

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2019

Bc. Alena Jaegerová

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Spinelové pigmenty typu Mg_2SnO_4

Bc. Alena Jaegerová

Diplomová práce

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Alena Jaegerová**
Osobní číslo: **C17548**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Anorganická technologie**
Název tématu: **Spinelové pigmenty typu Mg_2SnO_4**
Zadávací 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 nových barevných spinelových sloučenin odvozených od základní struktury Mg_2SnO_4 dopované vhodnými ionty chromoforů. Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly:

1. Vypracujte literární rešerši prací zaměřených na syntézu, vlastnosti a využití spinelových pigmentů, zejména se zaměřte na pigmenty typu II-IV.
2. Na základě získaných poznatků navrhnete a optimalizujete podmínky syntézy spinelových pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$, kde $M = Co, Cu, Ni$ a Zn ($x < 0,5$).
3. Prozkoumejte barevné možnosti připravených pigmentů a objektivně zhodnoťte jejich kvalitu, včetně aplikačních vlastností, tzn. ve smyslu jejich vhodnosti použití k vybarvování organických pojivových systémů a keramických glazur.

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

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.**
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 vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

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, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 5. 2019

Bc. Alena Jaegerová

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



Poděkování

Velké poděkování patří mé vedoucí diplomové práce paní doc. Ing. Žanetě Dohnalové Ph.D. za její odborné vedení, za vstřícnost a cenné rady, které mi pomohly zpracovat tuto diplomovou práci.

Dále chci poděkovat i paní doc. Ing. Pavle Honcové Ph.D., která mi umožnila naměřit některé fyzikální vlastnosti připravených pigmentů.

ANOTACE

Předkládaná diplomová práce pojednává o přípravě spinelových pigmentů typu Mg_2SnO_4 , kde část Mg^{2+} iontů byla substituována ionty Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} a Zn^{2+} s koncentracemi v intervalu 0,1 až 0,5. Sloučeniny byly syntetizovány reakcí v pevné fázi bez a s použitím mineralizátorů a suspenzním mísením surovin. U připravených práškových materiálů bylo hodnoceno jejich fázové složení, distribuce velikosti částic, pigmentově-aplikační vlastnosti a u vybraných pigmentů byly testovány i další fyzikálně-chemické vlastnosti.

KLÍČOVÁ SLOVA

Pigmenty, spinely, spinelové sloučeniny, barevné pigmenty, barevné vlastnosti.

TITLE

Spinel pigments of Mg_2SnO_4 type

ANNOTATION

This diploma thesis deals with preparation of spinel pigments of Mg_2SnO_4 type, where part of Mg^{2+} ions were substituted by Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions with concentrations in the interval of 0.1 to 0.5. Compounds were synthesized by solid state reaction with and without use of mineralisers and by suspension mixing of raw materials. Phase composition, particle size distribution and pigment-application characteristics of the prepared powders were evaluated. Some other physico-chemical properties of chosen pigments were tested.

KEYWORDS

Pigments, spinels, spinel compounds, colour pigments, colour properties.

OBSAH

ÚVOD.....	18
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	19
1.1 Anorganické pigmenty.....	19
1.2 Varianty syntéz anorganických pigmentů.....	19
1.2.1 Reakce v pevné fázi.....	19
1.2.1.1 Kinetické faktory.....	20
1.2.1.2 Termodynamické faktory.....	20
1.2.1.3 Vliv mineralizátorů.....	21
1.2.2 Mechanoaktivace.....	21
1.2.3 Koprecipitace.....	22
1.2.4 Solvotermální metoda.....	22
1.2.5 Sol-gel metoda.....	23
1.2.5.1 Vodná metoda sol-gel.....	24
1.2.5.2 Nevodná metoda sol-gel.....	24
1.2.6 Pechiniho metoda.....	24
1.2.7 Spalovací metoda.....	25
1.2.8 Termální dekompozice.....	25
1.2.9 Reverzní mikroemulzní metoda.....	26
1.3 Spinel.....	26
1.3.1 Popis spinelové struktury.....	28
1.3.1.1 Poruchy ve spinelových strukturách.....	29
1.4 Nestechiometrické spinely.....	30
1.5 Výzkum v oblasti spinelových sloučenin.....	31
1.5.1 Spinelové anorganické pigmenty.....	35
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	41
2.1 Použité chemikálie a zařízení.....	41
2.1.1 Použité chemikálie.....	41
2.1.2 Použitá zařízení.....	42
2.2 Metody syntézy pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$	43

2.2.1	Syntéza pigmentů klasickou keramickou metodou bez mineralizátorů.....	43
2.2.1.1	Zpracování připravených pigmentů	43
2.2.2	Syntéza pigmentů klasickou keramickou metodou s mineralizátory.....	44
2.2.3	Syntéza pigmentů suspenzním mísením surovin	44
2.3	Aplikace pigmentů do organického pojiva	45
2.4	Aplikace pigmentů do keramické glazury	45
2.5	Měření barevnosti pigmentů	46
2.6	Měření distribuce velikosti částic pigmentů	46
2.7	Rentgenová difrakční analýza syntetizovaných pigmentů.....	47
2.8	Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných pigmentů.....	47
2.8.1	Stanovení měrné hmotnosti pomocí AutoPycnometeru 1320	47
2.8.2	Určení tepelné kapacity	48
2.8.3	Stanovení efuzivity a tepelné vodivosti	48
2.8.4	Určení spotřeby lněného oleje a kritické objemové koncentrace pigmentu	49
2.8.5	Stanovení chemické odolnosti v kyselině a zásadě	49
2.8.6	Určení termické stability.....	50
3	VÝSEDKY A DISKUSE	51
3.1	Určení optimálních podmínek syntézy pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$	51
3.1.1	Vliv teploty výpalu a substituentů na fázové složení pigmentů připravených keramickou metodou bez mineralizátoru.....	51
3.1.2	Vliv teploty výpalu a substituentů na fázové složení pigmentů syntetizovaných metodou suspenzního mísení surovin	57
3.1.3	Vliv teploty výpalu a mineralizátorů na fázové složení pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	59
3.2	Barevné možnosti sloučenin typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$	61
3.3	Barevné vlastnosti sloučenin typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ po aplikaci do pojivového systému syntézy.....	62
3.3.1	Hodnocení barevných vlastností pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených keramickou metodou.....	62

3.3.2	Hodnocení barevných vlastností pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ syntetizovaných metodou suspenzního mísení surovin	72
3.3.3	Vliv mineralizátorů na barevnost pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	78
3.4	Barevné vlastnosti sloučenin $Mg_{1,8}M_{0,2}SnO_4$ po aplikaci do keramických glazur	82
3.5	Granulometrické složení pigmentů $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ v závislosti na metodě syntézy.....	83
3.5.1	Vliv teploty výpalu a substituentů na velikost částic pigmentů připravených keramickou metodou.....	83
3.5.2	Vliv teploty výpalu a substituentů na velikost částic pigmentů připravených metodou suspenzního mísení surovin	86
3.5.3	Vliv teploty výpalu a mineralizátorů na velikost částic pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	87
3.6	Hodnocení fyzikálně-chemických vlastností vybraných pigmentů s obsahem Co^{2+}	87
3.6.1	Určení měrné hmotnosti pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	88
3.6.2	Stanovení tepelné kapacity vzorku $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	88
3.6.3	Výsledky efuzivity a tepelné vodivosti pigmentů.....	89
3.6.3.1	Vliv zvyšující se koncentrace Co^{2+} iontů na hodnoty efuzivity	89
3.6.3.2	Porovnání efuzivit a tepelné vodivosti pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ a TiO_2	90
3.6.4	Hodnocení spotřeby lněného oleje a kritické objemové koncentrace pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	91
3.6.5	Hodnocení chemické odolnosti pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	91
3.6.6	Hodnocení termické stability připravených pigmentů.....	92
4	ZÁVĚR	95
5	LITERATURA.....	98
6	PŘÍLOHY	105

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Seznam obrázků

Obrázek 1: Reakční postup výroby nanostrukturálních kovových oxidů pomocí metody sol-gel.	23
Obrázek 2: Spinelový krystal, o rozměru 10 mm, pocházející z Mogoku.....	27
Obrázek 3: Červený spinel z horního listu lilie na svatováclavské královské koruně.....	27
Obrázek 4: Struktura normálního spinelu s obecným vzorcem AB_2O_4	28
Obrázek 5: Vliv teploty výpalu na fázové složení $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ připraveného keramickou metodou při teplotách kalcinace 1200 nebo 1300 °C.....	52
Obrázek 6: Difraktogram pigmentu $Mg_{1,5}Co_{0,5}SnO_4$ připraveného keramickou metodou s teplotou výpalu 1300 °C.	52
Obrázek 7: Vliv teploty výpalu na fázové složení $Mg_{1,9}Cu_{0,1}SnO_4$ připraveného keramickou metodou při teplotách kalcinace 1200 nebo 1300 °C.....	53
Obrázek 8: Difraktogram pigmentu $Mg_{1,5}Cu_{0,5}SnO_4$ připraveného keramickou metodou s teplotou výpalu 1300 °C.	54
Obrázek 9: Vliv teploty výpalu na fázové složení $Mg_{1,9}Ni_{0,1}SnO_4$ připraveného keramickou metodou při teplotách kalcinace 1200 nebo 1300 °C.....	55
Obrázek 10: Difraktogram pigmentu $Mg_{1,5}Ni_{0,5}SnO_4$ připraveného keramickou metodou s teplotou výpalu 1300 °C.	55
Obrázek 11: Vliv teploty výpalu na fázové složení $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ připraveného metodou suspenzního mísení s dvoustupňovou kalcinací při konečných teplotách 1000, 1100, 1150 a 1200 °C.	58
Obrázek 12: Difraktogram pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ připraveného keramickou metodou s přídavkem mineralizátoru $AlF_3 \cdot 3H_2O$ při teplotě výpalu 1300 °C.....	61
Obrázek 13: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.	63
Obrázek 14: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.....	65
Obrázek 15: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.	69

Obrázek 16: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.	70
Obrázek 17: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (plný tón).	73
Obrázek 18: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (ředěný tón).	74
Obrázek 19: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (plný tón).	76
Obrázek 20: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (ředěný tón).....	77
Obrázek 21: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a mineralizátorů na barevné souřadnice pigmentu $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.	79
Obrázek 22: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a mineralizátorů na barevné souřadnice pigmentu $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.	81
Obrázek 23: Vliv zvyšující se koncentrace Co^{2+} iontů na termickou stabilitu pigmentů s obecným vzorcem $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou při teplotě 1300 °C.	93
Obrázek 24: Žárově mikroskopická křivka spinelového pigmentu $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ připraveného keramickou metodou s přidavkem mineralizátoru.	94
Obrázek 25: Barevné možnosti pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou.	105
Obrázek 26: Barevné možnosti pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin s následnou dvoustupňovou kalcinací.	106
Obrázek 27: Barevné možnosti pigmentů $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou s přidavkem mineralizátorů.	106
Obrázek 28: Barevné možnosti pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou při teplotě kalcinace 1200 °C a aplikovaných do pojivového systému v plném a ředěném tónu s TiO_2 v poměru 1:1.	107

Obrázek 29: Barevné možnosti pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených keramickou metodou při teplotě kalcinace 1300 °C a aplikovaných do pojivového systému v plném a ředěném tónu s TiO_2 v poměru 1:1.....	108
Obrázek 30: Barevné možnosti pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin s následnou dvoustupňovou kalcinací a aplikovaných do pojivového systému v plném a ředěném tónu s TiO_2 v poměru 1:1.....	109
Obrázek 31: Barevné možnosti pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ připravených keramickou metodou s přídavkem mineralizátorů a aplikovaných do pojivového systému v plném a ředěném tónu s TiO_2 v poměru 1:1.....	110

Seznam tabulek

Tabulka 1: Dělení spinelových sloučenin podle oxidačních stavů.....	28
Tabulka 2: Některé typické dominující poruchy.....	29
Tabulka 3: Charakterizace glazur.....	46
Tabulka 4: Fázové složení pigmentů $Mg_{2-x}M_xSnO_4$, připravených keramickou metodou.....	56
Tabulka 5: Fázové složení pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin s jednostupňovou kalcinací při teplotě 1200 °C.....	57
Tabulka 6: Fázové složení pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin s dvoustupňovou kalcinací.....	59
Tabulka 7: Fázové složení pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ připravených keramickou metodou s přídavkem mineralizátorů.....	60
Tabulka 8: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.....	63
Tabulka 9: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.....	65
Tabulka 10: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Cu^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Cu_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.....	66

