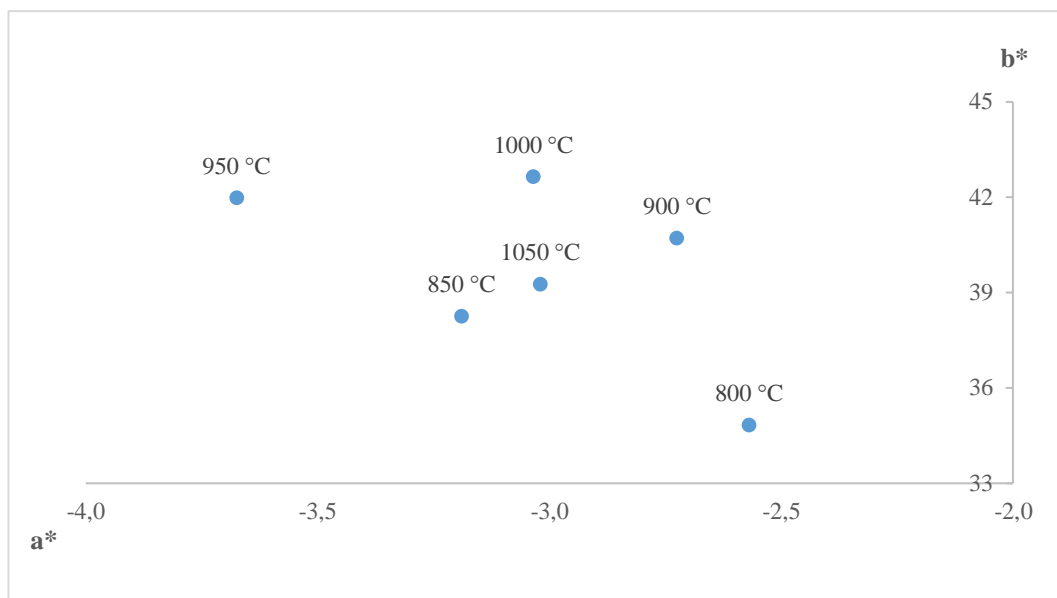


Obrázek 28: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením a aplikovaného do organického pojiva

Pigment BiYCe_2O_7 připravený srážením a aplikovaný do keramické glazury byl podroben měření barevnosti. Výsledkem je a^*b^* diagram zobrazený na obr. 29, který znázorňuje vliv teploty výpalu na barevnost. Souřadnice b^* , tedy příspěvek žluté barvy, se s rostoucí teplotou výpalu zvyšuje až do teploty 1000 °C (tabulka 19 v příloho­vé části). Při této teplotě je pigment nejsytější ($S = 42,77$). Nejméně sytý je pigment vypálený při teplotě 800 °C ($S = 34,94$). Pigmenty mají žlutý barevný odstín a hodnoty H° jsou v úzkém intervalu 93,83 až 95,00. Pigmenty mají podobný jas L^* (cca 85,5) a oproti ostatním metodám jsou tmavší.

Pokud se budou porovnávat barevné vlastnosti u pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného různými způsoby, tak lze konstatovat, že pro aplikaci do keramické glazury je nejvhodnější

metoda srážení. U této metody jsou hodnoty žluté souřadnice b^* i sytosti S nejvyšší. Nejhorší z tohoto pohledu je keramická metoda, která poskytuje nejnižší hodnoty souřadnice b^* i sytosti S.



Obrázek 29: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením a aplikovaného do transparentní keramické glazury G 07016

Tabulka 11 znázorňuje vliv teploty výpalu na velikost částic pigmentu BiYCe_2O_7 , který byl připraven srážením. Střední velikost částic d_{50} se do teploty výpalu 1000 °C nemění a má hodnotu cca $0,90\text{ }\mu\text{m}$, až pigment, který byl připraven při teplotě 1050 °C , má výrazně větší hodnotu $d_{50} = 1,42\text{ }\mu\text{m}$. U hodnoty d_{90} lze sledovat trend, kdy se zvyšující se teplotou výpalu velikost částic narůstá od $4,60\text{ }\mu\text{m}$ do $7,78\text{ }\mu\text{m}$. Toto zvýšení teploty má stejný vliv i na parametr span, který se také postupně zvětšuje.

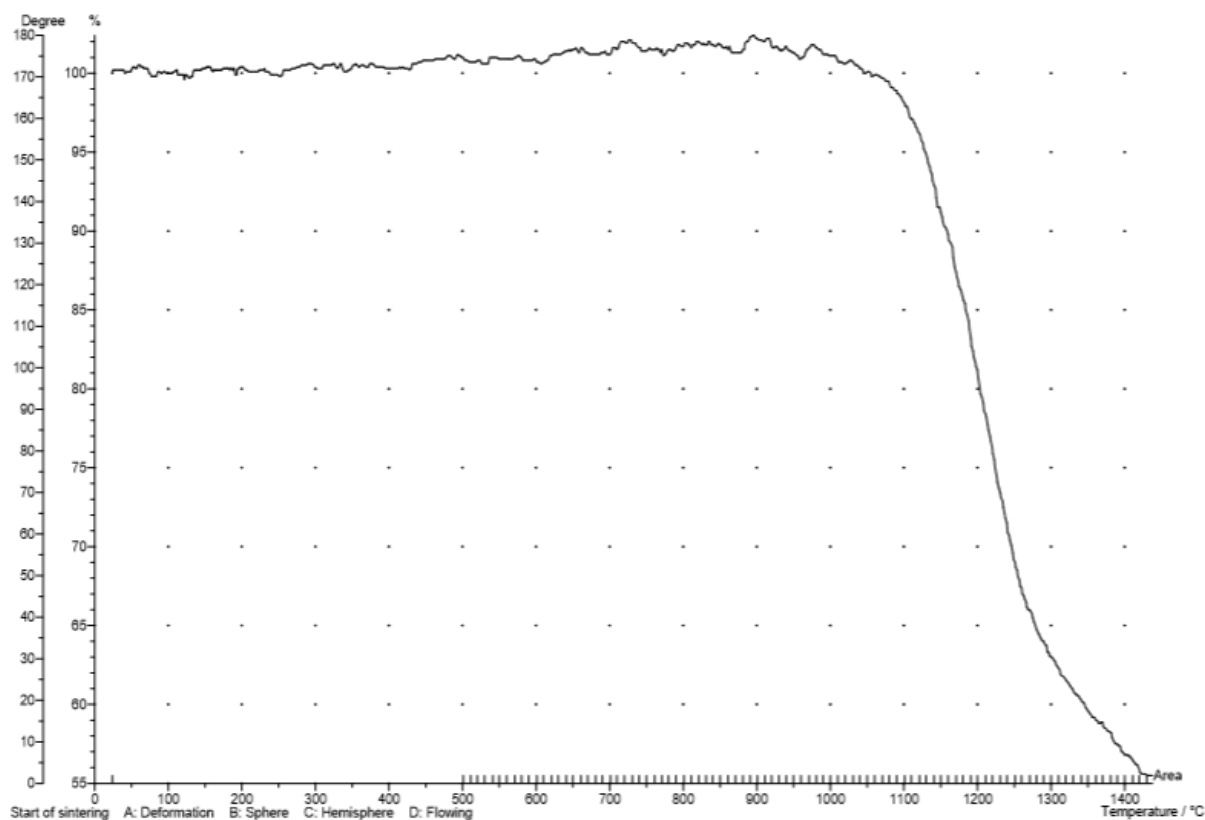
Z výsledků je zřejmé, že pigment BiYCe_2O_7 připravený srážením má střední velikost částic d_{50} menší než u předešlých metod. Avšak hodnoty d_{90} jsou vyšší než u keramického způsobu, ale menší než u SMS. Parametr span je velmi podobný jako u metody SMS, tudíž vyšší než u pigmentů, které byly připravené keramickou metodou.

Tabulka 11: Vliv teploty výpalu na velikost částic pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením

T [°C]	Velikost částic [μm]			span
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	
800	0,32	0,95	4,60	4,49
850	0,30	0,86	4,67	5,09
900	0,30	0,92	5,24	5,25
950	0,31	0,94	5,82	5,87
1000	0,30	0,93	6,57	6,24
1050	0,33	1,42	7,78	5,26

Termická stabilita pigmentu BiYCe_2O_7 byla ověřena u barevně nejzajímavějšího pigmentu, který byl připraven srážením a aplikovaný do keramické glazury. Byl vybrán vzorek vypálený při teplotě 1000 °C. Měření probíhalo na žárovém mikroskopu.

Ze žárově mikroskopické křivky v intervalu 25 – 1400 °C (obr. 30) je viditelný nárůst plochy o cca 3 %. Stejně jako v předchozích případech přístroj nedetekoval žádnou teplotu, a tudíž teplota smršťování byla odečtena experimentálně. U tohoto pigmentu je patrný úbytek plochy v celém intervalu měření o cca 28 %, a to zřejmě z důvodu slinování vzorku. Pigment je termicky stabilní do teploty 1030 °C a lze jej označit za keramický pigment. Oproti pigmentu, který byl připraven keramickou metodou, tak má nepatrně nižší termickou stabilitu, ale vyšší než u pigmentu připraveného suspenzním mísením surovin.



Obrázek 30: Termické chování pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením a vypáleného při teplotě $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením je u všech teplot výpalu stejné (tabulka 12). Tak jako u keramické metody se podařilo připravit jednofázový systém, který se s rostoucí teplotou výpalu nemění.

Identifikovaná látka byl oxid ceričitý s kubickou mřížkou v prostorové skupině symetrie Fm-3m . Stejně jako u předešlých metod, lze předpokládat vznik defektní pyrochlorové struktury. Difraktogram všech pigmentů, a také difraktogram, který porovnává fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného různými způsoby, je zobrazen v přílohou části na obr. 54-60.

Tabulka 12: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením

T [°C]	Identifikovaná sloučenina	Krystalografická soustava	Prostorová grupa
800	CeO_2	kubická	Fm-3m
850	CeO_2	kubická	Fm-3m
900	CeO_2	kubická	Fm-3m
950	CeO_2	kubická	Fm-3m
1000	CeO_2	kubická	Fm-3m
1050	CeO_2	kubická	Fm-3m

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo připravit nový typ žlutého směsného oxidického pigmentu na bázi Bi-Y-Ce. Byly syntetizovány pigmenty typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75; 2,0$. Pigmenty byly připraveny keramickou metodou při teplotách výpalu 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C a 1050 °C. Teplota výpalu byla zvolena na základě výsledků z termické analýzy některých vzorků. U připravených pigmentů byl sledován vliv teploty výpalu a složení na barevné vlastnosti pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury G 07016. Byla také změřena a vyhodnocena distribuce velikosti částic. Všechny pigmenty byly podrobeny rentgenové difrakční analýze. Na základě těchto výsledků byl vybrán pigment BiYCe_2O_7 pro syntézu suspenzním mísením surovin a srážením. U tohoto pigmentu byla také měřena barevnost, distribuce velikosti částic a fázové složení. Na závěr byla u vybraných pigmentů ověřena termická stabilita na žárovém mikroskopu.