Tabulka 11: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Cu^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Cu}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.....	68
Tabulka 12: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.	69
Tabulka 13: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.	71
Tabulka 14: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Zn^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.	72
Tabulka 15: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (plný tón).	73
Tabulka 16: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (ředěný tón).	75
Tabulka 17: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (plný tón).	76
Tabulka 18: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (ředěný tón).....	78
Tabulka 19: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a mineralizátorů na barevné souřadnice pigmentu $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.	79
Tabulka 20: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a mineralizátorů na barevné souřadnice pigmentu $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.	81
Tabulka 21: Aplikace pigmentů $\text{Mg}_{1,8}\text{M}_{0,2}\text{SnO}_4$ do vybraných keramických glazur.	82
Tabulka 22: Distribuce velikosti částic spinelových pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$, připravených keramickou metodou s teplotou kalcinace $1200\text{ }^\circ\text{C}$	84
Tabulka 23: Distribuce velikosti částic spinelových pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou s teplotou kalcinace $1300\text{ }^\circ\text{C}$	85

Tabulka 24: Distribuce velikosti částic spinelových pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin.....	86
Tabulka 25: Distribuce velikosti částic spinelových pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ připravených keramickou metodou za použití mineralizátorů a s následnou kalcinací na 1100 a 1300 °C.....	87
Tabulka 26: Hodnoty měrné hmotnosti pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	88
Tabulka 27: Hodnoty použité pro získání tepelné kapacity vzorku $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	89
Tabulka 28: Naměřené hodnoty efuzivit pro spinelové pigmenty $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$, kde $x = 0,1 - 0,5$	90
Tabulka 29: Charakteristické veličiny a naměřené hodnoty efuzivit a tepelných vodivostí pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ a TiO_2	91
Tabulka 30: Hodnoty navážek pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$, spotřebovaného objemu a spotřeby lněného oleje.....	91
Tabulka 31: Hodnoty stupňů chemické odolnosti, procentuálních hmotnostních úbytků a jejich aritmetické průměry pro pigment $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ v prostředí HCl a NaOH.....	92
Tabulka 32: Teploty smršťování pro pigmenty vzorce $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$, kde $x \leq 0,5$	93

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

F	– Helmholtzova volná energie [J]
G	– Gibbsova energie [J]
U	– vnitřní energie [J]
T	– termodynamická teplota [°C]
S	– entropie [J/(mol·K)]
H	– entalpie [J/mol]
γ	– parametr udávající míru normální konfigurace
δ	– parametr nestechiometrie
LCD	– displeje z tekutých krystalů
OLED	– organické světelné zdroje diod
SEM	– skenovací elektronová mikroskopie
AION	– hliníkový oxynitrid
SPS	– Spark Plasma Sintering
MA	– mechanické legování (mechanoaktivace)
UV	– oblast ultrafialového záření
VIS	– viditelná oblast záření
CIE	– mezinárodní komise pro osvětlení
L*	– souřadnice jasu
a*	– barevná souřadnice (zelená – červená)
b*	– barevná souřadnice (žlutá – modrá)
NIR	– oblast blízkého infračerveného záření
E _g	– energie zakázaného pásu [eV]
DSC	– diferenční skenovací kalorimetr
D65	– normalizované denní bílé světlo
PDF-2	– databáze pro rentgenové analýzy
ρ	– měrná hmotnost [g/cm ³]
m	– hmotnost [g]
c _p	– tepelná kapacita při 25 °C [J/g·K]
Φ	– tepelný tok [mW]

a	— spotřeba lněného oleje [g/100 g pigmentu]
c	— molární koncentrace [mol/l]
V_{oleje}	— objem spotřebovaného oleje [cm ³]
KOKP	— kritická objemová koncentrace pigmentu [%]
α	— stupeň chemické odolnosti pigmentu v kyselině nebo zásadě [%]
100- α	— procentuální hmotnostní úbytek [%]
PSD	— distribuce velikosti částic
T_k	— teplota kalcinace [°C]
S	— sytost barvy
H°	— míra barevného tónu v cylindrických souřadnicích [°]
$d_{0,1}$; $d_{0,5}$; $d_{0,9}$	— velikost částic [μm]

ÚVOD

Výraz pigment má své kořeny v latinském jazyce, kde je značen jako pigmentum, které zobrazuje barvu a cit pro barvení.

První hmatatelné důkazy o existenci přírodních anorganických pigmentů, především hlinek, okrů a manganové černě jako přírodních anorganických pigmentů, pocházejí z pravěku v podobě jeskynních maleb. Ty lze nalézt na jihu Francie, v severní Africe nebo na severu Španělska.

Historický průlom v přípravě anorganických sloučenin pro barvení keramiky nastal již okolo roku 2000 před naším letopočtem, kdy byly praženy manganaté rudy s okry, a tak byly vyrobeny pigmenty s fialovými, červenými a černými odstíny. Prvními používanými žlutými pigmenty byly neapolská žluť a sulfid arsenitý. Mezi modré zástupce pigmentů, známých již v době starověkého Egypta, lze zařadit přírodní ultramarín (lapis lazuli) a spinel, obsahující Co^{2+} ionty. Nositelem zeleného odstínu byl pigment malachit. Mnoho objevů nových pigmentů přineslo období starého Babylónu a Egypta, kde nastal rozkvět v technice malby, v umění barvení keramiky, smaltů a skla. K úpadku ve vývoji pigmentů došlo během raného a pozdního středověku. Během této historické etapy byla pouze znovunalezená zapomenutá neapolská žluť a barviva pro barvení látek z dálného východu.

Až v 18. století s výrobou průmyslových strojů nastala revoluce i v pigmentářském průmyslu, kde se začaly vyrábět syntetické pigmenty jako například berlínská modř (1704), kobaltová modrá (1777), chromová žluť a Scheeleova zeleň (1778). O století později byly syntetizovány pigmenty s obsahem kobaltu nebo červený oxid železitý či Guinetovy zeleně.¹

Ve 21. století nastává éra vědeckých výzkumů, při kterých se hledají anorganické pigmenty s novými strukturami a vlastnostmi. Mezi takové patří i sloučeniny s obecným vzorcem AB_2O_4 , jenž se vyznačují spinelovou hostitelkou mřížkou. Do zmiňované skupiny lze zařadit i pigmenty obecného vzorce $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$ (kde $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ a Zn^{2+} a za $x = 0,1$ až $0,5$), které byly připraveny třemi metodami a jejichž barevné parametry a další vlastnosti jsou předmětem bádání předkládané diplomové práce.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Anorganické pigmenty

Anorganickými pigmenty lze nazývat práškové látky dispergující se ve vhodném prostředí, kde mají funkci krycí a vybarvovací. Mohou vykazovat i speciální schopnosti, mezi které lze zařadit korozně-inhibiční účinky, tepelnou a chemickou odolnost, lesk, luminiscenci atd. Pigment s prostředím, neboli s pojivem (nátěrové hmoty, pryže, plasty, sklovina glazur a smaltů) ve kterém se rozptyluje, tvoří heterogenní směs. Ta se dá aplikovat na pevný podklad (keramika, kov, dřevo a další), který po vysušení či kalcinaci přejde na pevnou vrstvu. Tento vzniklý povrch je pigmentem vybarven a vyznačuje se ochrannými účinky nebo nějakou speciální vlastností.²

1.2 Varianty syntéz anorganických pigmentů

Z chemického hlediska jsou anorganické pigmenty především oxidy, fosforečnany, sulfidy nebo sírany, takže jejich chemismus syntézy je poměrně jednoduchý. Při jejich výrobě je třeba vyhovět vyšším nárokům na kvalitu připravovaných pigmentů. Jedná se především o čistotu, optické vlastnosti, strukturní charakter, velikost a tvar částic atd. Díky těmto aspektům patří syntézy anorganických pigmentů k složitým výrobním procesům.³

1.2.1 Reakce v pevné fázi

Většina keramických pigmentů je připravována reakcí v pevné fázi za vysokých teplot. Tato metoda je založena na mísení výchozích surovin (výchozí sloučeniny, taviva, mineralizátory, ...) a na jejich následném rozkladu při vysokoteplotní kalcinaci až do 1600 °C. Tato syntéza dále spočívá i v mletí vzniklého kalcinátu, při němž se rozpojují hrubé částice. V případě použití taviv a mineralizátorů rozšiřuje se syntéza i o promývání, při kterém dochází k odstraňování rozpustných látek a poté se produkt vysušuje. Jedná se o energeticky náročné a nákladné procesy.⁴

Znalost kinetiky a mechanismu reakcí v pevné fázi má velký význam. Díky těmto poznatkům lze optimalizovat výrobu, ve smyslu vysokého stupně proreagování při ekonomičtější kalcinaci a možnosti vlivu pecní atmosféry při syntéze pigmentů. Další

faktory, ovlivňující reakce v pevných látek, jsou termodynamické povahy a dále na reakce mají vliv i mineralizátory.⁴

Touto metodou lze syntetizovat například perovskitové pigmenty s obecnými vzorci $\text{SrSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ a $\text{Ca}(\text{V}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ a dále pyrochlorové sloučeniny, jako $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ (kde Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu a Y) a $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dopovaná ionty Ca^{2+} a V^{5+} .⁵⁻⁸

1.2.1.1 Kinetické faktory

Vysokoteplotním reakcím v pevné fázi lze porozumět na základě níže uvedených kinetických poznatků:

- tzv. Hedvallův efekt. Tento jev vysvětlil J. A. Hedvall, který studoval reakce v pevném skupenství. Došel k závěru, že zvýšení chemické reaktivity nastává v okolí teploty, při které probíhá v jedné reagující látce fázová přeměna.
- existence tzv. Tammanovy teploty, při které se pevné stádium sloučeniny stává reaktivnější a od této teploty dochází k rychlejší difúzi uvnitř látky. Tammanova teplota je u kovů rovna přibližně 1/3 teploty tání daného kovu. U iontových sloučenin je to asi 1/2 hodnoty teploty tání.
- na reaktivitu sloučenin mají vliv i vzniklé mřížkové defekty, zejména vakance. Koncentrace těchto poruch se zvyšuje s rostoucí teplotou a ovlivňují difúzní pochody v pevných látkách, iontovou a elektronovou vodivost. Díky tomu se zvyšuje i jejich reaktivnost. Defekty jsou způsobeny i přítomností různých příměsí s jinými mocenstvími než jaké mají ionty reagujících složek.
- ionty přechodných prvků jako katalyzátory. Některé oxidy se zaplněnými orbitály mají poměrně nízké teploty reakcí. Jedná se především o Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 a MgO s oxidy, které obsahují přechodné prvky (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}).

Ionty, které nemají elektronovou konfiguraci vzácného plynu, jsou silněji polarizující než ionty s elektronovou strukturou vzácných plynů. Zavedením cizích iontů dochází ke vzniku asymetrických částí. Blízko nich je difúze, eventuelně substituční výměna iontů, rychlejší a lehčí. Jedná se o tzv. autokatalytický jev.⁴

1.2.1.2 Termodynamické faktory

Mezi termodynamické faktory lze zařadit podmínku rovnováhy čili minimum Helmholtzovy volné energie F, či Gibbsovy energie G. Jejich minimální hodnota je dána jejich

nulovým diferenciálem, tedy $dF(V, T)$, nebo $dG(p, T)$ se rovná nule. Helmholtzovu energii lze zapsat v definičním vztahu rovnicí 1:

$$F = U - T \cdot S \quad (1)$$

kde U značí vnitřní energii, T termodynamickou teplotu a S je entropie systému. Podobný vztah, dán rovnicí 2, lze uvádět i pro Gibbsovu energii:

$$G = H - T \cdot S \quad (2)$$

kde místo vnitřní energie vystupuje entalpie, značená H , jinak ostatní členy zůstávají stejné, jako v předešlém případě. Z těchto vztahů lze odvodit, že s rostoucí teplotou vzrůstají hodnoty energií U a H . Díky vyšší teplotě, také nabývají na významu i entropické členy TS a zvyšuje se i míra neuspořádanosti systému, která je dána vzrůstající hodnotou veličiny S . Při zvyšujících se teplotách členy U a H dosahují podobných hodnot jako entropické členy TS . Jestliže entropická část rovnic bude mít vyšší hodnotu než první členy, pak reakce bude probíhat samovolně.^{4,9}

1.2.1.3 Vliv mineralizátorů

Mineralizátory lze nazývat látky, které urychlují nebo zjednodušují reakci mezi pevnými látkami. Většinou se jedná o nízko tavitelné soli a jejich systémy. Příkladem mohou být sloučeniny NaF , LiF , H_3PO_4 , NaCl a alkalické wolframany. Jako systémy solí lze využívat například NaCl-NaF , $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-CaF}_2$ apod. Body tání těchto látek se nachází v rozmezí 800 – 1100 °C. Při uvedených teplotách dochází k syntéze většiny keramických pigmentů. Mineralizátory mohou zastávat i funkci katalyzátoru, který snižuje aktivační energii reakce. Mechanismus jejich katalytického působení je různý.⁴

Pomocí mineralizátoru (LiCl) lze připravit keramický pigment se vzorcem $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. S využitím nízko tavitelných solí, konkrétně NaF , H_3BO_3 a směsi $\text{BaF}_2 \cdot 4\text{MgF}_2$, jde syntetizovat červeno-hnědý pigment obecného vzorce $(\text{MgFe})(\text{Cr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Fe})\text{O}_{10}$.^{10,11}

1.2.2 Mechanoaktivace

Princip metody spočívá v intenzivním mletí výchozích složek za sucha nebo mokra v planetovém či vibračním mlýnu. Během této operace u systému dochází ke změnám ve vlastnostech krystalu v oblasti jeho dotyku s pevnými komponentami umístěnými v mlýnu.

V případech, kdy složky vytváří pevné roztoky, může mezi nimi dojít k chemické interakci. Což znamená, že v oblasti jejich kontaktu začne vznikat difúze nebo chemická reakční zóna. Dále zde vzrůstá i počet vzájemných styků mezi reaktanty, při kterých dochází k zvýšení místního tlaku a teploty.¹²

Mechanoaktivací lze připravit například pigmenty obecného vzorce $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ nebo sloučeninu rutilové struktury dopovanou ionty Ni^{2+} a Sb^{3+} .^{13, 14}

1.2.3 Koprecipitace

Koprecipitace je metoda, při které vznikají oxidy a jejich směsi v práškové formě. Princip syntézy spočívá v přetvoření solí kovů na hydroxidy a poté dochází k jejich přeměně na produkty. Jako výchozí sloučeniny jsou vhodné roztoky solí, především se jedná o dusičnany nebo chloridy. Ty jsou smíseny ve stechiometrickém poměru a následně vysráženy pomocí alkalického činidla. Vzniklá sraženina se odstraní z roztoku filtrací, promyje se destilovanou vodou a etanolem. Následuje sušení při teplotách 60 – 160 °C, homogenizace a několika hodinové žhání materiálu při 400 – 800 °C na výsledný nanoprodukt.¹⁵

Koprecipitací lze syntetizovat například anorganický pigment pyrochlorového typu s obecným vzorcem $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$. Přímým srážením lze připravit i červený pigment Fe_2O_3 .^{16, 17}

1.2.4 Solvotermální metoda

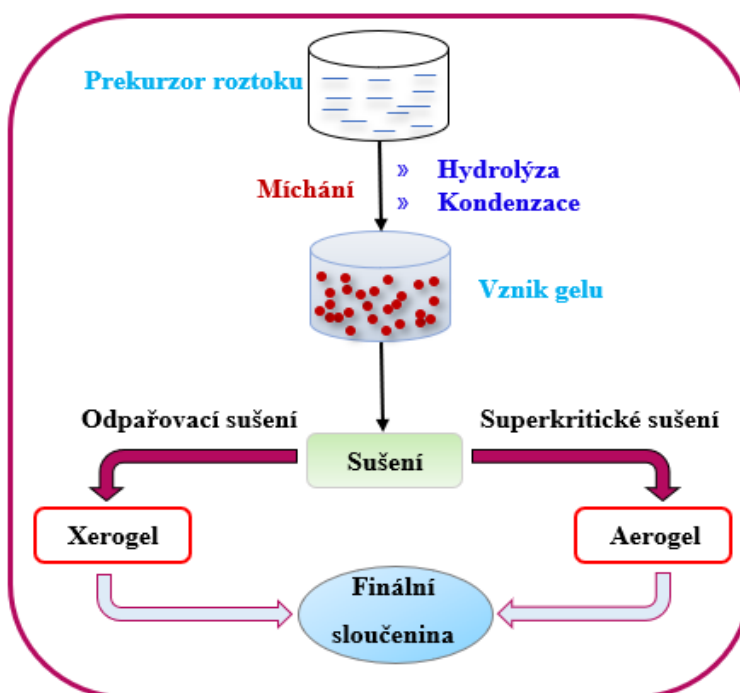
Tato metoda se zařazuje do skupiny měkkých chemických syntéz. Její výhodou je nízká teplota krystalizace, což umožňuje přímou výrobu nanostrukturních prášků bez jakéhokoli spalovacího kroku. Tato technika umožňuje také ovlivňovat morfologii materiálů vyráběných při teplotě v intervalu 100 – 400 °C. Lze ji provádět třemi způsoby. Prvním z nich je solvotermické srážení roztoků reaktantů za vzniku pevné fáze. Druhou možností je solvotermický rozklad nerozpustného prekursoru v rozpouštěcím médiu. Třetí variantou je solvotermická rekrystalizace jemně rozptýleného výchozího amorfního materiálu, který se vyznačuje stejným složením jako konečný produkt.

Jestliže se používá jako rozpouštědlo voda, nazývá se metoda hydrotermální syntézou. Uvedenou technikou se připravují částice s různými vlastnostmi, které lze ovlivňovat pomocí pH, reakční doby a teploty, koncentrací a typem rozpouštědla. Díky tomu lze vyrobit

krystalické produkty (práškové oxidy) s pravidelným tvarem a přijatelnou velikostí částic, což se dá považovat za velkou výhodu zmiňované metody.¹⁸

1.2.5 Sol-gel metoda

Syntéza sol-gel je jedním z mnoha možností přípravy nových nanočásticových oxidů kovů, stejně jako směsných oxidových kompozitů. Výhodou této přípravy je potenciální kontrola textury a povrchových vlastností vznikajících materiálů. Metoda zahrnuje několik po sobě jdoucích kroků. Zpočátku se výchozí kovový prekurzor podrobí rychlé hydrolyze, při které vzniká roztok hydroxidu kovu. Poté následuje okamžitá kondenzace. Ta vede k tvorbě trojrozměrných gelů. Takto získaný gel se podrobí procesu sušení. Podle způsobu provedení sušení se výsledný produkt převede na xerogel či aerogel.¹⁹



Obrázek 1: Reakční postup výroby nanostrukturálních kovových oxidů pomocí metody sol-gel.¹⁹

Podle použitého rozpouštědla se metoda sol-gel dá rozdělit na vodnou syntézu sol-gel nebo na nevodnou sol-gel syntézu.¹⁹

Metodou sol-gel lze připravit speciální anorganické pigmenty a různé látky, které mohou být použity jako katalyzátory. Mezi ně patří látka perovskitové struktury s obecným vzorcem LaNiO_3 . Dále lze touto syntézou vyrobit např. sloučeninu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SiO}_4$; ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) s forsteritovou strukturou.^{20, 21}

1.2.5.1 Vodná metoda sol-gel

Pro vznik oxidů kovů metodou sol-gel je nezbytný kyslík. Ten je dodáván vodním rozpouštědlem. Jako výchozí kovové prekurzory se obecně používají dusičnany, sírany, chloridy, alkoxidy kovů a kovové acetáty. Nicméně, alkoxidy kovů jsou široce používány jako prekurzory pro výrobu nanočásticových oxidů kovů, kvůli vysoké reakční afinitě alkoxidů vůči vodě. Obtížnými kroky v uvedené syntéze jsou hydrolyza, kondenzace a sušení, které v řadě případů probíhají současně. Tato skutečnost vede k obtížným kontrolám morfologie částic a reprodukovatelnosti konečného protokolu během procesu sol-gel. Zmíněné problémy neovlivňují podstatnou fázi syntézy oxidů kovů, ale působí na přípravu nanooxidů. Vodná metoda sol-gel se doporučuje pro volné oxidy kovů.¹⁹

1.2.5.2 Nevodná metoda sol-gel

Jedná se o nevodnou neboli nehydrolytickou metodu sol-gel. Oproti vodné metodě zde odpadají některé zjištěné nedostatky. Při tomto procesu se kyslík potřebný pro vznik oxidu kovu získává z rozpouštědel, kterými jsou alkoholy, ketony, aldehydy nebo kovové prekurzory. Organická rozpouštědla slouží i jako všestranný nástroj pro optimalizaci několika klíčových parametrů. Mezi ně se řadí morfologie, povrchové vlastnosti, složení konečného oxidu a velikost částic. Nevodný sol-gelový způsob může být rozčleněn do dvou důležitých metodologií. Jmenovitě se jedná o řízení reakce povrchově aktivní látkou a rozpouštědlem pro výrobu oxidů kovů. Strategie, která je usměrňována povrchově aktivní látkou, představuje přímou přeměnu kovového prekurzoru na příslušný oxid kovu při vyšším teplotním rozsahu a při způsobu vstřikování. Výhodou této metody je možnost kontroly tvaru i růstu nanočástic a znemožňuje jejich aglomeraci.¹⁹

1.2.6 Pechiniho metoda

Pechiniho metoda představuje syntézu, která modifikuje metodu sol-gel a využívá komplexů kationtů ve vodném organickém rozpouštědle. Dále se zde používají nízkonákladové prekurzory vedoucí k homogennímu dělení iontů na molekulární úrovni. Pechiniho technika vychází ze skutečnosti, že organická α -hydroxykarboxylová kyselina vytváří s některými kationty velmi stabilní chelátové sloučeniny. Ty jsou následně pomocí polyhydroxyalkoholu, přidaného do směsi a po zahřátí, transformovány na polymery s homogenním rozdělením kationtů. Při teplotě okolo 300 °C vznikají reaktivní oxidy, a to

eliminací organické fáze rozkladem. Výhodou metody je produkce sloučenin s menší velikostí částic, než poskytují jiné syntézy.²²

Metodou podle Pechiniho lze vyrobit například žluté pigmenty se vzorcem $Y_{1,86-x}M_xTb_{0,14}O_{3-x/2}$ ($M = Ca$ a Zn). Takto se dá syntetizovat i sloučenina spinelového typu $Co_{0,5}Mg_{0,5}Al_{2-x}Fe_xO_4$, která odráží blízkou infračervenou oblast záření a zařazuje se mezi „cool“ pigmenty.^{23, 24}

1.2.7 Spalovací metoda

Jedná se o exotermickou chemickou reakci mezi palivem a oxidačním činidlem, kterým obvykle bývají dusičnany kovů. Výsledkem této syntézy je vysoce čistý produkt. Jeho fyzikálně-chemické vlastnosti, mezi které lze zařadit velikost částic, krystalinitu, fázovou čistotu, morfologii atd., jsou dány typem paliva. Jako palivo se dá použít například ethylendiamin, kyselina citrónová a dále směsi kyseliny citrónové s kyselinou šťavelovou apod.

Spalovací metoda je snadný, bezpečný a především levný proces. Její hlavní výhody jsou zkrácení požadované doby a snížení spotřeby energie potřebné pro syntézu. Kromě toho odpadají zvláštní požadavky na speciální reakční komoru a na vysokoteplotní peci.

Metodou lze syntetizovat sloučeninu obecného vzorce $CoCr_2O_4$, která spadá mezi keramické spinelové pigmenty. Dále lze takto připravit i „cool“ pigment $Zn_{0,9}Co_{0,1}Al_2O_4$.^{25, 26}

1.2.8 Termální dekompozice

Jedná se o tepelný rozklad koordinačních sloučenin kovů s navázanými organickými ligandy, jako jsou oxaláty, citráty, acetylacetonáty nebo acetáty. K výchozím látkám se přidávají alkoholy jako hexadekan-1,2-diol nebo oktadekan-1-ol, které mají dlouhé alifatické řetězce. Dále se do reaktoru k reakční směsi dodá organické rozpouštědlo s vysokým bodem varu (například dioktylether či benzylether) a tenzid, kterým je buď kyselina olejová nebo oleylamin. Tepelný rozklad probíhá za vysokých teplot v inertní atmosféře, většinou v dusíkové, po několik hodin. Konečné teploty se pohybují v rozmezí 300 – 330 °C. Vlivem oddělení procesů nukleace a růstu krystalů lze získat užší distribuci velikosti částic. Na vnější stranu částic jsou navázány povrchově aktivní látky neboli surfaktanty. Ty vytváří stabilní suspenze v nepolárních organických rozpouštědlech. Tím je například petrolether. Kvůli tomu se musí produkt vysrážet ethanolem a následně se promývá organickými rozpouštědly.