Z uvedených výsledků je patrné, že barevně nejzajímavější pigmenty aplikované do organického pojiva jsou ty, které byly vypáleny při teplotě 1050 °C, takže s rostoucí teplotou výpalu se zlepšují jejich barevné vlastnosti. Nicméně pigment $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ vypálený při teplotě 950 °C je nejsytější ($S = 67,43$) a má nejvyšší hodnotu žluté souřadnice b^* (67,19), tudíž má nejlepší barevné vlastnosti ze všech připravených pigmentů. Se změnou složení se barevný odstín pigmentů mění. Žlutý odstín převládá u pigmentů, které obsahují nejvíce bismutu, takže $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ a $\text{Bi}_{1,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ce}_2\text{O}_7$. Ostatní pigmenty mají spíše žlutě oranžový odstín, ale pigment $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ má odstín slonové kosti (obr. 31 a 32 v přílohové části). Všechny pigmenty mají vysokou hodnotu souřadnice L^* , takže jsou světlé. Pigment BiYCe_2O_7 připravený srážením má vyšší hodnoty souřadnice b^* i sytosti S než pigment syntetizovaný keramickou metodou nebo suspenzním mísením surovin. Nejlepší barevné vlastnosti v organickém pojivu má tento pigment po přípravě srážením a výpalu při teplotě 800 °C. U metody suspenzního mísení surovin se barevné vlastnosti pigmentu BiYCe_2O_7 zhoršily oproti ostatním metodám.

Barevné vlastnosti pigmentů připravených keramickou metodou a aplikované do keramické glazury se s teplotou výpalu nepatrně mění. Složení pigmentů má také vliv na barevné vlastnosti. S rostoucí teplotou výpalu mají pigmenty lepší barevné vlastnosti. Pigment $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ je u všech teplot výpalu nejsytější a má nejvyšší hodnotu souřadnice b^* . Tento pigment má žlutý odstín. Naopak pigment $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ je nejméně sytý a má nejnižší hodnotu žluté souřadnice b^* . Zbylé pigmenty mají velmi podobný, nevýrazný nažloutlý odstín (obr. 32 v přílohové části). Obecně však lze konstatovat, že pigmenty po aplikaci do keramické glazury

nejsou příliš výrazné. Barevné vlastnosti u pigmentu BiYCe_2O_7 , který byl připravený srážením, jsou lepší než u metody SMS a keramické metody. Jsou to hlavně vyšší hodnoty souřadnice b^* a sytosti S . Nejhorší barevné vlastnosti má tento pigment při přípravě keramickou metodou. Barevný odstín se také změnil, vzhledem k tomu, že u keramické metody to byla spíše nažloutlá barva, tak u metody SMS a srážení je tento odstín žlutý. Lze konstatovat, že pigmenty připravené metodou SMS a srážením jsou po aplikaci do keramické glazury barevně zajímavější, takže jsou to vhodnější způsoby přípravy, přičemž nejlepší způsob je srážení.

Střední velikost částic u všech připravených pigmentů je v intervalu $0,81 - 6,72 \mu\text{m}$, a to znamená, že pigmenty jsou vhodné pro aplikaci do organického pojiva a keramické glazury. Pigment BiYCe_2O_7 připravený srážením má nejnižší hodnotu d_{50} , naopak největší částice byly připraveny metodou suspenzního mísení surovin. Parametr span, který charakterizuje monodisperznost, má nejnižší hodnoty u keramické metody pro pigment BiYCe_2O_7 . Napříč metodami přípravy tohoto pigmentu jsou změny velikosti částic nepatrné, a tak lze tvrdit, že změna způsobu přípravy má minimální vliv na velikost částic.

Vybrané pigmenty BiYCe_2O_7 připravené keramickou metodou, suspenzním mísením surovin a srážením byly podrobeny měření termické stability na žárovém mikroskopu. Z výsledků je patrné, že pigmenty jsou termicky stabilní do cca 1000°C a splňují tak požadavky na keramické pigmenty. Nejstabilnější je pigment připravený keramickou metodou, naopak nejméně stabilní je pigment připravený suspenzním mísením surovin.

Pigmenty byly podrobeny rentgenové difrakční analýze a měření prokázalo, že se podařilo připravit jednofázový pigment, který má pyrochlorovou strukturu. Je to pigment BiYCe_2O_7 , který byl připraven keramickým způsobem a srážením. Pigment syntetizovaný metodou suspenzního mísení surovin obsahuje dvě fáze.

Cíl diplomové práce byl splněn, protože se podařilo připravit pigmenty, které jsou ekologicky nezávadné, termicky stabilní a mají žlutý odstín. Pigmenty jsou schopné vybarvovat organická pojiva i keramickou glazuru a jejich velikost částic je žádoucí. Vybraný pigment se podařilo připravit více způsoby, což dává větší variabilitu při syntéze nových pigmentů. Největší překážkou může být cena vstupních surovin, ovšem i tato situace se postupem času zlepšuje vzhledem ke zvyšujícímu se tlaku na životní prostředí.

6 POUŽITÁ LITERATURA

1. CHEN, Shuaifeng, Mengjun Cai a Xinsheng Ma. Environmental-friendly yellow pigments based on Zr doped Y_4MoO_9 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 689, 36-40.
2. ŠULCOVÁ, Petra a Žaneta DOHNALOVÁ. *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-947-0.
3. ŠULCOVÁ, Petra. Lanthanoidy jako pigmenty?. *Chemické Listy*. 2019, 113(4), 219-222. ISSN 0009-2770.
4. HABLOVIČOVÁ, Blanka a Petra ŠULCOVÁ. Comparison of the color properties of compounds $Ln_2Ce_2O_7$ and Ln_2CeZrO_7 . *Ceramics - Silikáty*. 2015, 59(3), 211-215.
5. AGRESTI, Giorgia, Pietro BARALDI, Claudia PELOSI a Ulderico SANTAMARIA. *Yellow Pigments Based on Lead, Tin, and Antimony: Ancient Recipes, Synthesis, Characterization, and Hue Choice in Artwork*. 2016, 41(3), 226-231.
6. KIM, Soomin, Ungsoo KIM a Woo-Seok CHO. Color Formation Mechanism of Ceramic Pigments Synthesized in the TiO_2 - SnO - ZnO Compounds. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2018, 55(4), 368-375.
7. BUXBAUM, G, Pfaff G. *Industrial inorganic pigments*. 3rd ed. Weinheim: Wiley; 2005.
8. FARMER, J. Matt, Lynn A. BOATNER, Bryan C. CHAKOUMAKOS, Mao-Hua DU, Michael J. LANCE, Claudia J. RAWN a Jeff C. BRYAN. Structural and crystal chemical properties of rare-earth titanate pyrochlores. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, 605, 63-70.
9. *European Commission: Environment*. Belgie. Dostupné z: http://ec.europa.eu/environment/index_en.htm.
10. JANSEN, M. a H. P. LETSCHERT. Inorganic yellow-red pigments without toxic metals. *Nature*. 2000, 404(6781), 980-982.
11. LLUSAR, M., E. GARCÍA, M.T. GARCÍA, V. ESTEVE, C. GARGORI a G. MONRÓS. Synthesis and coloring performance of Ni-geikielite $(Ni,Mg)TiO_3$ yellow pigments: Effect of temperature, Ni-doping and synthesis method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, 35(13), 3721-3734.
12. TSUKIMORI, Takashi, Ryohei OKA a Toshiyuki MASUI. Synthesis and characterization of $Bi_4Zr_3O_{12}$ as an environment-friendly inorganic yellow pigment. *Dyes and Pigments*. 2017, 139, 808-811.

13. RAJ, Athira K.V., P. PRABHAKAR RAO, S. DIVYA a T.R. AJUTHARA. Terbium doped Sr_2MO_4 [M = Sn and Zr] yellow pigments with high infrared reflectance for energy saving applications. *Powder Technology*. 2017, 311, 52-58.
14. DOLIĆ, Slobodan D., Dragana J. JOVANOVIĆ, Dragana ŠTRBAC, Ljubica Đaćanin FAR a Miroslav D. DRAMIĆANIN. Improved coloristic properties and high NIR reflectance of environment-friendly yellow pigments based on bismuth vanadate. *Ceramics International*. 2018, 44(18), 22731-22737.
15. TROJAN, Miroslav. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-85113-39-2.
16. ŠULCOVÁ, Petra. Barvítka s obsahem lanthanoidů. In: *Sborník příspěvků 10. ročníku Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech: KSAPPM 2008*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008, s. 32-37. ISBN 978-80-7395-084-2.
17. Classification and chemical description of the complex inorganic color pigments (CPMA), Dry Color Manufacturers Association, Fourth Edition, 2010.
18. GALATI, Rosa. Synthesis, Structure and Properties of Heavy Metal Pyrochlore Oxides. University of Southampton, 2010.
19. VANDERAH, Terrell A., Igor LEVIN a Michael W. LUFASO. An Unexpected Crystal-Chemical Principle for the Pyrochlore Structure. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2005, 2005(14), 2895-2901.
20. HOGARTH, D. D. Classification and nomenclature of the pyrochlore group. *American Mineralogist*. 1977, 62, 403-410.
21. FARMER, J. Matt, Lynn A. BOATNER, Bryan C. CHAKOUMAKOS, Mao-Hua DU, Michael J. LANCE, Claudia J. RAWN a Jeff C. BRYAN. Structural and crystal chemical properties of rare-earth titanate pyrochlores. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, 605, 63-70.
22. RITTMAN, Dylan R., Katlyn M. TURNER, Sulgiye PARK, Antonio F. FUENTES, Jinyuan YAN, Rodney C. EWING a Wendy L. MAO. High-pressure behavior of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore (A=Eu, Dy; B=Ti, Zr). *Journal of Applied Physics*. 2017, 121(4).
23. EWING, R. C., W. J. Weber, and J. Lian, *J. Appl. Phys.* 95, 5949 (2004).
24. STANEK, Christopher R., Licia MINERVINI a Robin W. GRIMES. Nonstoichiometry in $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ Pyrochlores. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002, 85(11), 2792-2798.
25. SUBRAMANIAN, M. A., G. ARAVAMUDAN a G. V. SUBBA RAO. Oxide pyrochlores – A review. *Progress in Solid State Chemistry*. 1983, 15(2), 55-143.

26. TĚŠITELOVÁ, Kateřina. Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Ce-Nb. Univerzita Pardubice, 2014. Diplomová práce.
27. LANG, Maik, Fuxiang ZHANG, Jiaming ZHANG, et al. Review of $A_2B_2O_7$ pyrochlore response to irradiation and pressure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2010, 268(19), 2951-2959.
28. MINERVINI, Licia, Robin W. GRIMES a Kurt E. SICKAFUS. Disorder in Pyrochlore Oxides. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000, 83(8), 1873-1878.
29. ARACHI, Yoshinori a Daiki NABESHIMA. Effect of fluorite phase on the electrical conductivity of $(Sm_{1-x}Dy_x)_2Zr_2O_7$ pyrochlore. *Solid State Ionics*. 2014, 262, 536-539.
30. CHEN, Z. S., W. P. GONG, T. F. CHEN a S. L. LI. Synthesis and characterization of pyrochlore-type yttrium titanate nanoparticles by modified sol-gel method. *Indian Academy of Sciences*. 2011, 34(3), 429-434.
31. GAO, Z P, H X YAN, H P NING a M J REECE. Ferroelectricity of $Pr_2Ti_2O_7$ ceramics with super high Curie point. *Advances in Applied Ceramics*. 2013, 112(2), 69-74.
32. MOON, P.K. a H.L. TULLER. Ionic conduction in the $Gd_2Ti_2O_7$ - $Gd_2Zr_2O_7$ system. *Solid State Ionics*. 1988, 28-30, 470-474.
33. NASHIM, Amtul a K.M. PARIDA. Novel $Sm_2Ti_2O_7/SmCrO_3$ heterojunction based composite photocatalyst for degradation of Rhodamine 6G dye. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 215-216, 608-615.
34. KUMAR, B.V., Velchuri R., Prasad G., Bansal C., Vithal M.: Preparation, characterization, photocatalytic activity and conductivity of $BiLnZr_2O_7$ ($Ln = La, Sm, Eu$ and Gd), *Materials Chemistry and Physics*, 136 (2012) 439-447.
35. ISLAM, Aminul, Kundan KUMAR, Krishna Kant PANDEY, Biswajyoti MUKHERJEE, O.S. ASIQ RAHMAN, Anirban CHOWDHURY a Anup Kumar KESHRI. Exceptionally high fracture toughness of carbon nanotube reinforced plasma sprayed lanthanum zirconate coatings. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, 777, 1133-1144.
36. KANG, Y.X., Y. BAI, W. FAN, T. YUAN, Y. GAO, C.G. BAO a B.Q. LI. Thermal cycling performance of $La_2Ce_2O_7/50$ vol.% YSZ composite thermal barrier coating with CMAS corrosion. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018, 38(7), 2851-2862.
37. BESIKIOTIS, Vasileios, Christopher S. KNEE, Istaq AHMED, Reidar HAUGSRUD a Truls NORBY. Crystal structure, hydration and ionic conductivity of the inherently oxygen-deficient $La_2Ce_2O_7$. *Solid State Ionics*. 2012, 228, 1-7.

38. KUMAR, Kundan, Saurabh SRIVASTAVA a Anirban CHOWDHURY. La³⁺-doped CeO₂ system: Negating the myths with a tailor-made ceramic. *Scripta Materialia*. 2018, 157, 138-141.
39. PATWE, S.J. a A.K. TYAGI. Solubility of Ce⁴⁺ and Sr²⁺ in the pyrochlore lattice of Gd₂Zr₂O₇ for simulation of Pu and alkaline earth metal. *Ceramics International* [online]. 2006, 32(5), 545-548.
40. SALEH, Adli A., Hanan Z. HAMAMERA, Hazem K. KHANFAR, A.F. QASRAWI a G. YUMUSAK. Gd and Tb doping effects on the physical properties of Nd₂Sn₂O₇. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018, 88, 256-261.
41. CERRO, S., M. LLUSAR, C. GARGORI a G. MONRÓS. Cool and photocatalytic yellow ceramic pigments; from lead-tin to Cr doped scheelite pigments. *Ceramics International*. 2019, 45(4), 4613-4625.
42. LOSOS, L.: Historické pigmenty a barviva IV, *Spektra*, 6/6 (2006) 47.
43. STRÁNSKÁ, Lenka. *Syntéza a studium oxidických součenin Lanthanoidů*. Pardubice, 2015. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
44. MATTEUCCI, F., G. CRUCIANI, M. DONDI, G. BALDI a A. BARZANTI. Crystal structural and optical properties of Cr-doped Y₂Ti₂O₇ and Y₂Sn₂O₇ pyrochlores. *Acta Materialia*. 2007, 55(7), 2229-2238 .
45. Wuensch, B. J., Eberman K. W., Heremans C., Ku E. M.: *Solid State Ionics*, 129 (2000) 111-133.
46. ZHAO, Minchun, Aijun HAN, Mingquan YE a Tingting WU. Preparation and characterization of Fe³⁺ doped Y₂Ce₂O₇ pigments with high near-infrared reflectance. *Solar Energy*. 2013, 97, 350-355.
47. JOSE, Sheethu, Soumya B. NARENDRANATH, Deepak JOSHY, N.V. SAJITH, M.R. PRATHAPACHANDRA KURUP a Pradeepan PERIYAT. Low temperature synthesis of NIR reflecting bismuth doped cerium oxide yellow nano-pigments. *Materials Letters*. 2018, 233, 82-85.
48. HUANG, Bin, Yu XIAO, Chao HUANG, Jinqing CHEN a Xiaoqi SUN. Environment-friendly pigments based on praseodymium and terbium doped La₂Ce₂O₇ with high near-infrared reflectance: Synthesis and characterization. *Dyes and Pigments*. 2017, 147, 225-233.
49. <http://www.ethanolproducer.com/articles/7840/is-color-the-only-or-best-indicator-of-ddgs-quality>.

50. ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
51. MARKOVÁ, Diana. *Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Mg-Ce*. Pardubice, 2017. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
52. TĚŠITELOVÁ, Kateřina a Petra ŠULCOVÁ. Synthesis and study of $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ as inorganic pigment. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, 125(3), 1047-1052.

7 PŘÍLOHA – TABULKY

Tabulka 13: Vliv složení na barevnost pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ vypálených při 850 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury (keramický způsob)

x	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	88,93	-3,36	47,35	47,47	94,06	86,77	-2,63	36,63	36,72	94,10
0,25	86,72	0,44	47,77	47,77	89,47	88,62	-1,59	23,15	23,20	93,92
0,5	86,64	3,48	47,82	47,94	85,83	88,70	-0,94	21,90	21,91	92,45
0,75	85,58	5,42	48,82	49,12	83,67	89,02	-1,13	21,06	21,09	93,06
1,0	85,12	5,20	45,86	46,15	83,53	89,23	-1,21	21,35	21,38	93,24
1,25	85,87	3,00	42,31	42,42	85,95	89,18	-1,77	23,29	23,36	94,35
1,5	87,29	0,93	41,06	41,07	88,70	89,23	-1,50	22,18	22,23	93,86
1,75	90,92	-4,24	28,95	29,26	98,34	89,37	-2,39	25,20	25,31	95,41
2,0	94,47	-1,47	6,02	6,20	103,69	89,77	-0,10	15,41	15,41	90,35

Tabulka 14: Vliv složení na barevnost pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ vypálených při 900 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury (keramický způsob)

x	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	88,54	0,24	49,47	49,47	89,73	86,54	-3,56	35,76	35,94	95,68
0,25	90,45	-3,04	43,46	43,57	94,00	88,45	-2,04	23,99	24,07	94,85
0,5	89,16	1,04	44,74	44,76	88,67	88,46	-1,49	22,98	23,03	93,70
0,75	85,71	6,59	48,78	49,22	82,31	88,41	-1,49	23,11	23,15	93,69
1,0	84,79	4,72	42,08	42,34	83,60	88,91	-2,10	23,97	24,06	95,01
1,25	84,57	5,27	40,87	41,21	82,66	88,73	-3,02	26,75	26,92	96,44
1,5	87,41	1,83	37,74	37,79	87,23	89,10	-2,68	26,19	26,33	95,83
1,75	92,09	-3,83	27,20	27,47	98,01	88,95	-3,00	28,60	28,76	95,98
2,0	96,04	-1,09	4,37	4,50	103,96	89,03	0,51	15,67	15,68	88,12

Tabulka 15: Vliv složení na barevnost pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ vypálených při 950 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury (keramický způsob)

x	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	82,11	5,66	67,19	67,43	85,19	86,99	-3,13	38,38	38,51	94,66
0,25	86,33	-0,41	48,64	48,65	90,48	88,32	-1,77	25,97	26,02	93,89
0,5	87,44	0,66	42,00	42,00	89,10	88,23	-1,50	24,05	24,10	93,57
0,75	84,00	5,84	48,19	48,55	83,09	88,77	-1,01	22,20	22,22	92,60
1,0	85,17	4,61	44,20	44,44	84,05	89,15	-2,00	24,00	24,08	94,75
1,25	76,88	12,35	40,42	42,27	73,01	89,03	-2,23	25,73	25,82	94,95
1,5	86,74	1,59	34,77	34,81	87,39	89,15	-1,99	25,10	25,17	94,52
1,75	89,04	-2,22	30,32	30,40	94,19	89,20	-2,52	27,59	27,70	95,22
2,0	94,86	-1,23	5,96	6,08	101,63	89,86	0,37	15,11	15,11	88,60

Tabulka 16: Vliv složení na barevnost pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ vypálených při 1000 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury (keramicky způsob)

x	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	88,27	-2,54	48,77	48,83	92,98	86,31	-3,43	39,39	39,54	94,98
0,25	87,38	-1,85	54,54	54,57	91,95	87,58	-3,00	30,89	31,03	95,54
0,5	87,33	1,63	48,26	48,29	88,07	88,34	-1,79	24,53	24,59	94,17
0,75	84,00	7,16	50,79	51,29	81,98	88,51	-1,83	23,77	23,84	94,40
1,0	84,38	6,56	48,66	49,10	82,32	89,33	-2,46	24,39	24,51	95,75
1,25	80,47	9,02	44,09	45,00	78,43	88,93	-2,44	26,60	26,71	95,24
1,5	84,24	4,30	40,66	40,89	83,96	88,74	-2,21	25,83	25,92	94,89
1,75	87,51	-0,96	33,70	33,71	91,64	88,82	-2,61	28,09	28,21	95,30
2,0	94,51	-0,94	4,18	4,28	102,68	89,39	0,51	15,23	15,23	88,10

Tabulka 17: Vliv složení na barevnost pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ vypálených při 1050 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury (keramicky způsob)

x	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
0	86,04	-2,50	50,94	51,00	92,81	84,18	-2,77	39,20	39,29	94,04
0,25	85,88	-2,26	53,02	53,07	92,44	84,66	-1,34	28,35	28,38	92,71
0,5	81,68	6,48	51,46	51,86	82,83	85,61	-1,62	24,04	24,09	93,85
0,75	80,85	9,37	51,03	51,88	79,60	86,12	-1,14	22,22	22,25	92,92
1,0	81,73	7,37	48,58	49,13	81,37	86,43	-1,45	22,88	22,93	93,61
1,25	83,69	3,86	46,66	46,82	85,27	86,08	-1,92	25,18	25,25	94,37
1,5	83,37	3,12	43,47	43,58	85,90	86,22	-2,11	24,96	25,05	94,83
1,75	87,94	-2,81	29,04	29,18	95,52	86,64	-2,29	25,93	26,03	95,05
2,0	92,79	-0,82	4,32	4,40	100,74	87,01	0,62	14,82	14,83	87,62