Pro další činnosti se konečné látky připravují purifikací a rozdispergováním v petroletheru nebo hexanu s přídavkem tenzidů.^{15, 27, 28}

1.2.9 Reverzní mikroemulzní metoda

U této metody se vychází z reakční směsi, která je tvořena xylenem s přídavkem dodecylbensulfonátu. Reakční směs se ponechá sonifikovat až do doby vzniku zakalené emulze. Poté se do ní za stálého míchání dodá roztok dusičnanu příslušného kovu rozpuštěného ve vodě a následně i další vodný roztok síranu, chloridu nebo dusičnanu, jenž obsahuje jiný či stejný kovový kationt (Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} atd.). Do směsi se přidává i malé množství ethanolu. Za pár sekund od přídavku roztoků solí se odstraní zákal z emulze. Intenzivním mícháním reakční směsi po dobu 12 hodin při pokojové teplotě dojde k ustálení fáze voda-olej (reverzního micelárního roztoku). Takto se získají homogenní disperzní částice v emulzi. Ty se následně zahřívají při teplotě 90 °C pod argonovou atmosférou. Posléze se k roztoku přileje hydrazin, čímž se reakční směs zbarví do černa. Pro získání nanočástic se musí roztok ještě přivést k bodu varu pod refluxem, tato operace se provádí po dobu 5 hodin. Konečný produkt se separuje srážením za pomoci ethanolu a následným odstředěním. Vzniklé nanočástice lze rozptylovat a tím i skladovat v různých organických rozpouštěcích médiích, kterými mohou být například alkany či toluen.^{15, 29}

1.3 Spinel

Název spinel pochází z řeckého slova spinos, který znamená jiskra. Toto označení získalo dle jiskřivé barvy drahokamových odrůd. Minerál patří do skupiny oxidů a konkrétně se jedná o oxid hlinito-hořečnatý s chemickým vzorcem MgAl_2O_4 . Krystaly spinelu nejčastěji krystalizují v kubické soustavě a vykazují tvrdost v rozmezí 7,5 až 8. Hustota minerálu je $3,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$, jeho lom je lasturnatý až nerovný a štěpnost je nedokonalá. Spinel vykazuje skelný až matný lesk a je průhledný až opakní.³⁰⁻³²

Minerál bývá různě zbarvený, což je způsobeno chemickými příměsemi. Například červené zbarvení spinelu je dáno obsahem chrómu, hnědo-červené barvy nerostu jsou způsobeny trojmocnými ionty železa a modré odstíny jsou vyvolány dvojmocným železem. Tento minerál může dále nabývat i žlutý, růžový či namodrale růžový odstín. Uměle vyrobený čistý spinel je bezbarvý.³⁰

Spinel lze najít v různých metamorfovaných horninách, například v rulách, serpentinitech, vyvřelých bazických horninách s přebytkem oxidu hlinitého či mramorech.^{30,}
31

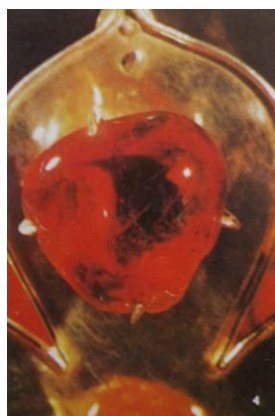
Naleziště červeného a růžového drahokamového spinelu se nalézají v okolí Srí Lanky, Ratnapury a v Mogoku. Modré krystaly se nacházejí v Massachusetts, Boltonu (obě USA), Ontariu a South Burgessu (obě Kanada). Až 5 cm krystaly růžového odstínu se vyskytují v Kuch-i lal (Tádžikistán).³²



Obrázek 2: Spinelový krystal o rozměru 10 mm pocházející z Mogoku.³²

Syntetický spinel se díky svým barevným vlastnostem používá spolu s korundem jako drahý umělý kámen. Lze jím nahrazovat jiné barevné nerosty, jako jsou například safír, chryzolit, akvamarín atd.³⁰

Minerál spinel s příměsemi byl a je používán k ozdobným účelům. Jako důkazy lze uvést červeně zbarvené velké spinely, které jsou zasazeny v anglické koruně a ve Svatováclavské koruně české v horním listu lilie na přední části koruny.³⁰



Obrázek 3: Červený spinel z horního listu lilie na svatováclavské královské koruně.³⁰

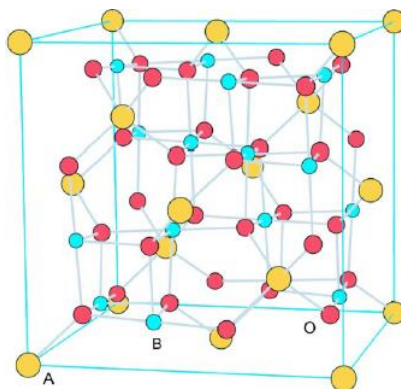
1.3.1 Popis spinelové struktury

Spinelové sloučeniny se značí obecným vzorcem AB_2X_4 , kdy za X se dosazují anionty. Písmena A a B značí kationty, které mají různé druhy oxidačních stavů. Díky tomu lze spinelové sloučeniny dělit na tři typy.⁴

Tabulka 1: Dělení spinelových sloučenin podle oxidačních stavů.⁴

Typ	Za ionty A	Za ionty B	Za ionty X	Příklady
2-3	$Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}$	$O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$	$CoAl_2O_4, MgAl_2O_4, NiFe_2O_4$
4-2	$Pb^{4+}, Sn^{4+}, Ti^{4+}, V^{4+}, Ge^{4+}, Mn^{4+}$	$Mg^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}$	O^{2-}, S^{2-}	$TiZn_2O_4$
6-1	W^{6+}, Mo^{6+}	Li^+, Ag^+, Na^+	O^{2-}	$MoAg_2O_4$

Ideální spinelová struktura se skládá z kubické těsně uspořádané mřížky aniontů, ve které kationty zaujímají jednu polovinu a jednu osminu dostupných oktaedrických a tetraedrických míst. Uspořádání atomů je kolmé na každou trojnásobnou osu a vrstvy jsou obsazené pouze kationty v oktaedrické koordinaci střídavě s ostatními, kde jsou tetraedrická a oktaedrická místa vyplněna v poměru 2:1.³³



Obrázek 4: Struktura normálního spinelu s obecným vzorcem AB_2O_4 .¹⁵

U spinelových sloučenin se rozlišují tři způsoby distribuce kationtů mezi dostupnými místy v mřížce a podle toho se dělí na:

- normální, u kterých ionty A^{2+} zaujímají tetraedrické polohy a ionty B^{3+} oktaedrické. Jejich schématický vzorec lze psát ve tvaru $A/B_2/O_4$.
- inverzní, u typu 2-3 okupují ionty A^{2+} výhradně oktaedrická místa, zatímco ionty B^{3+} zaujímají vždy polovinu z tetraedrických a oktaedrických pozic. Obecný vzorec těchto sloučenin lze uvádět ve tvaru $B^{3+}/A^{2+}B^{3+}/O_4$. Toto uspořádání je běžné u spinelů typu 4-2.
- smíšené, hranice mezi oběma předešlými typy. Vzorec lze vyjádřit ve tvaru $(A_8B_{1-\gamma})/A_{1-\gamma}B_{1+\gamma}/O_4$. Parametr γ uvádí míru normální konfigurace, pro normální spinel je hodnota tohoto parametru rovna 1 a pro inverzní nabývá hodnoty 0.⁴

V mnoha případech spinelových sloučenin lze předpovědět vznik normálního či inverzního uspořádání díky znalosti elektronové konfigurace jednotlivých iontů.⁴

1.3.1.1 Poruchy ve spinelových strukturách

Sloučeniny, které mají spinelovou strukturu mohou obsahovat všechny typy defektů. Z bodových poruch lze uvést tyto:

- Schottkyho defekty, nebo-li vakance, které se značí V_i , kde i značí typ iontu.
- Intersticiální (mezimřížkové) atomy, či ionty, značené $A_i^{\cdot\cdot}$, $B_i^{\cdot\cdot}$, A_i^X , ...
- Antistrukturální defekty: ionty či atomy, které se objevují v mřížkových lokacích, kde mají být jiné atomy nebo ionty.

Tabulka 2: Některé typické dominující poruchy.⁴

Typ defektu	Značení
kation A^{2+} v poloze iontu B^{3+}	A_B^{\cdot}
kation B^{3+} v poloze iontu A^{2+}	B_A^{\cdot}
intersticiální kation A^{2+}	$A_i^{\cdot\cdot}$
vakance iontu A^{2+}	$V_A^{\cdot\cdot}$
intersticiální kation B^{3+}	$B_i^{\cdot\cdot\cdot}$
vakance kyslíku	$V_O^{\cdot\cdot}$

Ve většině případů se tyto poruchy vyskytují v párech, a proto se rozlišuje šest druhů párových defektů. Tyto poruchy lze ještě po třech rozdělit na symetrické a nesymetrické.⁴

Mezi symetrické defekty lze zahrnout:

- 1) Schottkyho defekty, způsobené vakancí aniontu i kationtu – $V_O^{\bullet\bullet}$, $V_B^{\bullet\bullet\bullet}$ nebo $V_A^{\bullet\bullet}$.
- 2) Intersticiální kationty i anionty – $A_i^{\bullet\bullet}$, $B_i^{\bullet\bullet\bullet}$, a $O_i^{\bullet\bullet}$.
- 3) Antistrukturální, které spočívají ve výměně poloh kationtů – $A_\alpha + B_\beta \leftrightarrow A_\beta^{\bullet} + B_\alpha^{\bullet}$;
kde α a β označují oktaedrické a tetraedrické pozice kationtů B^{3+} a A^{2+} .⁴

Do skupiny nesymetrických poruch lze zařadit:

- 1) Frenkelovy defekty – $V_A^{\bullet\bullet} + A_i^{\bullet\bullet}$, $V_B^{\bullet\bullet\bullet} + B_i^{\bullet\bullet\bullet}$ či $V_O^{\bullet\bullet} + O_i^{\bullet\bullet}$.
- 2) Vakance a atomy na polohách jiných atomů nebo iontů, například $V_B^{\bullet\bullet\bullet} + B_A^{\bullet}$ a nebo opačně $V_A^{\bullet\bullet} + A_B^{\bullet}$, ...
- 3) V cizích polohách ionty jednoho typu a intersticiály druhého druhu, například v spinelu AB_2O_4 – $A_i^{\bullet\bullet} + B_A^{\bullet}$ nebo $B_i^{\bullet\bullet\bullet} + A_B^{\bullet}$.⁴

1.4 Nestechiometrické spinely

Jelikož většina výchozích oxidů je nestechiometrických, tak dochází pravděpodobně i k nestechiometrii u vzniklého produktu neboli spinelu. Tento nepoměr se vyznačuje ne zcela přesným poměrem kationtů a kyslíkových aniontů a označuje se obvykle parametrem nestechiometrie δ . Díky tomu se upravuje vzorec spinelu na $AB_2O_{4+\delta}$. Jestliže je parametr $\delta < 0$, tzn., že ve struktuře spinelu je nedostatečné množství kyslíku a sloučenina obsahuje aniontové vakance nebo mezimřížkové nadbytečné kationty. Při parametru $\delta > 0$ má spinel větší koncentraci kationtových vakancí a tedy i přebytečné množství kyslíku.

Tyto bodové defekty obsažené ve struktuře spinelu se mohou spojovat do shluků, a tím tvořit celé struktury a asociativní koloidy. Shlukování poruch vede ke snížení jejich pohyblivosti a někdy dojde i k jejich zmizení. Vzniklé defektní struktury ovlivňují konečné vlastnosti spinelového produktu.⁴

Hlavními příčinami vzniku nestechiometrie spinelových sloučenin jsou:

- 1) Odlišná těkavost výchozích oxidů. Například u feritu $ZnFe_2O_4$ si lze všimnout vakance v podmřížce tetraedrických míst, což způsobuje nedostatečné množství Zn^{2+} .