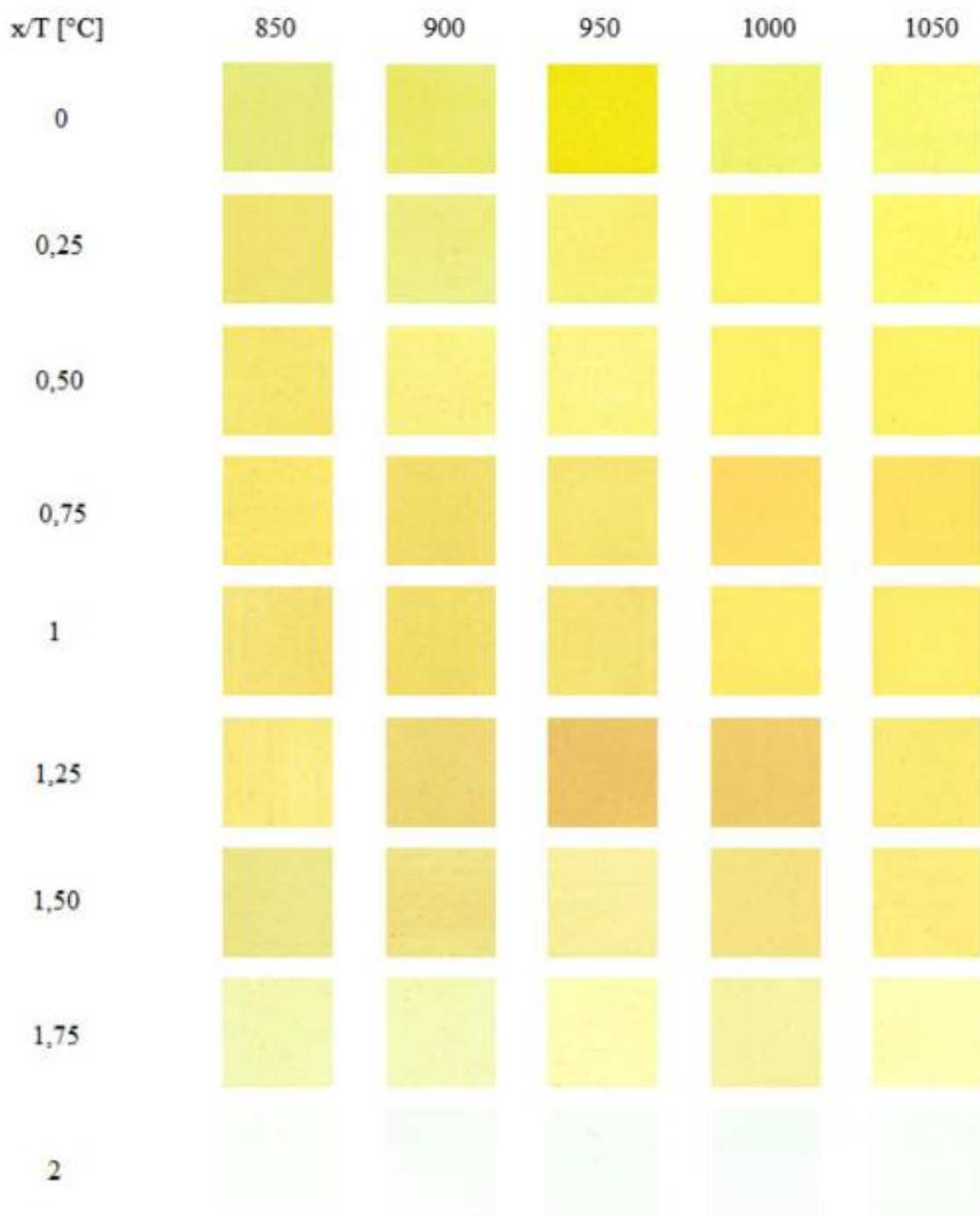
Tabulka 18: Vliv teploty výpalu na barevnost pigmentu $BiYCe_2O_7$ připraveného metodou SMS a aplikovaného do organického pojivového systému a keramické glazury

Teplota výpalu [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
600	89,08	-0,23	35,59	35,59	90,37	87,13	-1,76	30,30	30,35	93,31
650	86,32	2,11	39,38	39,44	86,93	86,96	-1,47	30,11	30,15	92,80
700	85,93	2,39	42,42	42,49	86,78	87,62	-3,03	36,38	36,50	94,75
750	84,39	3,99	43,93	44,11	84,81	87,29	-2,57	35,90	35,99	94,09
800	86,93	1,50	39,12	39,15	87,81	87,54	-2,81	36,57	36,68	94,40
850	90,63	-2,20	34,77	34,83	93,62	87,24	-3,07	36,43	36,56	94,81

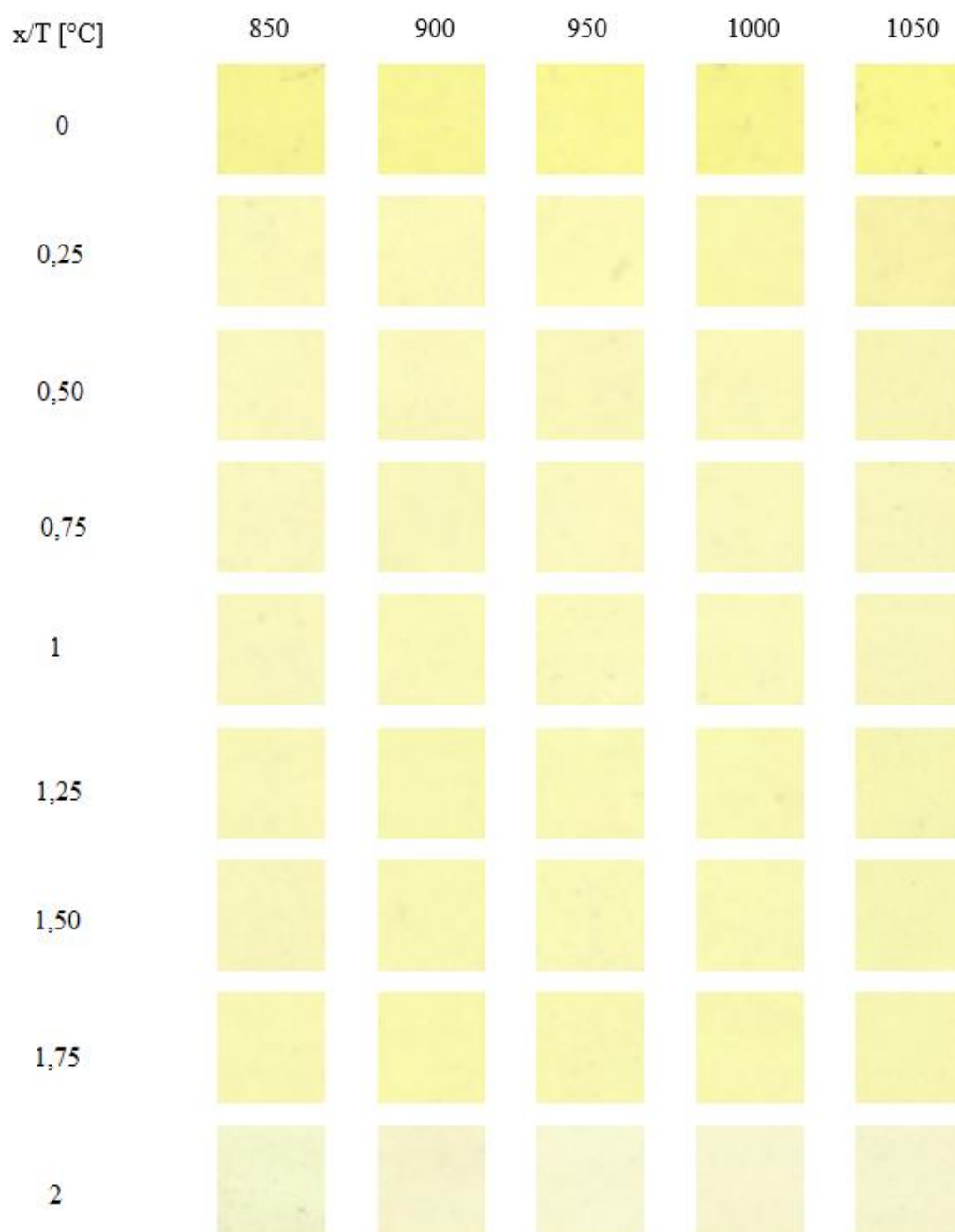
Tabulka 19: Vliv teploty výpalu na barevnost pigmentu BiYCe2O7 připraveného srážením a aplikovaného do organického pojivového systému a keramické glazury

Teplota výpalu [°C]	Organické pojivo					Keramická glazura				
	L*	a*	b*	S	H°	L*	a*	b*	S	H°
800	81,98	2,25	52,44	52,49	87,54	85,44	-2,57	34,85	34,94	94,22
850	84,62	-0,84	47,29	47,30	91,01	85,55	-3,19	38,28	38,41	94,76
900	82,64	0,85	48,32	48,33	88,99	85,30	-2,73	40,72	40,81	93,83
950	85,70	-1,88	43,56	43,60	92,48	85,66	-3,68	41,99	42,15	95,00
1000	83,81	-0,17	45,12	45,12	90,22	85,34	-3,04	42,66	42,77	94,07
1050	83,00	0,64	44,42	44,42	89,18	85,83	-3,02	39,28	39,39	94,40

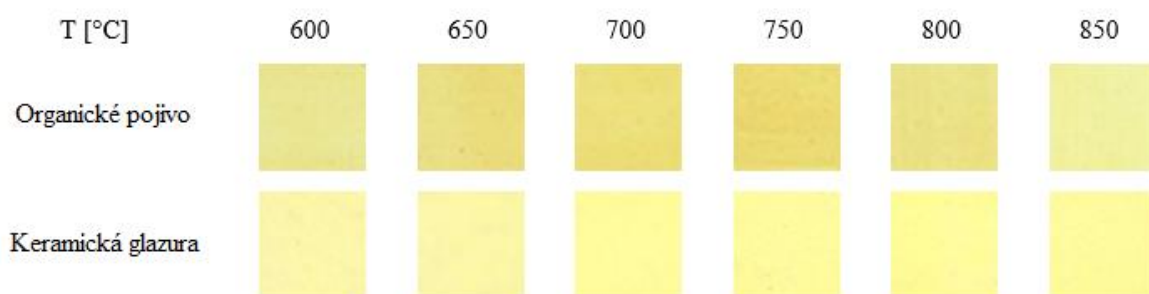
8 PŘÍLOHA – VZORNÍKY



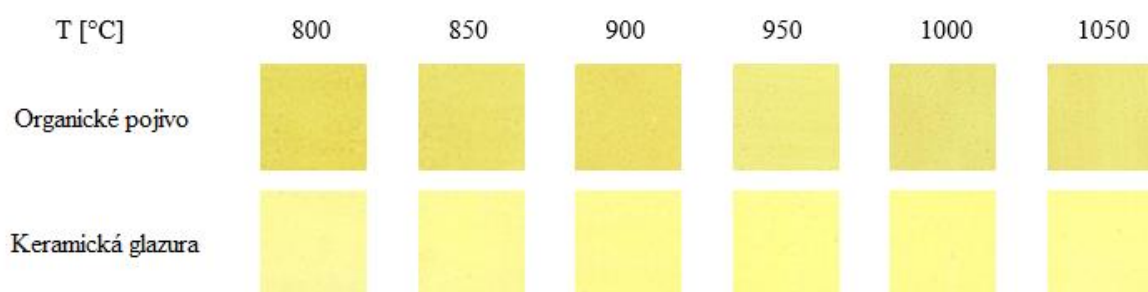
Obrázek 31: Vliv teploty výpalu a rostoucího obsahu yttria na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do organického pojiva



Obrázek 32: Vliv teploty výpalu a rostoucího obsahu yttria na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_{2-x}Y_xCe_2O_7$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do keramické glazury

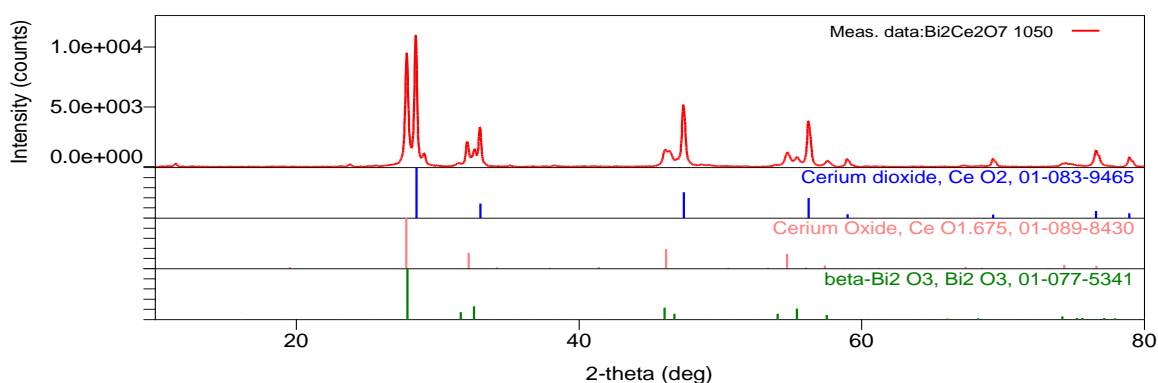


Obrázek 33: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného suspenzním mísením surovin a aplikovaného do organického pojiva nebo keramické glazury

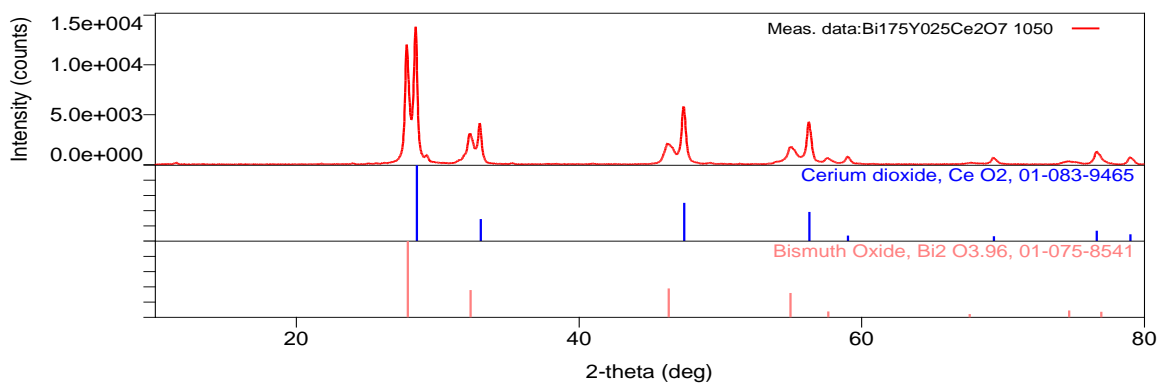


Obrázek 34: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením a aplikovaného do organického pojiva nebo keramické glazury

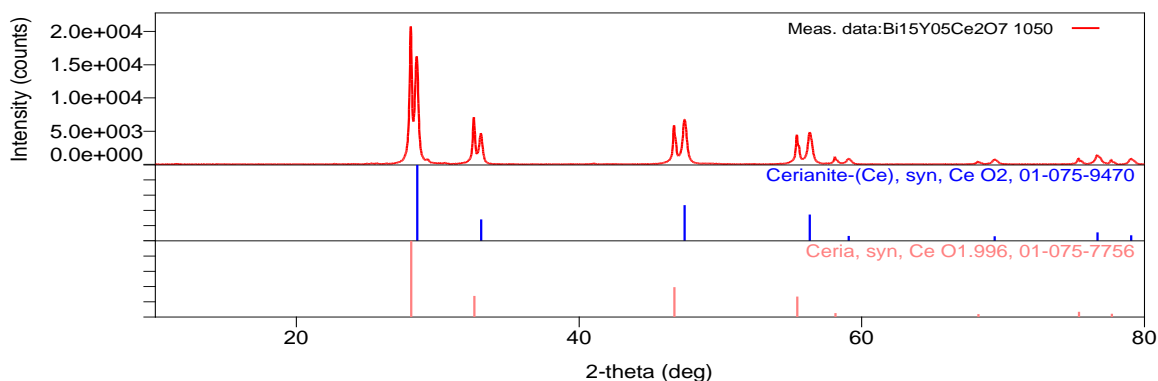
9 PŘÍLOHA – DIFRAKTOGRAMY



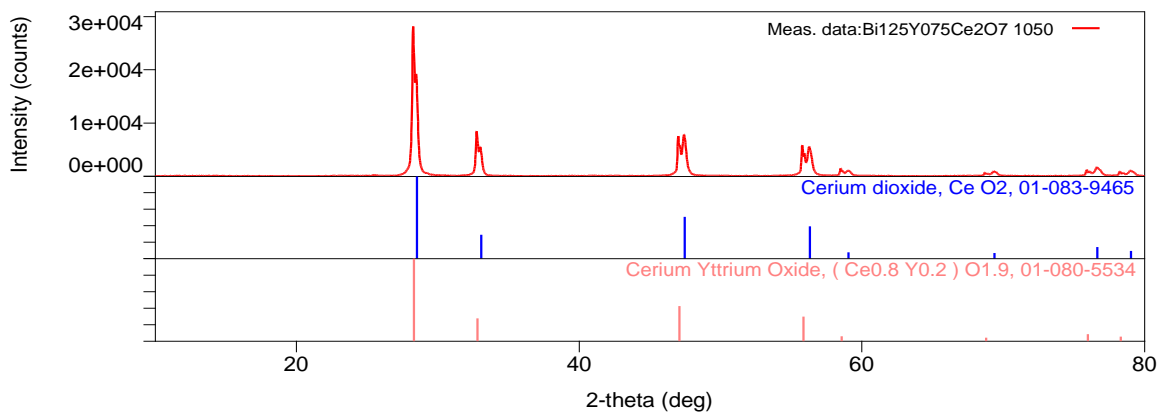
Obrázek 35: Fázové složení pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 1050 °C



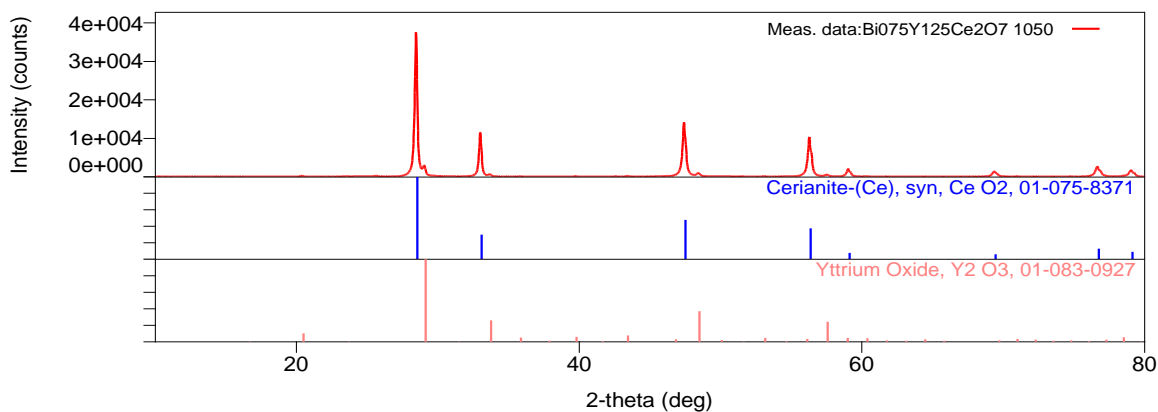
Obrázek 36: Fázové složení pigmentu $\text{Bi}_{1,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 1050 °C



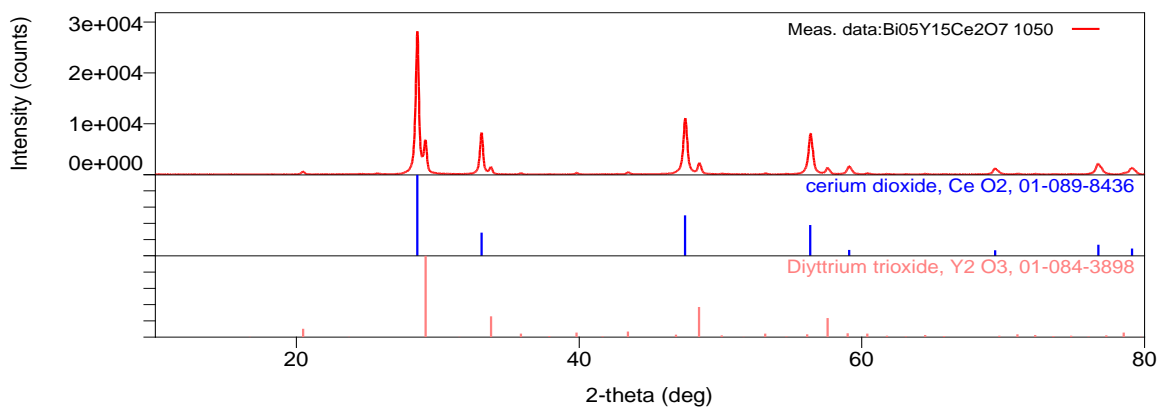
Obrázek 37: Fázové složení pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 1050 °C