- 2) Vstup kationtů s více valencemi. I malé stechiometrické anomálie byly zjištěny u spinelů, které neobsahovaly kationty s proměnným mocenstvím.
- 3) Zanesení jinovalentních příměsí. Ty mohou změnit valenci iontu základního elementu.
- 4) Technologická kritéria, jako například vliv teploty a složení pecní atmosféry při chlazení produktu.⁴

1.5 Výzkum v oblasti spinelových sloučenin

Spinelové sloučeniny se vyznačují zajímavými fyzikálně-chemickými vlastnostmi při různých teplotách, a tím jsou předurčeny k různým využitím v mnoha průmyslových odvětvích. Například u klasického spinelu vzorce MgAl_2O_4 , který se používá k výrobě vysoce kvalitní spinelové keramiky, byl sledován obsah a difúze vody a plynu pomocí metody kinetické termodesorpční hmotnostní spektrometrie. Získané kvantitativní hodnoty obsahu plynu a jeho difúzi ve struktuře lze použít ke stanovení času odplynění daného spinelu s určitým stupněm disperze na požadovanou úroveň pro libovolné teploty. Tohoto poznatku lze využít při již zmíněné výrobě keramiky.³⁴

Zajímavými sloučeninami této skupiny jsou látky s obecným vzorcem XRh_2O_4 , kde za X byly dosazeny ionty Zn^{2+} a Cd^{2+} . U připravených materiálů byly sledovány jejich strukturní, elastické, optické, termoelektrické a termodynamické vlastnosti. Z výsledků bylo patrné, že obě látky jsou nepřímé polovodiče, které jsou díky šířce svého zakázaného pásu a modulu pružnosti mechanicky stabilní a lze je považovat za tvárné materiály. Dále bylo zjištěno, že sloučeniny ZnRh_2O_4 a CdRh_2O_4 jsou potenciálními kandidáty na termoelektrické aplikace. Konkrétní využití nabízejí pro transparentní „kovové“ elektrody v solárních článcích, pro displeje z tekutých krystalů (LCD) a pro organické světelné zdroje diod (OLED).³⁵

U sloučeniny $\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_2\text{O}_4$ byla zkoumána struktura a její magnetické vlastnosti pomocí magnetizace, specifického tepla, rentgenového záření a neutronové difrakce prášku. Bylo zjištěno, že substituce Cu^{2+} iontů za Co^{2+} snižuje paramagnetickou až kolineární ferrimagnetickou přechodovou teplotu. To je dáno pravděpodobně zředěnými magnetickými interakcemi mezi ionty A a B, které jsou přítomné ve sloučenině. Ze studie vyplývá, že látku lze použít jako magnetický materiál.³⁶

Dalšími spinely jsou sloučeniny typu $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$, kde za x byly dosazeny hodnoty 0,25; 0,5; 0,75; 1. Všechny čtyři látky byly syntetizovány prekurzorovou metodou, konkrétně

rozkladem multimetallických sloučenin tartrátu. Rentgenovou difrakční analýzou byl u připravených vzorků zjištěn obsah kovové galaktátové spinelové fáze, u které se s rostoucím obsahem Co^{2+} iontů snižuje mřížkový parametr a . Dále smíšené oxidy vykazují podobné mikrostruktury s velikostí částic v rozmezí 42 až 62 nm, což bylo detekováno pomocí SEM (skenovací elektronová mikroskopie). Magnetické momenty sloučenin s obecným vzorcem $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$ se zvyšovaly s vyšším obsahem kobaltu. U všech zkoumaných spinelů byly objeveny i luminiscenční vlastnosti.³⁷

Následující odstavce se zabývá potenciálem mechanochemické aktivace prekurzorů MgO a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ k získání keramiky $\text{Fe}_{2,3}\text{Mg}_{0,7}\text{O}_4$ se zvýšenou redox stabilitou a elektrickou vodivostí. Rentgenovou difrakční analýzou a Mössbauerovou spektroskopií bylo zjištěno, že spinelová fáze vzniká již po 5 hodinách vysokoenergetického mletí v argonové atmosféře. Dále však byla stanovena po 10 hodinách intenzivního mletí i hematitová fáze, jako hlavní fáze. Po této době se prekurzor téměř zcela transformoval na pevnou látku typu spinelu. Pevný roztok byl zahříván na 1173 K v mírně redukční atmosféře a sintrování bylo prováděno při teplotě 1673 – 1773 K v argonové atmosféře. Tímto způsobem byla získána jednofázová keramika se strukturou kubického spinelu. Stabilita $\text{Fe}_{2,3}\text{Mg}_{0,7}\text{O}_{4\pm\delta}$ spinelové fáze za podmínek inertního plynu potvrzena pomocí termogravimetrie a měření elektrické vodivosti. Naopak, keramika připravená spalováním glycinu s dusičnanem a slinutá za stejných podmínek obsahovala magnesiowustitovou sekundární fázi. Elektrická vodivost $\text{Fe}_{2,3}\text{Mg}_{0,7}\text{O}_{4\pm\delta}$ v inertní atmosféře je 2,3 krát nižší než v případě magnetitu.³⁸

Spinely lze používat i jako katalyzátory. Důkazem je sloučenina vzorce $\text{Pd}_{0,01}\text{Zn}_{0,29}\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$, která katalyzuje parní reformování ethanolu za účelem získání většího výtěžku H_2 . Jedná se o vysoce endotermický proces, který se provádí převážně při teplotách 300 – 800 °C. Tyto teploty zajišťují vyšší výtěžnost H_2 , ale dochází zde i ke vzniku nežádoucích produktů, kterými jsou acetaldehyd (CH_3CHO), ethylen (C_2H_4), metan (CH_4), oxid uhelnatý (CO) a oxid uhličitý (CO_2). Vznik nežádoucích vedlejších produktů závisí na použitém katalyzátoru a na provozních podmínkách procesu. Dále vedlejší produkty ovlivňují i množství získaného H_2 . Vysokoteplotní parní reformování ethanolu posouvá rovnováhu reakce vodního plynu na tvorbu CO , který se musí následně nákladně odstranit, aby byl získán H_2 v kvalitě palivových článků. Z termodynamického hlediska se výzkumníci snaží o snížení teploty parního reformování ethanolu na 300 – 400 °C. Takto se může ethanol rozložit na H_2 , CH_4 a CO , který posléze reaguje s vodním plynem za lepších podmínek a dochází tak ke vzniku požadovaného H_2 . K tomuto výsledku může přispět i zmiňovaná sloučenina spinelové struktury se vzorcem $\text{Pd}_{0,01}\text{Zn}_{0,29}\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$. Uvedený katalyzátor

produkuje velké množství H_2 (až 80 %) za použití nižší teploty po dobu 30 hodin. Výhodou daného katalyzátoru je i to, že nedochází k změně vlastností po reakci vlivem usazování koxu nebo slinování mezi částicemi. Z výzkumu vyplývá, že současné zavedení Pd a Zn do stabilních struktur katalyzátorů použitých při nízkoteplotní parní reformaci ethanolu má příznivý vliv na výtěžnost reakce.³⁹

Následující spinely na bázi $Cu_xNi_yCo_{z-x-y}O_4$ byly zkoumány pro svoje vlastnosti, kterými jsou solární selektivnost jejich absorbovatelného nátěru, který lze použít pro tepelné aplikace. Tenké vrstvy nanostrukturovaného trojsložkového spinelu a kompozitních oxidů byly připraveny mokřým chemickým ponořením, konkrétně metodou nanášení pomocí prekurzorů dusičnanů na bázi přechodných kovů. Prekurzorové soli byly postupně rozpuštěny v ethanolu a vzniklý roztok byl míchán při teplotě 70 °C do vytvoření jedné čtvrtiny sólu, který byl vysoce viskózní. Získaný gel byl obohacen 100 ml roztoku 2-isopropoxyethanolu s demineralizovanou vodou v objemovém poměru 11:1 a směs byla 30 minut míchána. Po vytvoření homogenní směsi bylo přidáno pojivo, konkrétně hydroxypropylcelulóza a směs byla následně míchána po dobu 1 hodiny. Takto byly připraveny roztoky solí přechodných kovů určené k ponořování vyčištěného substrátu. Vzniklé tenké filmy byly homogenní, dobře přilnavé k substrátu. V konečné fázi byly filmy tepelně ošetřené při teplotě 500 °C v muflové peci po dobu 1 hodiny.⁴⁰

U spinelových sloučenin s obecným vzorcem $CuAl_2X_4$, kde $X = O$ a S , byly studovány strukturální, elektronické, elastické a termodynamické vlastnosti. Ze studie vyplývá, že ze strukturálního hlediska se jedná o normální spinely, které obsahují 56 atomů. Ionty Cu^{2+} se nacházejí na Wyckoffově pozici 8a (0,125; 0,125; 0,125), což jsou tetraedrální místa. Al^{3+} ionty vyplní oktaedrická místa, podle Wyckoffa se jedná o pozice 16d (0,5;0,5;0,5). Kyslík a síra následně zaplní Wyckoffovi pozice 32e (u; u; u), kde hodnota u se pohybuje v rozmezí 0,24-0,275. Ze získaných elastických konstant zkoumaných spinelů je patrné, že $CuAl_2O_4$ je při použití tlaku stabilnější než $CuAl_2S_4$. Studovány byly i elektronické vlastnosti. Ze získaných dat bylo určeno, že obě sloučeniny lze zařadit mezi polovodiče s přímým přechodem elektronů z vodivostního do valenčního pásu. Z termodynamického hlediska je $CuAl_2O_4$ stabilní do teploty 1473 K. Při vyšší teplotě může docházet k rozkladu na $CuAlO_2$ a Al_2O_3 . Studované sloučeniny $CuAl_2O_4$ a $CuAl_2S_4$ lze používat v optoelektronice.⁴¹

Spinely kobaltu $Cu_xCo_{3-x}O_4$ lze využívat ke skladování termochemické energie. To je dáno jejich vysokou reakční entalpií, dlouhou životností, nízkými náklady na pořízení, vysokou účinností a i vhodnou teplotou přeměny při vysokoteplotních aplikacích. Zejména redoxní pár Co_3O_4/CoO může pracovat cyklicky v teplotním rozmezí 800 – 1000 °C.

Při těchto teplotách poskytují vysokou kapacitu, což lze využít k uchovávání tepla. Ve srovnání s párem $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ je udávána hustota ukládání energie mnohem vyšší u kobaltových spinelů. Hodnota hustoty uchovávání energie činí 202 kJ/kg pro látky s manganem a pro kobaltnaté sloučeniny je 844 kJ/kg. Obdobnou sloučeninou je $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, která tvoří pevné roztoky v celém rozsahu složení. Při koncentraci Cu^{2+} iontů $> 0,2$ dochází k přechodu z normálního spinelu k inverznímu, u kterého ionty Co^{3+} jsou tetraedricky koordinovány a zaujímají polovinu oktaedru. Zatímco kationty Cu^{2+} obsadí zbytek oktaedrických lokalit. Vzniklé spinely se vyznačují různými vlastnosti. Ty jsou závislé na způsobu použité syntézy.⁴²

Oxidy přechodných kovů s obsahem lithia byly navrženy jako katodové materiály pro moderní dobíjecí baterie. Do této skupiny lze zařadit i některé ze spinelů s inverzní strukturou. Příkladem je sloučenina LiNiVO_4 , která byla objevena jako nová katodová látka pro sekundární lithiové baterie. Materiál lze připravit různými způsoby. Jednou z metod je polymerizovaná komplexní příprava nanokystalitů LiNiVO_4 s relativně většími specifickými povrchy pro migraci lithiových iontů. Další syntézou je sol-gel. Tou lze vyrobit inverzní spinel, který obsahuje V^{5+} ionty v tetraedrických pozicích a Li^+ a Ni^{2+} kationty v oktaedrických polohách. V posledních letech se látka LiNiVO_4 studuje jako vysokonapěťový lithiový článek pro praktické aplikace v elektromobilech a pro využití jako elektrody, které jsou šetrné k životnímu prostředí a jsou ze zdravotně nezávadného materiálu. Dále lze tuto sloučeninu využít jako fotokatalyzátor, který je řízen viditelným zářením.⁴³

Spinelová sloučenina Zn_2SnO_4 je významným kandidátem pro aplikace v barvách, používajících se v senzibilizovaných solárních člancích jako transparentní polovodičová elektroda a dále jako fotokatalyzátor při rozkladu benzenu a methyleny. Pro takové využití je Zn_2SnO_4 považován za životaschopnou alternativu k materiálům na bázi TiO_2 . Dále se tento spinel používá v lithiových bateriích jako anodový materiál. U spinelů Zn_2SnO_4 a Zn_2TiO_4 byla provedena substituce Co^{2+} na místo Zn^{2+} za účelem úpravy optických absorpčních vlastností a zvýšení funkčnosti materiálů přidáním magnetické komponenty. Koncové sloučeniny Co_2SnO_4 a Co_2TiO_4 se vyznačují ferimagnetickými schopnostmi. Připraveny byly i stechiometrické spinely se vzorci ZnCoSnO_4 a ZnCoTiO_4 . Tyto látky byly připraveny klasickou keramickou syntézou a dále u nich byly zkoumány magnetické a dielektrické vlastnosti.⁴⁴