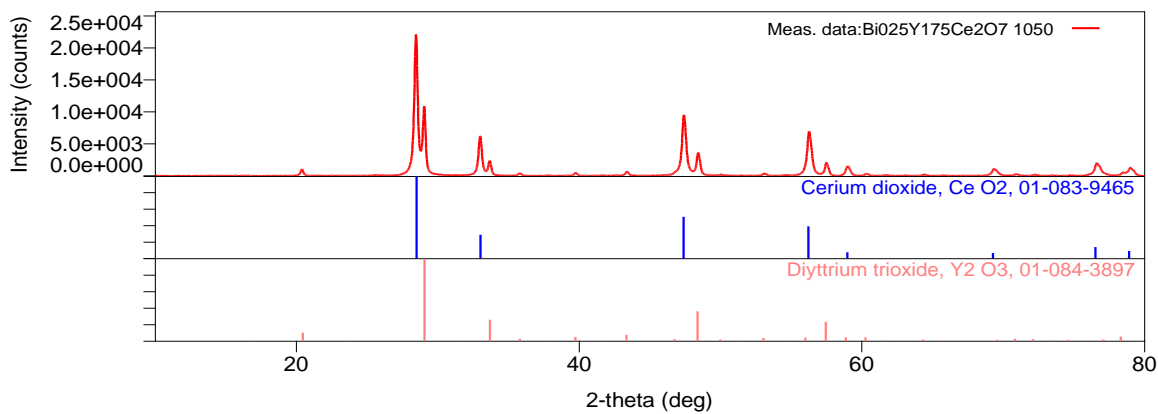
Obrázek 38: Fázové složení pigmentu $\text{Bi}_{1,25}\text{Y}_{0,75}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu $1050\text{ }^\circ\text{C}$



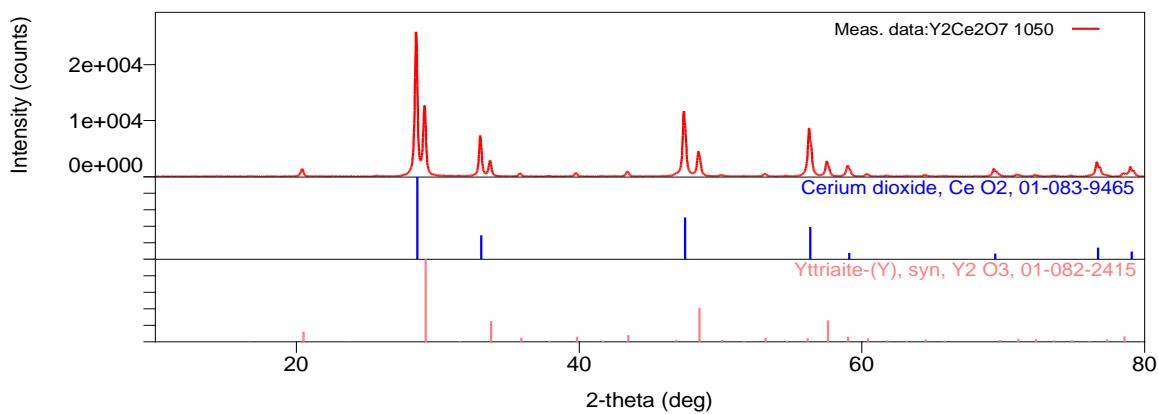
Obrázek 39: Fázové složení pigmentu $\text{Bi}_{0,75}\text{Y}_{1,25}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu $1050\text{ }^\circ\text{C}$



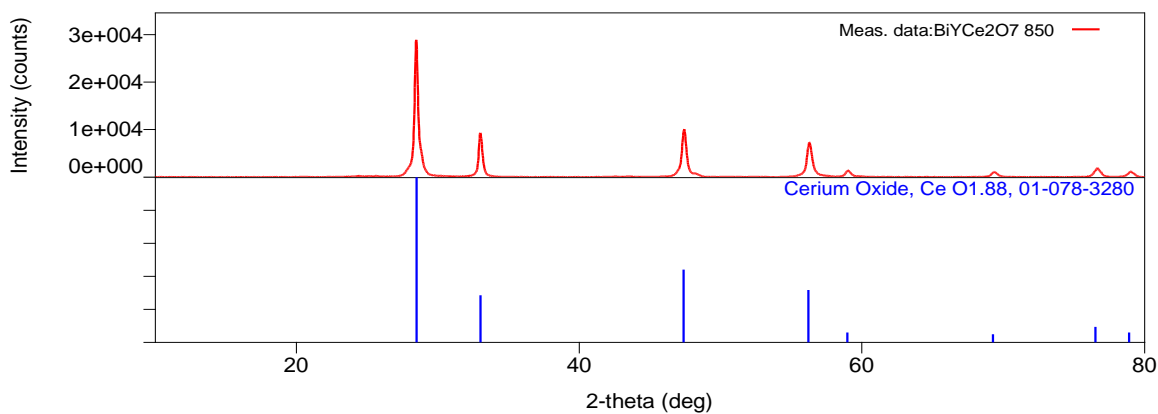
Obrázek 40: Fázové složení pigmentu $\text{Bi}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu $1050\text{ }^\circ\text{C}$



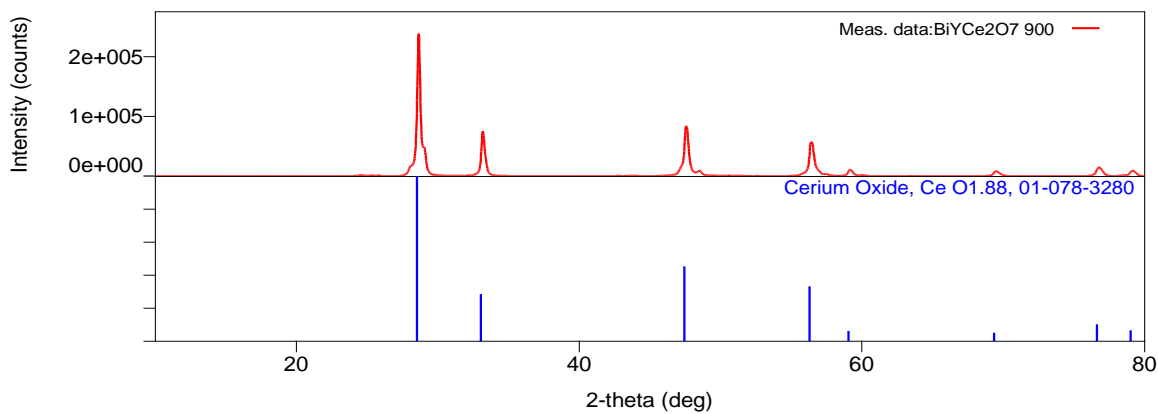
Obrázek 41: Fázové složení pigmentu $\text{Bi}_{0,25}\text{Y}_{1,75}\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 1050 °C



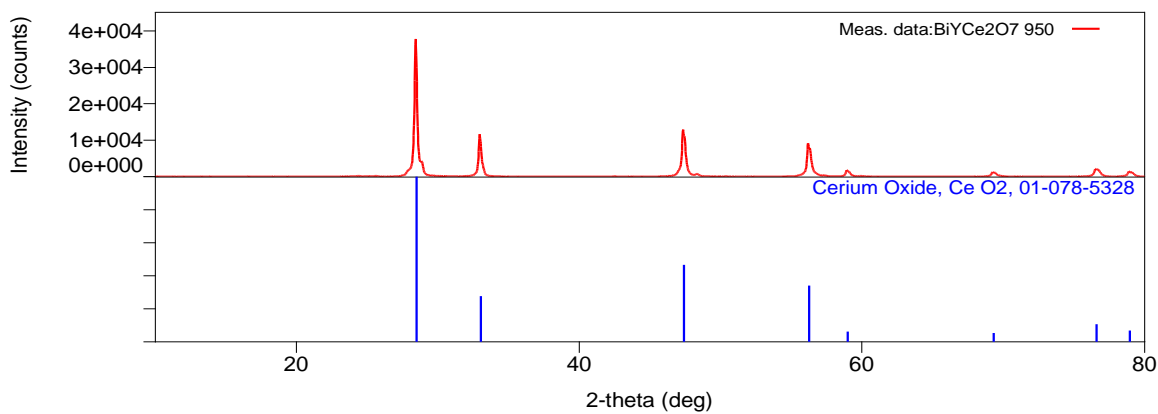
Obrázek 42: Fázové složení pigmentu $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 1050 °C



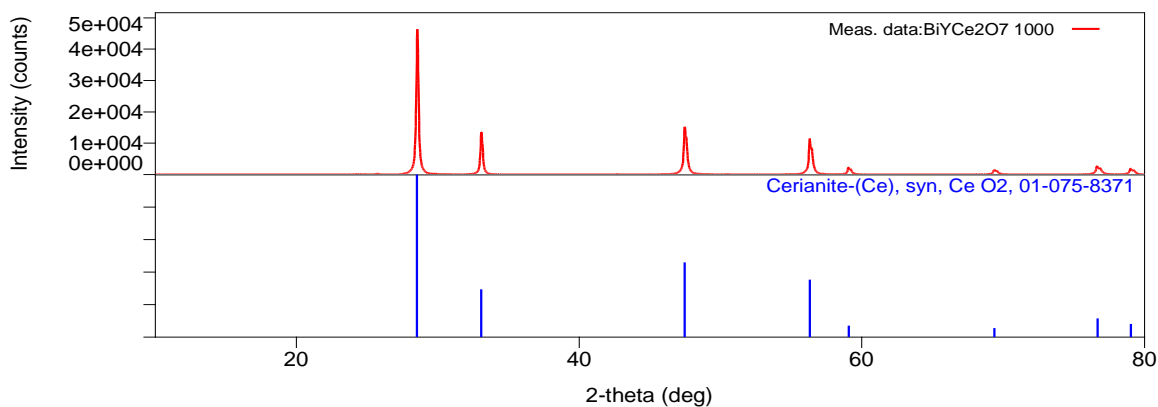
Obrázek 43: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 850 °C



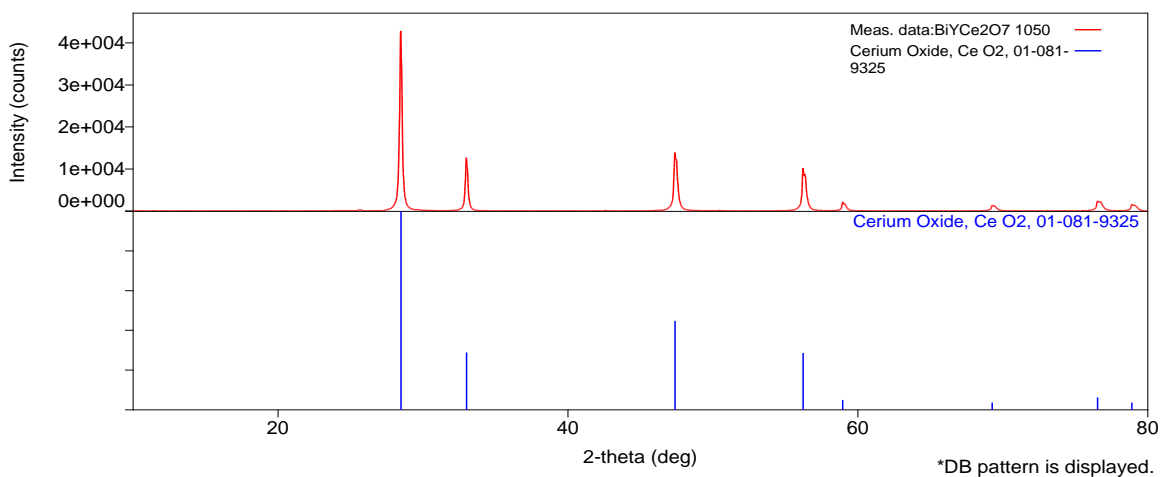
Obrázek 44: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 900 °C



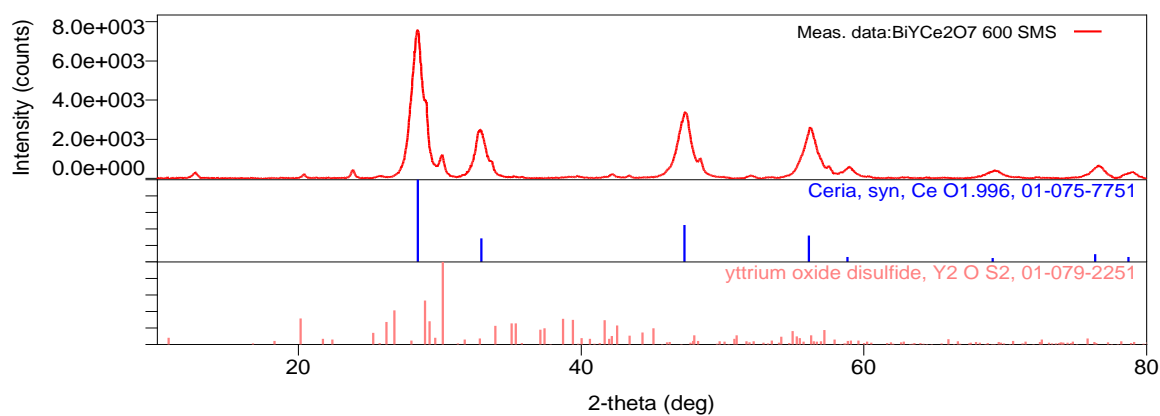
Obrázek 45: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 950 °C



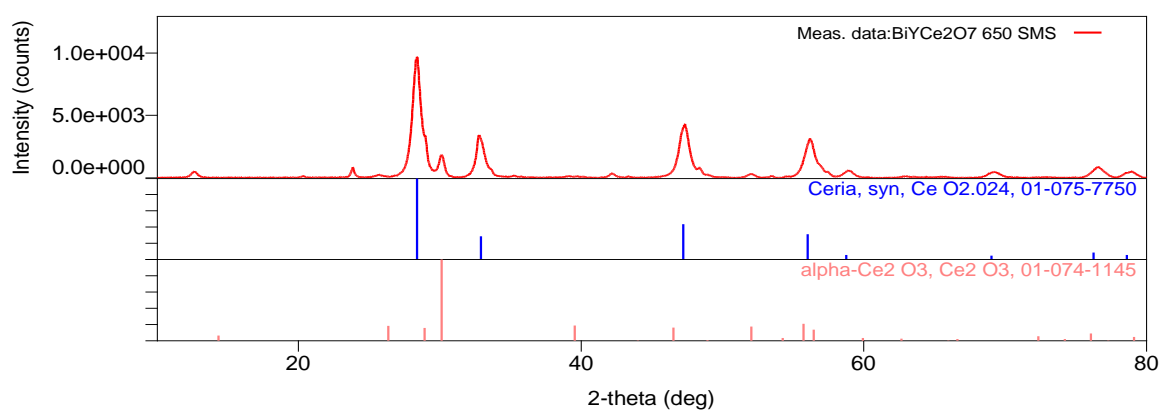
Obrázek 46: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C



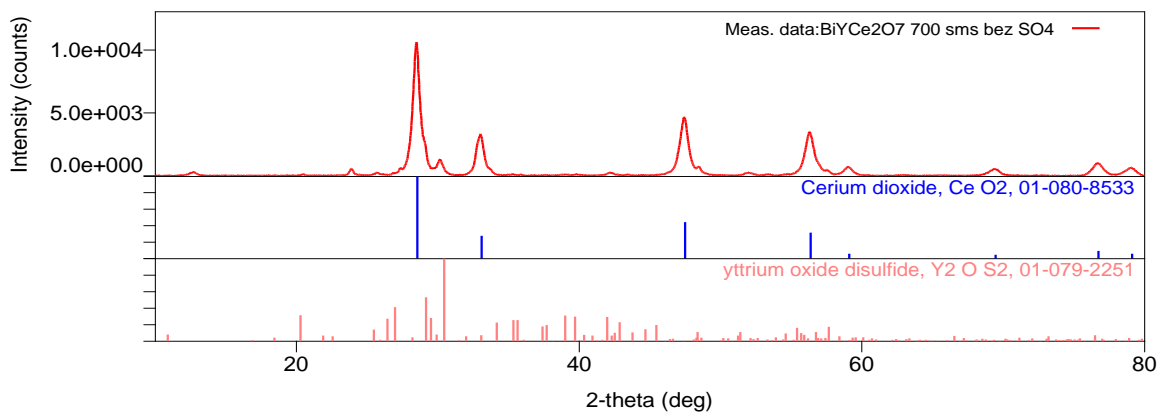
Obrázek 47: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu $1050\text{ }^\circ\text{C}$



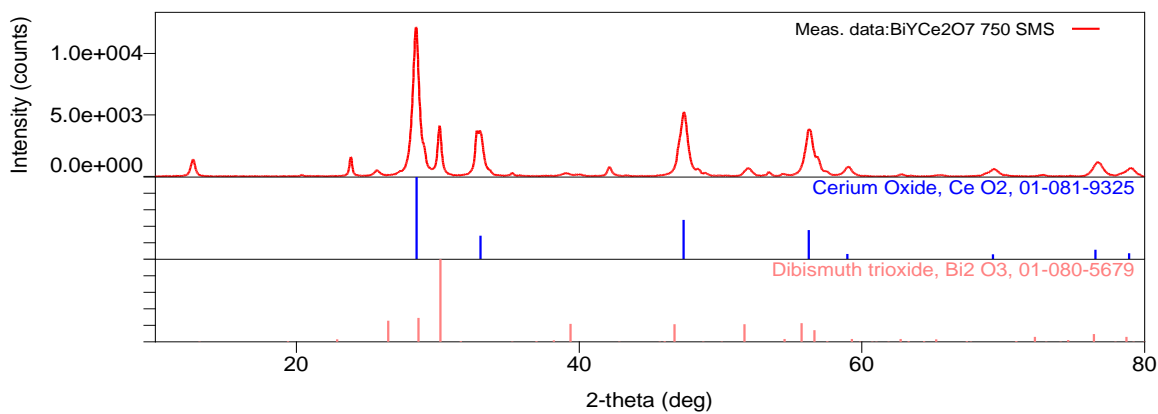
Obrázek 48: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného metodou SMS při teplotě výpalu $600\text{ }^\circ\text{C}$



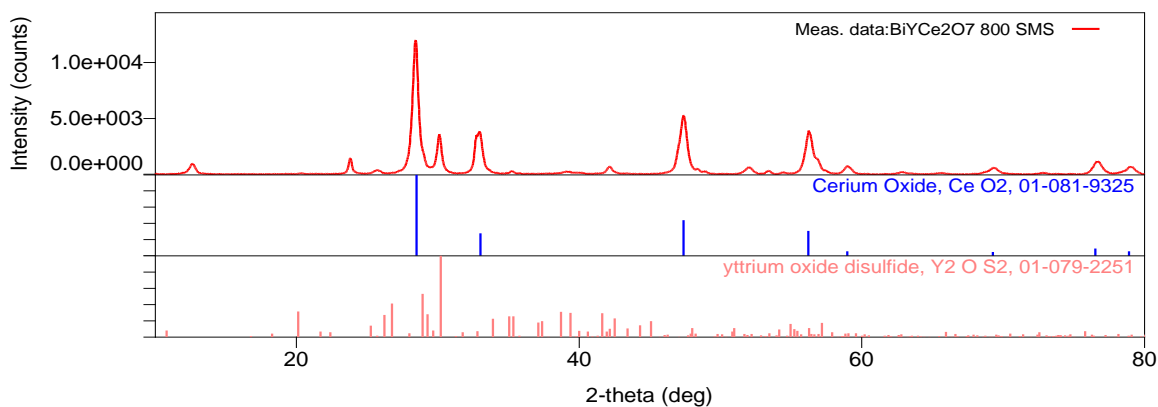
Obrázek 49: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného metodou SMS při teplotě výpalu $650\text{ }^\circ\text{C}$



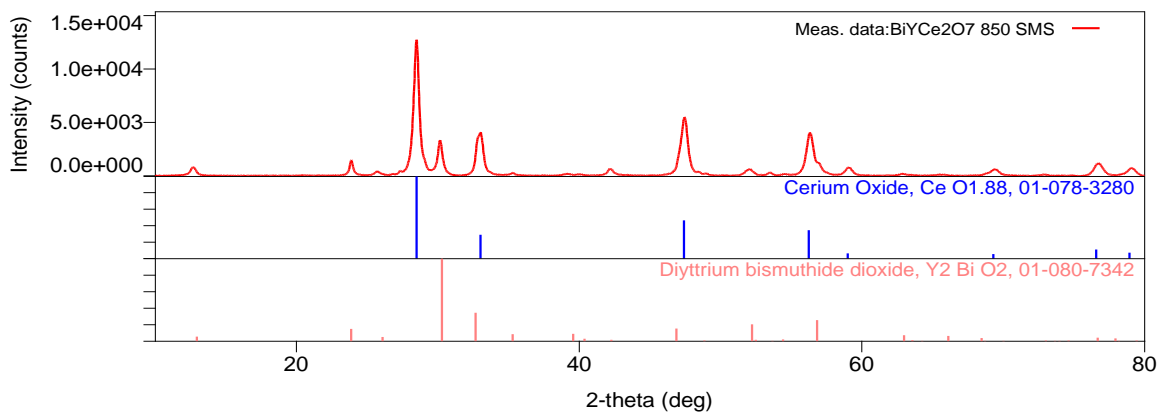
Obrázek 50: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného metodou SMS při teplotě výpalu $700\text{ }^\circ\text{C}$



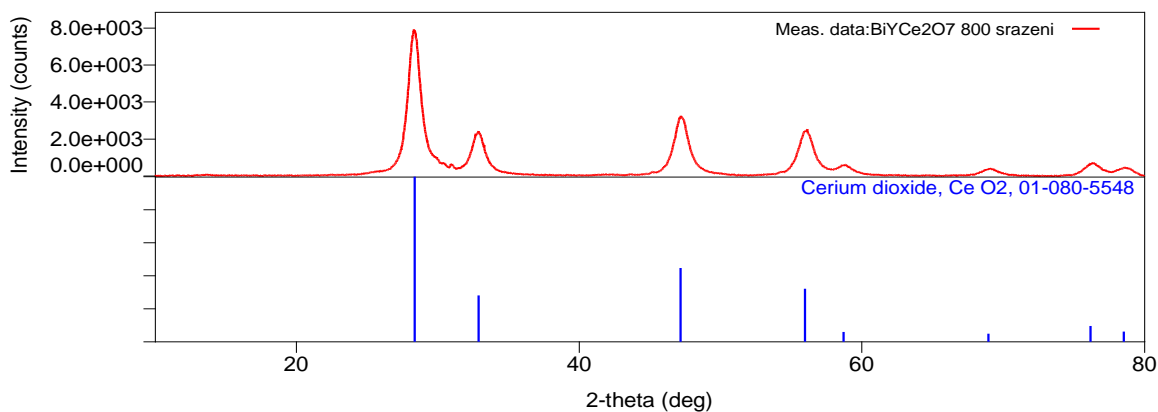
Obrázek 51: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného metodou SMS při teplotě výpalu $750\text{ }^\circ\text{C}$