Poměrně novým spinelovým materiálem je hliníkový oxynitrid (ALON). Pro tuto sloučeninu se v současné době hledá optimální slinovací činidlo a upravují se podmínky slinovací reakce. Kalcinační proces byl prováděn za použití techniky SPS (Spark Plasma

Sintering). AlON byl dopován Mg a Dy. Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo zjištěno, že větší množství AlON fáze bylo ve vzorku s obsahem Mg. Pro zlepšení optických vlastností látek dopovaných Mg byly některé z nich tepelně zpracovány v inertní atmosféře. U takto upravených vzorků bylo zjištěno, že došlo k odstranění druhé fáze, a tím bylo dosaženo vyšší průhlednosti. Všechny výsledky ukazují, že látky tvořené převážně AlON fází vykazují propustnost při 6 nm světelné vlně. Díky této schopnosti lze tyto sloučeniny používat jako světelné filtry v různých aplikacích, například jako vysoce výkonné lasery z vláken, ve vojensko-chemických snímačích a v biomedicínských aplikacích.⁴⁵

Elektrokeramickým materiálem se zajímavými dielektrickými vlastnostmi je sloučenina Zn_2TiO_4 . Orthotitanát zinečnatý lze používat jako bílý pigment, katalytický sorbent pro odsiřování horkých uhelných plynů, fotokatalytický materiál, filtr a součást dielektrických rezonátorů. Systém ZnO-TiO₂ byl syntetizován procesem mechanického legování (MA), který umožňuje přípravu prášků titaničitanu zinečnatého (Zn_2TiO_4) při pokojové teplotě. MA je nízkonákladová technika pro zpracovávání pevných látek v tuhé fázi. Při ní se produkují rovnovážné a nerovnovážné materiály. Metoda MA spočívá v opakovaných dějích lomu, aglomerace a de-aglomerace práškových částic podrobených několikahodinovému vysokoenergetickému mletí v kulovém mlýně (převážně 6 a více hodin). V případě systému $2ZnO-TiO_2$ byla mechanoaktivace prováděna 6 a 18 hodin. Získané nanopráškové částice byly kalcinovány při teplotě 900 °C po dobu 2 hodin. Následně byly slinovány na pelety po dobu 4 hodin při teplotě 1100 °C. Pomocí Ramanovy spektroskopie, Fourierovy transformační infračervené spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy bylo zjištěno, že mikrostruktura získaná po 18 hodinách intenzivního mletí je čistší a má homogenní rozdělení velikosti částic a dále obsahuje 2 fáze (Zn_2TiO_4 a r-TiO₂).⁴⁶

1.5.1 Spinelové anorganické pigmenty

Za spinelové pigmenty lze považovat směsné oxidy kovů, které se skládají ze dvou nebo více oxidů a mají obecný vzorec A_2BO_4 . Tyto oxidy vykazují buď strukturální flexibilitu k uložení chromoforového iontu do mřížky, nebo mají chromofor iontu vložený již v samotné mřížce. Substituovaný chromoforní iont se zabudovává do jednoho z tetraedrických nebo oktaedrických míst, které patří iontům A^{2+} nebo B^{3+} . Díky této substituci lze získat barevný produkt, jehož barvu lze ovlivnit zvoleným iontem a stupněm nahrazení původních iontů. Na základě této vlastnosti mohou být spinelové sloučeniny zařazeny do podskupiny komplexních anorganických barevných pigmentů. Pigmenty na bázi spinelové struktury lze

díky široké škále barevných odstínů a vysoké tepelné stabilitě až do 1400 °C využívat k barvení keramiky a plastů.^{47, 48}

Jedním z mnoha příkladů spinelových pigmentů je sloučenina obecného vzorce $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, která vykazuje vysokou chemickou a termickou odolnost. Vlivem částečné a snadné náhrady Mg^{2+} iontů za Co^{2+} , což je umožněno na základě podobnosti jejich poloměrů, lze syntetizovat nové sloučeniny s obecným vzorcem $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$. Tyto pigmenty lze připravit různými metodami, jako jsou například reakce v pevné fázi, sol – gel syntézy při teplotách 300 °C s následnou kalcinací prášků při teplotách 400, 550 a 800 °C anebo spalováním. Vzniklé spinely vykazují modré zbarvení.⁴⁷

Spinelovými pigmenty jsou i sloučeniny s obecným vzorcem $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, ve kterém byl zvyšován obsah Ni^{2+} iontů. Pigmenty byly syntetizovány pomocí polymerní spalovací techniky při teplotě 210 °C. Získané spinely byly posléze kalcinovány v rozsahu teplot 600 až 1200 °C. Pigmenty po výpalu vykazovaly zelenou až světle zelenou barvu, která se se zvyšující teplotou kalcinace zvyrazňovala. Sloučeniny byly zkoumány i v keramické glazuře. Po aplikaci pigmentů do komerční keramické glazury bylo pozorováno, že spinel má tendenci vykazovat zelené odstíny. Avšak u sloučenin aplikovaných do netransparentní glazury došlo ke změně barvy na světle hnědou bez přítomnosti bublinkových útvarů, což může být způsobeno chemickou povahou a nestabilitou hlavních přítomných fází. Barva sloučeniny je dána kombinací a umístěním iontů přechodných kovů v oxidové hostitelské struktuře, tzv. chromofory. Tyto ionty jsou odpovědné za generování elektronových d-d přechodů, které jsou energeticky slabé, a proto syntetizované pigmenty nejsou tak intenzivní jako například organické pigmenty či jiné druhy pigmentů. MgAl_2O_4 byl použit i jako hostitelská struktura pro syntézu nano azurového pigmentu typu $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, kde za x byly dosazeny hodnoty $0,1 \leq x \leq 0,8$. Prášky byly připraveny za použití nízkoteplotní spalovací reakce z odpovídajících dusičnanů kovů s močovinou při teplotě 300 °C. Vzniklé prášky byly charakterizovány pomocí metod termické analýzy, rentgenovou difrakční analýzou, Fourierovou transformační infračervenou spektroskopií, transmisní elektronovou mikroskopií, UV-VIS a difúzní reflexní spektroskopií pro měření barev za použití systému CIE $L^* a^* b^*$. Při kalcinačních teplotách v rozmezí 500 až 1200 °C byla získána nano velikost pigmentů v rozmezí 8,85 – 43,66 nm. Tato velikost částic vzrostla při slinování vzorků při různých kalcinačních teplotách. Transmisní elektronová mikroskopie vykazuje sférický tvar nano částic až do teploty 1200 °C. Fourierova spektra ukazují vytvoření spinelové struktury při teplotě 700 °C a ta vzrůstá se zvýšením obsahu iontů Ni^{2+} a také s kalcinační teplotou a časem.^{49, 50}

Další studované pigmenty se spinelovou strukturou mají obecný vzorec $M(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$, kdy za M byly dosazovány Mg^{2+} a Zn^{2+} a za x pak hodnoty 0,05 až 2. Pigmenty se vyznačují v práškové formě různými růžovými odstíny až do $x = 0,4$ a následně vykazují nazelenavou barvu. Byly syntetizovány reakcí v pevné fázi při teplotách 1200 °C pro Zn^{2+} a pro Mg^{2+} při 1400 °C. U pigmentů aplikovaných do keramické glazury se výsledná barva měnila s rostoucím rozsahem substituce. Sloučeniny s hodnotou x pod 0,4 nabývaly oranžové odstíny, v hodnotách $0,4 < x = 1,2$ byly povrchy zbarveny růžově a při vyšších hodnotách x než 1,2 došlo ke změně zbarvení na zelenou.⁵¹

Pigmenty $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ byly syntetizovány polymerní prekurzorovou metodou a za x byly dosazeny hodnoty v rozmezí 0 až 1. Vzniklé pigmenty vykazovaly modré zbarvení a jejich světlost se zvyšovala s teplotou tepelného zpracování. Tyto modré pigmenty lze potencionálně použít pro vybarvování keramické glazury.⁵²

Spinelové pigmenty CuFe_2O_4 a CuFeCrO_4 , byly připraveny pomocí gelu jako organického prekurzoru a dusičnanů kovů výchozích činidel. Vzniklá viskózní kapalina podobná gelu byla primárně kalcinována při teplotě 350 °C. Následně byl proveden výpal připravených prášků při teplotách 500, 700 a 900 °C. Barevné parametry těchto spinelových pigmentů naznačují tmavé barvy, jmenovitě hnědé pro CuFeCrO_4 a černé pro CuFe_2O_4 . Pigmenty se staly dalšími zdroji tmavých barev možných k použití v keramickém průmyslu.⁵³

Dalším studovaným pigmentem patřícím do skupiny spinelů je sloučenina chemického vzorce MgFe_2O_4 . Pigment byl syntetizován za pomoci polymerního prekurzoru. Metoda je založena na tvorbě polymerní pryskyřice, která je následně tepelně zpracována na konečný směsný spinelový oxid. Získané prášky byly posléze kalcinovány v rozmezí teplot 500 až 1100 °C. Vlivem kalcinačních teplot vykazovaly pigmenty světle červenohnědé odstíny, které odrážely vlnové délky v rozmezí 600 – 650 nm.⁵⁴

Zajímavými pigmenty jsou sloučeniny s obecným vzorcem $\text{MgFe}_{2-x}\text{Er}_x\text{O}_4$, které byly připraveny třemi způsoby. Konkrétně to byla metoda suspenzního mísení surovin, příprava klasickým keramickým způsobem a 6-ti hodinovou mechanoaktivací. Dle použité syntézy byly získány pigmenty s vínově červenými, hnědými a okrovými odstíny. Pigmenty na bázi MgFe_2O_4 jsou odolné proti slunečnému záření, ale s vyšší koncentrací Er^{3+} iontů tato schopnost klesá.⁵⁵

Spinelové sloučeniny typu $\text{CoCr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$, kde za Ln byly dosazovány Tm^{3+} a Yb^{3+} ionty, byly připraveny metodou sol-gel. Tyto pigmenty byly syntetizovány s různým obsahem oxidů lanthanoidů ($x = 0$ až 0,5) a následně u nich bylo určeno fázové složení pomocí rentgenové difrakční analýzy. Jednofázové spinely byly získány pouze při nízkém obsahu

Tm^{3+} a Yb^{3+} iontů ($x = 0,01 - 0,04$). U vyšších koncentrací se objevila i druhá (orthochromitová) fáze a u koncentrací ($x \geq 2$) se stala dominantní složkou perovskitová fáze. Z hlediska barvy, která byla dána hlavní fází, byly získány spinelové pigmenty s modrozeleným odstínem a perovskitová fáze způsobila vznik sloučeniny tmavě hnědozelené. Stejně tak po aplikaci pigmentů do keramické glazury byly získány odlišné odstíny modrozelené pro nižší koncentrace lanthanoidů a tmavě hnědozelené pro vyšší obsahy lanthanoidů.⁵⁶

Hnědými zástupci jsou sloučeniny typu $ZnFe_2O_4$, které byly připraveny koprecipitací alkoholem-vodou. Při syntéze byl měněn vzájemný poměr alkoholu a vody, čímž byly získány pigmenty s různým průměrem částic. Dále byl sledován i vliv krystalizační teploty na velikost zrn.⁵⁷

Do skupiny spinelů patří i pigmenty s hostitelskou strukturou $BaAl_{1,7}B_{0,3}O_4$, do které byly částečnou substitucí iontů Ba^{2+} vloženy ionty lanthanoidů Eu^{2+} a Dy^{3+} . Pigmenty byly syntetizovány pomocí polymerního prekurzoru a Pechiniho metodou. Získané sloučeniny vykazovaly fosforescenci v rozmezí vlnových délek 430 až 500 nm, což odpovídá zelenému světlu. Tato vlastnost se zvyšovala s vyšší koncentrací Eu^{2+} iontů. Pigmenty lze použít v keramickém průmyslu jako signalizační barvy.⁵⁸