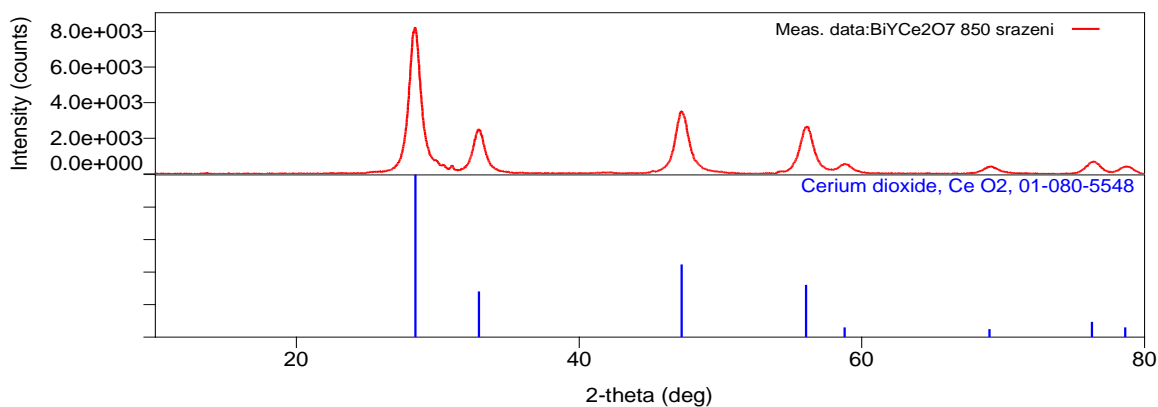
Obrázek 52: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného metodou SMS při teplotě výpalu $800\text{ }^\circ\text{C}$



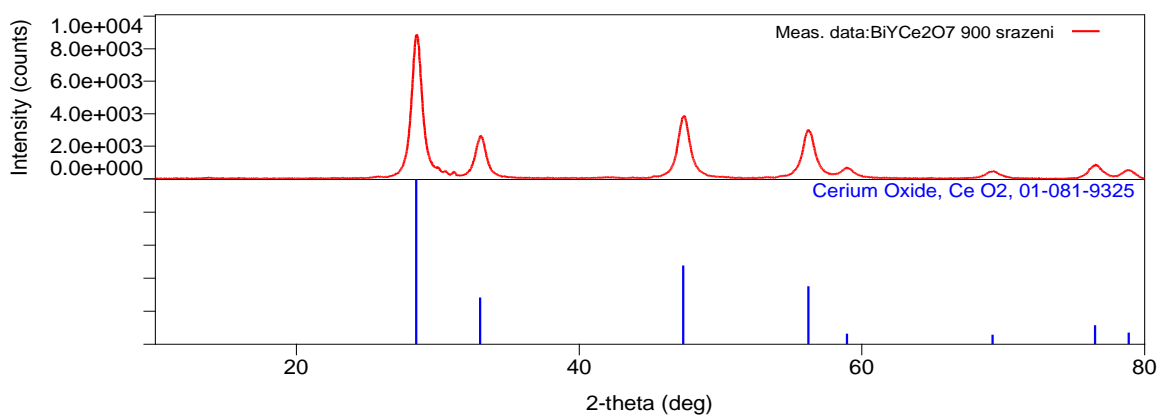
Obrázek 53: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného metodou SMS při teplotě výpalu $850\text{ }^\circ\text{C}$



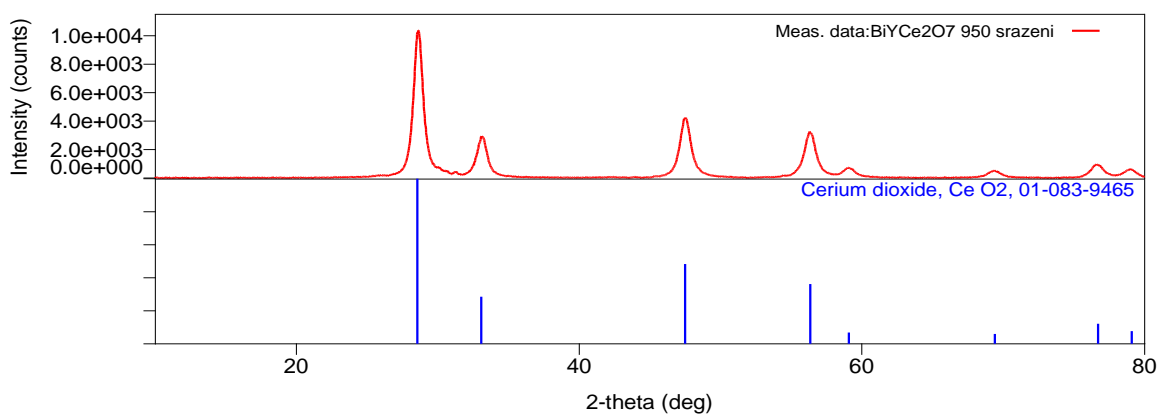
Obrázek 54: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením při teplotě výpalu $800\text{ }^\circ\text{C}$



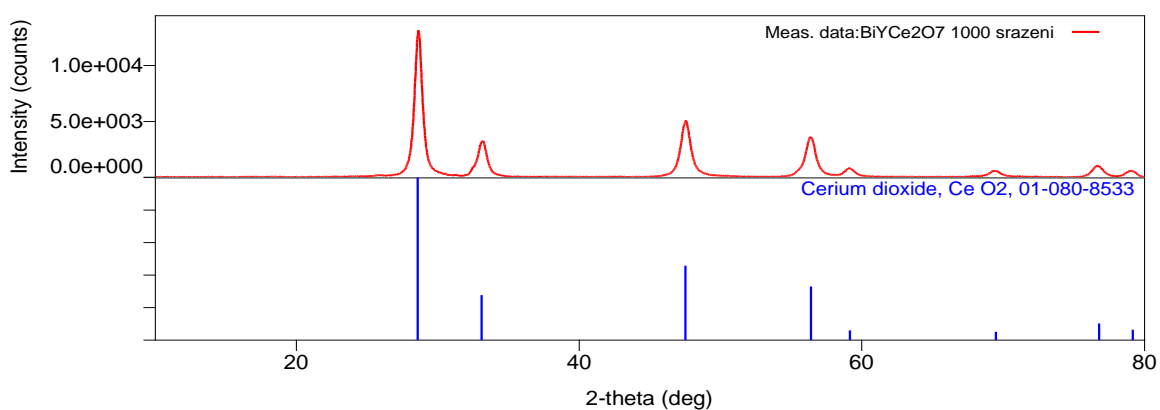
Obrázek 55: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením při teplotě výpalu $850\text{ }^\circ\text{C}$



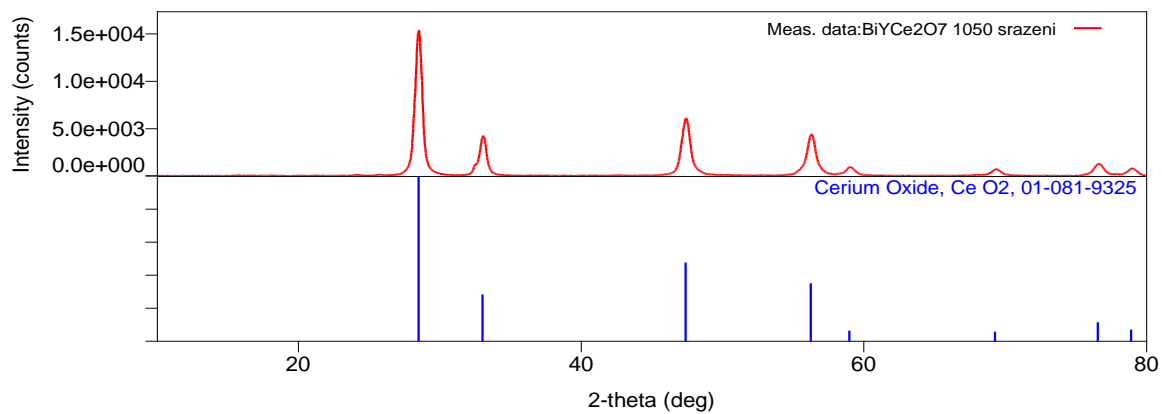
Obrázek 56: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením při teplotě výpalu $900\text{ }^\circ\text{C}$



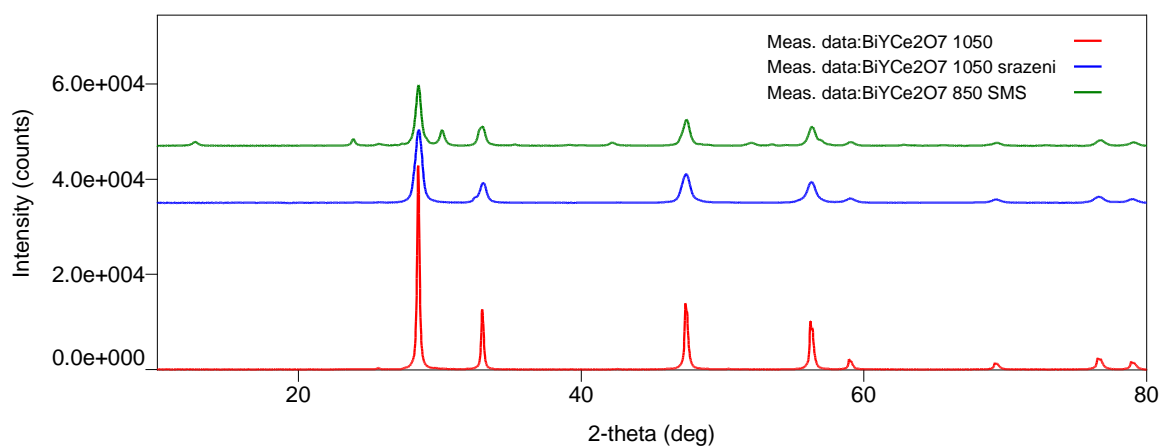
Obrázek 57: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením při teplotě výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$



Obrázek 58: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením při teplotě výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$



Obrázek 59: Fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného srážením při teplotě výpalu $1050\text{ }^\circ\text{C}$



Obrázek 60: Porovnání fázové složení pigmentu BiYCe_2O_7 připraveného různými metodami při maximální teplotě výpalu