Základním modrým keramickým pigmentem se spinelovou strukturou je $CoAl_2O_4$. Sloučenina byla syntetizována optimalizovanou Pechiniho metodou. Proces byl obměněn tak, že jako okysličovadlo byly využity nitráty, palivem byl glycin a jako ubývající činidlo bylo použito aktivní uhlí. Díky tomu došlo ke spalování i v pórech aktivního uhlí, a tudíž je proces méně invazivní než běžný proces. Výsledkem experimentu byl získání lepšího modrého odstínu a jemnějších částic pigmentu. Modré pigmenty typu $CoAl_2O_4$ lze připravit i kombinací společné chemické precipitace a kalcinačního procesu. Do syntézy byl zaveden sepiolit, který do hybridního pigmentu substituoval ionty Mg^{2+} . Díky tomu byly získány sloučeniny se sytějšími modrými odstíny než kobaltové modře a s nižšími náklady na jejich výrobu. Získané pigmenty vykazují dobrou tepelnou stabilitu, a tudíž je lze použít v mnoha průmyslových odvětvích.^{59, 60}

Předchozí modrý pigment se vzorcem $CoAl_2O_4$ lze syntetizovat i v nano rozměrech. Sloučenina byla získána metodou spalování s použitím glycinu a malonické dihydrazidové kyseliny jako paliva. Tyto látky vykazují vysokou odrazivost v UV-VIS-NIR oblasti. Díky této vlastnosti lze pigmenty používat jako funkční modré anorganické nano pigmenty aplikovatelné do glazur určených k probarvování střešních krytin a pro povrchovou úpravu domů.⁶¹

Mezi pigmenty se spinelovou strukturou lze zařadit i sloučeniny s obecnými vzorci $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ a $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$. Tyto látky byly připraveny polymerním způsobem a vzniklé prášky byly podrobeny kalcinaci při teplotách 800 °C a 1200 °C. Barevnost syntetizovaných pigmentů byla závislá na distribuci dopovaných iontů v hostitelské spinelové mřížce a na teplotě výpalu. U sloučenin vzorce $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ došlo vlivem zvyšující se teploty kalcinace k změně barvy ze zelené na modrou a u látek $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ byly získány odstíny zeleno šedé bez ohledu na změnu kalcinační teploty.⁶²

Oxidy kobaltu a chromu se používají při výrobě průmyslových pigmentů. Vzniklé sloučeniny typu $Co(Co_{2-x}Cr_x)O_4$ lze zařadit mezi spinelové anorganické pigmenty. Tyto látky byly syntetizovány metodou polymerního prekurzoru a jejich tepelné zpracování bylo provedeno v rozmezí teplot 600 až 1000 °C. Při vyšším obsahu chromu ($x = 2$) byly získány sloučeniny se zeleným odstínem, při nižším obsahu chromu ($x = 0,25$ a 1) byly pigmenty černé.⁶³

Spinelovou strukturu vykazuje nanokrystalický pigment vzorce $Li_{1,33}Ti_{1,66}O_4$, který byl připraven procesem sol-gel a keramickou metodou. Jeho barevnost závisí na typu syntézy. U metody sol-gel byly použity jako prekurzory alkoxid titanu a dihydrát octanu lithného a vzniklý produkt získal brilantní tyrkysový odstín, který je dán přechodem Ti^{3+} na Ti^{4+} . Tepelně stabilní je do teploty 1000 °C. Tento pigment lze potenciálně použít k vybarvování kosmetiky, plastů a inkoustů.⁶⁴

Nanokrystalické sloučeniny typu $ZnAl_2O_4$, které byly dopovány Tb^{3+} ionty, rovněž patří do skupiny spinelů. Byly syntetizovány pomocí metody chemické koprecipitace s následnou kalcinací. Vzniklé systémy mají průměrnou velikost krystalů $6,5 \pm 2,0$ nm, která byla vypočítána pomocí dat z rentgenové difrakční analýzy a shodovala se s velikostí částic získanou pomocí přenosové transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením. Pomocí Rietveldových výpočtů použitých k zpřesnění práškové rentgenové difrakce bylo zjištěno, že ionty Tb^{3+} se zabudovávají do mřížky na oktaedrická místa s vyššími koordinačními čísly. Jelikož v této struktuře patří oktaedrické pozice iontům Al^{3+} , tak ionty Tb^{3+} je v mřížce spinelu nahrazují. U připravených vzorků byla studována velikost částic a účinek zvyšující se koncentrace iontů terbia na jejich luminiscenci. Fotoluminiscenční spektrum vykazovalo pásmo zelených emisí, které mělo excitační vlnovou délku 230 nm. Po použití v několika keramických aplikacích potvrdily technologické zkoušky, že pigmenty a jejich luminiscenční vlastnosti jsou při vysokých teplotách velmi stabilní. Díky těmto výsledkům lze sloučeniny zařadit mezi keramické luminiscenční pigmenty.⁶⁵

Zástupci spinelové skupiny jsou i pigmenty s obecným vzorcem $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$), které byly syntetizovány metodou sol-gel typu Pechini. Uvedené sloučeniny byly charakterizovány termogravimetrickou analýzou, diferenciální skenovací kalorimetrií, rentgenovou difrakční analýzou, emisní skenovací mikroskopií, UV-VIS-NIR spektroskopií. Výsledky ukázaly, že jednofázový produkt $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ byl syntetizován při teplotě kalcinace 900 °C. Vzniklé prášky mají dobře vyvinutou krychlovou spinelovou strukturu. Nahrazením iontů Fe^{3+} za ionty Al^{3+} v $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ mění sloučeniny barvu z modré na černou a šířka zakázaného pásu se posune z hodnoty $E_g = 4,40$ eV na $E_g = 3,50$ eV. Připravené dopované pigmenty železitémi ionty vykazují dobrou termickou a chemickou odolnost a dále i vysokou solární odrazivost v rozmezí vlnových délek 780 až 2500 nm. Díky tomu, lze pigmenty zařadit mezi tak zvané „cool“ pigmenty vhodné pro vybarvování fasádních nátěrových hmot.²⁴

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a zařízení

2.1.1 Použité chemikálie

Oxid hořečnatý	MgO	Donauchem s.r.o., ČR
Heptahydrát síranu hořečnatého	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Lachema n. p., ČR
Oxid cíničitý	SnO ₂	Alfa Aesar, USA
Hydroxid kobaltnatý	Co(OH) ₂	Shepherd Color Comp., USA
Heptahydrát síranu kobaltnatého	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Lachema n. p., ČR
Uhličitan měďnatý	CuCO ₃	Shepherd Color Comp., USA
Oxid nikelnatý	NiO	Lach – Ner, s.r.o., ČR
Heptahydrát síranu nikelnatého	NiSO ₄ ·7H ₂ O	Lachema n. p., ČR
Oxid zinečnatý	ZnO	Shepherd Color Comp., USA
Oxid titaničitý	TiO ₂	Precheza a.s., ČR
Dekahydrát difosforečnanu tetrasodného	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	Lachema Pliva a.s., ČR
Močovina	CH ₄ N ₂ O	Penta, ČR
Kyselina fumarová	C ₄ H ₄ O ₄	Acros Organics, USA
Dekahydrát uhličitanu sodného	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	Lach – Ner, s.r.o., ČR
Kyselina chlorovodíková	HCl	Penta, ČR
Hydroxid sodný	NaOH	Penta, ČR
Kyselina boritá	H ₃ BO ₃	Lach – Ner, s.r.o., ČR
Síran sodný	Na ₂ SO ₄	Lachema n. p., ČR
Chlorid draselný	KCl	Lach – Ner, s.r.o., ČR
Trihydrát fluoridu hlinitého	AlF ₃ ·3H ₂ O	Alfa Aesar, USA
Hexafluorohlinitan sodný	Na ₃ AlF ₆	Spolek pro chem. a hut. výrobu a.s., ČR
Hexafluorokřemičitan sodný	Na ₂ SiF ₆	Spolek pro chem. a hut. výrobu a.s., ČR

Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Univerzita Pardubice, ČR
Destilovaná voda	H ₂ O	Univerzita Pardubice, ČR
Redestilovaná voda	H ₂ O	Univerzita Pardubice, ČR
Disperzní akryl. lak Luxol		AkzoNobel, ČR
Keramická glazura G07016		Glazura s.r.o., ČR
Keramická glazura P07410		Glazura s.r.o., ČR
Keramická glazura G05016		Glazura s.r.o., ČR
Lněný olej		Lovochemie a.s., ČR

2.1.2 Použitá zařízení

Analytické váhy Ohaus	Labicom s.r.o., ČR
Laboratorní váhy Kern EG 420	Kern & Sohn, GmbH, SRN
Planetový mlýn Pulverisette 5	Fritsch, GmbH, SRN
Vibrační mlýn VM-4	OPS, ČR
Laboratorní sušárna	Memmert, SRN
Laboratorní vypalovací pec	Clasic CZ spol. s.r.o., ČR
Spektrofotometr UltraScan VIS	HunterLab, USA
Granulometr Mastersizer 2000/MU	Malvern Instruments Ltd., VB
Ultrazvuková lázeň Bandelin	Maneko, spol. s.r.o, ČR
Rentgenový difraktometr MiniFlex600	Rigaku, Japonsko
Topná deska Ceran 500/44 A	Harry Gestigkeit GmbH, SRN
Topná deska /CB300/	Stuart, VB
AutoPycnometer 1320	Micromeritics, USA
TCi	C-Therm, CAN
DSC Pyris 1	Perkin Elmer, USA
Žárový mikroskop EM 201	Hesse Instruments, SRN
Laboratorní třepačka LT2	Kavalier, ČR
Hliníkový kelímek na vzorek pro DSC analýzu a ruční lis na jeho uzavření	
Birdův aplikátor (150 μm)	
Lesklý bílý neabsorbující papír	

2.2 Metody syntézy pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$

2.2.1 Syntéza pigmentů klasickou keramickou metodou bez mineralizátorů

Jako výchozí sloučeniny byly použity MgO , SnO_2 , $Co(OH)_2$, $CuCO_3$, NiO a ZnO . Tyto chemické látky byly naváženy na váhách s přesností na 3 desetinná místa podle jejich vypočtených navážek. Následně byly homogenizovány v třecí misce tloučkem do zisku konzistentní reakční směsi. Jednotlivé připravené směsi byly posléze rozděleny na poloviny a ty byly přesypány do korundových vypalovacích kelímků. Ty byly po vložení do elektrických pecí kalcinovány při teplotách 1200 a 1300 °C. Kalcinační pece byly ohřívány s rychlostí 5 °C/min a při požadované teplotě výpalu byly zadržovány po dobu 240 minut. Po zchladnutí pecí byly pigmenty vyjmuty a následně byly dále zpracovány.

2.2.1.1 Zpracování připravených pigmentů

Následkem vysokých vypalovacích teplot byly získány pigmenty v podobě spečenců, které byly následně rozetřeny v keramické třecí misce tloučkem. V případě sloučenin s obsahem Cu^{2+} iontů, které nešly rozetřít ručně, byl použit vibrační mlýn VM-4.

Dále byly pigmenty podrobeny intenzivnímu mletí v planetovém mlýně. Při této operaci došlo k optimalizaci velikosti částic připravených sloučenin.

Vlastní mletí bylo provedeno v achátových mlecích miskách, kam byly vsypány jednotlivé pigmenty. K nim bylo naváženo 40 g mlecích kuliček SiLibeads Typ ZY o průměru 1,6 – 1,8 mm. Do $\frac{3}{4}$ objemu mlecích misek byl přidán ethanol a misky byly uzavřeny víčky. Posléze byly vloženy do planetového mlýna, kde byly upevněny kovovými svorkami s utahovacími šrouby. Pigmenty byly intenzivně mlety po dobu 15 minut při 200 otáčkách za minutu. Po ukončení času mletí byly pigmenty s ethanolem odděleny od mlecích kuliček a převedeny do porcelánových misek. Porcelánové misky s pigmenty byly uloženy do sušárny, kde byly sušeny při teplotě 77 °C do druhého dne. Usušené pigmenty byly homogenizovány v porcelánové třecí misce tloučkem a poté u nich byly provedeny další analýzy.

2.2.2 Syntéza pigmentů klasickou keramickou metodou s mineralizátory

Pigment, konkrétního složení $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$, byl syntetizován pomocí mineralizátorů.

Navážené výchozí sloučeniny vypočtené podle stechiometrické rovnice, jmenovitě $Co(OH)_2$, SnO_2 , MgO , byly homogenizovány s vybranými mineralizátory (H_3BO_3 , Na_2SO_4 , KCl , $AlF_3 \cdot 3H_2O$, Na_3AlF_6 nebo Na_2SiF_6) v třecí misce tloučkem. Nízko tavící soli byly vneseny do reakční směsi v množství 5 hm. %. Vzniklá zhomogenizovaná směs byla vsypána do korundových kelímků a posléze byla kalcinována při teplotách 1100, 1200 a 1300 °C při zádrži na dané teplotě 240 minut. Rychlost ohřevu elektrické pece byla 5 °C/min.

Vzniklé pigmenty byly rozetřeny v keramické třecí misce tloučkem a následně byly za horka louženy destilovanou vodou, aby došlo k odstranění vodorozpustných látek z pigmentů, tj. zbytků použitých mineralizátorů. K loužení a následnému promytí filtračního koláče na Büchnerově nálevce bylo použito 250 ml destilované vody. Poté byly sušeny v sušárně při teplotě 103 °C po dobu 2 hodin.

2.2.3 Syntéza pigmentů suspenzním mísením surovin

Dvě odstínově nejzajímavější řady pigmentů (s obsahem iontů Co^{2+} a Ni^{2+}) byly připraveny suspenzním mísením surovin. Jako výchozí sloučeniny byly použity $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, SnO_2 , $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, které byly naváženy ve vypočteném množství a následně byly homogenizovány v porcelánové třecí misce tloučkem. Ke každé směsi bylo přidáno 0,5 g kyseliny fumarové, 1,75 g močoviny a asi 40 ml destilované H_2O tak, aby vznikla suspenze. Takto připravená suspenze byla poté převedena do nerezové misky, která byla na varné desce zahřívána na teplotu 400 °C. Proces byl ukončen, jakmile byla suspenze přeměněna do práškové formy.

Reakční směsi byly podrobeny jedno-, dvou- a tří- stupňové kalcinaci. Jednostupňový výpal byl proveden rychlostí ohřevu 5 °C za minutu při teplotě 1200 °C po dobu zádrže 360 minut. Dvoustupňová kalcinace byla realizována v elektrické peci při teplotě 900 °C po dobu zádrže 240 minut a s rychlostí ohřevu 5 °C/min, což byl první krok syntézy. Po tomto kroku byly před vypálené pigmenty homogenizovány v třecí misce a poté byly rozděleny na poloviny do korundových kelímků a ty byly vloženy do elektrických pecí, kde byly kalcinovány na teploty 1000, 1100, 1150 a 1200 °C po dobu 240 minut s rychlostí ohřevu 5 °C za minutu.

Vzniklé pigmenty byly zbaveny obsažených síranů loužením horkou vodou. Vlastní operace byla provedena v Erlenmayerově baňce, kam byl vsypán pigment do 200 ml

destilované H₂O. Obsah baňky byl přiveden k varu a posléze byl 5 minut povařen na varné desce. Pigment byl dále zfiltrován přes Büchnerovu nálevku, následně byl promyt asi 500 ml horké destilované H₂O a poté byl filtrační papír s pigmentem dán do porcelánové misky, která byla vložena do sušárny, kde byla ponechána do druhého dne sušit při teplotě 100 °C.

Pigmenty kalcinované na teplotu 1150 °C byly po promytí a usušení přepáleny ještě na teplotu 1200 °C po dobu 240 minut při rychlosti ohřevu 5 °C za minutu.

2.3 Aplikace pigmentů do organického pojiva

Malé množství pigmentu (asi 0,6 g) bylo vsypáno do achátové třecí misky, kde bylo rozetřeno do jemného prášku. K pigmentu bylo přidáno asi 1 – 1,2 g disperzního akrylového laku. Vytvořená hustá pasta ještě tekoucí konzistence byla nanесena na bílý lesklý neabsorbující papír o rozměrech 14 x 8,5 cm. Posléze byla pasta rozetřena ocelovou špachtlí do souvislé nátěrové vrstvy pomocí Birdova aplikátoru o tloušťce štěrbinu 150 μm. Po zaschnutí nátěru na vzduchu byly aplikace připraveny pro stanovení barevnosti pigmentů v organickém pojivu.

Barevnost pigmentů byla zjišťována i v ředěném tónu v hmotnostním poměru 1:1 s TiO₂. Nátěr byl vytvořen tak, že 0,3 g barevného pigmentu bylo smíšeno s 0,3 g TiO₂ v achátové třecí misce. K homogenizované směsi bylo přidáno asi 1 – 1,2 g organického pojiva. Jako v předešlém případě byla pasta nanесena na bílý lesklý papír se stejnými rozměry. Vzniklý nátěr vytvořený pomocí Birdova aplikátoru s natírací štěrbinou 150 μm byl ponechán usušen na vzduchu.

2.4 Aplikace pigmentů do keramické glazury

Aplikace pigmentu do keramických glazur, jejichž charakterizace je uvedena v tabulce 6, byla provedena tak, že byla vytvořena suspenze ze směsi pigmentu (5 hm. % nebo 10 hm. %), glazury a destilované vody. Ta byla posléze nanášena pomocí štětce na keramický střep. Po zaschnutí vrstvy byly vzorky kalcinovány po dobu 15-ti minut v elektrické peci s rychlostí ohřevu 10 °C za minutu při teplotách, které odpovídají výpalům vybraných keramických glazur.

Tabulka 3: Charakterizace glazur.⁶⁶

	Olovnaté glazury		Bezolovnatá glazura
Typ glazury	G07016	G05016	P07410
Teplotní rozmezí kalcinace [°C]	950 – 1040	960 – 1020	980 – 1120
Vybraná teplota výpalu [°C]	1000	1000	1050
Obsah PbO [%]	52,6	34,2	–

2.5 Měření barevnosti pigmentů

Barevnost syntetizovaných pigmentů byla změřena po jejich aplikaci do organického pojiva (Luxol) v plném a ředěném tónu 1:1 s TiO₂ a také po aplikaci do keramických glazur. K tomuto účelu byl použit spektrofotometr UltraScan VIS s měřicí šěrbinou o průměru 16 mm. Měření bylo realizováno při doporučeném osvětlení označovaným jako D65, které imituje denní světlo. Analýza byla provedena v rozmezí vlnových délek 360 nm až 780 nm, které odpovídají viditelné oblasti záření. K stanovení barevnosti byl vybrán kolorimetrický prostor CIELAB (a* b* L*). K zajištění správného měření spektrofotometru UltraScan VIS byla provedena jeho kalibrace na černý a bílý standard.

2.6 Měření distribuce velikosti částic pigmentů

K určení distribuce velikosti částic připravených pigmentů byl používán přístroj Mastersizer 2000/MU pracující na principu laserové difrakce.

Vlastní postup měření spočíval v tom, že do kádinky o objemu 150 ml bylo odměřeno automatickým dávkovačem 40 ml dispergačního činidla s vzorcem Na₄P₂O₇ o koncentraci 0,15 g/l. V roztoku bylo poté rozptýleno asi 0,2 g pigmentu, který byl předem rozetřen v achátové třecí misce za pomoci tloučku. Kádinka s obsahem vzorku byla vložena do ultrazvukové lázně po dobu 2 minut. Během této doby byla připravena měřicí kádinka o objemu 1 litru. Do ní bylo odměřeno 4,8 ml dispergačního činidla Na₄P₂O₇ o koncentraci 3 g/l a 800 ml destilované vody. Měřicí nádoba byla umístěna do přístroje. Poté byla zapnuta pumpa a míchadlo. Po těchto úkonech bylo uskutečněno nastavení měřících veličin na ovládací jednotce. Posléze byl roztok s pigmentem přiléván do měřicí kádinky až do doby,

než na obrazovce počítače ukazoval parametr „zatemnění laseru“ hodnotu 12 %. Pak bylo spuštěno měření.

2.7 Rentgenová difrakční analýza syntetizovaných pigmentů

Na rentgenovém difraktometru Miniflex600 byly provedeny analýzy, při kterých bylo zjištěno fázové složení jednotlivých vzorků. Přístroj je vybaven vertikálním goniometrem θ - 2θ a vysokorychlostním 1D detektorem D/teX Ultra. Jako zdroj rentgenového záření byla použita měď CuK_α (1,5418 Å, $I = 15 \text{ mA}$, $U = 40 \text{ kV}$). Jednotlivé analýzy byly uskutečněny v rozmezí úhlů 2θ od 10 do 80 °s měřícím krokem 0,02 °. Rychlost měření byla 10° za minutu. Získané difraktogramy měřených vzorků byly vyhodnoceny pomocí databáze PDF-2.

2.8 Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných pigmentů

2.8.1 Stanovení měrné hmotnosti pomocí AutoPycnometeru 1320

Před samotným měřením byl pigment vysušen po dobu 2 hodin v sušárně při teplotě 180 °C. Následně byl vložen do exikátoru vychladnout. Během operace sušení a chlazení byl spuštěn pyknometr AutoPycnometer 1320, který měří pod heliem s tlakem 0,3 -0,5 bar. Přístroj byl ponechán 30 minut evakuován. Poté bylo provedeno nastavení hodnoty nuly a po tomto úkonu byl nastaven program pro kalibraci, která spočívala v měření ocelové kuličky s průměrem 1,43 cm a s druhou mocninou objemu $V^2 = 2,332 \text{ (cm}^3)^2$ ve zváženém měřícím kelímku. Po kalibraci přístroje bylo provedeno samotné měření vzorku, jenž byl navážen do kovového kelímku (předem zváženého). Ten byl následně pinzetou umístěn do měřicí komory, která byla uzavřena šroubovacím víkem a posléze byla na displeji přístroje zaznamenána hmotnost vzorku. Pak byl nastaven čas evakuace (3 minuty) a přístroj byl uveden do chodu. Po změření 20 hodnot bylo stanovení ukončeno a vzorek s kelímkem byl opět zvážen. Poté byla provedena korekce hodnot měrných hmotností dle následujícího vzorce 3 a z upravených hodnot byla vypočtena průměrná skutečná měrná hmotnost.

$$\rho_{\text{skut.}} = \frac{m_{\text{voz}}}{m_{\text{reg}}} \cdot \rho_{\text{dis.}} \quad (3)$$

$\rho_{\text{skut.}}$ – přepočítaná měrná hmotnost [g/cm³]
 m_{voz} – hmotnost vzorku po opak. vážení [g]
 m_{reg} – hmotnost navolená na registru [g]
 $\rho_{\text{dis.}}$ – měrná hmotnost zjištěná z displeje [g/cm³]

2.8.2 Určení tepelné kapacity

Pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) byla stanovena hodnota tepelné kapacity vzorku pigmentu. Nejprve na přístroji DSC Pyris 1 byla změřena 4x závislost tepelného toku na teplotě v rozmezí 20 – 35 °C s rychlostí ohřevu 5 °C za minutu pro prázdný hliníkový kelímek. Toto měření určilo základní čáru. Stejně měření bylo provedeno i u standardu (safíru). Vzorek pigmentu byl navážen na 4 desetinná místa do hliníkového kelímku, jehož hmotnost byla při vážení zanedbána. Následně byla nádobka uzavřena víčkem za pomoci ručního lisu. Připravený kelímek byl vložen do kalorimetru a následovalo stejné měření jako v případě safíru a prázdného kelímku. Ze získaných dat byla podle vztahu 4 vypočtena hodnota tepelné kapacity vzorku pigmentu při 25 °C.

$$c_{\text{pvz}} = c_{\text{psaf}} \cdot \frac{\Phi_{\text{vz}} - \Phi_{\text{bas}}}{\Phi_{\text{saf}} - \Phi_{\text{bas}}} \cdot \frac{m_{\text{saf}}}{m_{\text{vz}}} \quad (4)$$

c_{pvz} – tepelná kapacita vzorku při 25 °C [J/g·K]
 c_{psaf} – tepelná kapacita safíru při 25 °C [J/g·K]
 Φ_{vz} – tepelný tok vzorku [mW]
 Φ_{bas} – tepelný tok prázdného kelímku [mW]
 Φ_{saf} – tepelný tok safíru [mW]
 m_{saf} – hmotnost safíru [g]
 m_{vz} – hmotnost vzorku [g]

2.8.3 Stanovení efuzivity a tepelné vodivosti

Určení efuzivity bylo uskutečněno na přístroji TCi, který je vybaven senzorem z křemíku. Na snímač byl nasazen nástavec pro měření práškových materiálů. Sypké práškové vzorky byly postupně vsypány do nástavce a poté byly zatíženy kovovým válcem a závažím. Posléze byly nastaveny měřící parametry a bylo provedeno měření. Z 10-ti získaných hodnot efuzivit byl vypočten jejich průměr. Kromě efuzivity byla zjištěna i tepelná vodivost. Měření probíhalo stejně, ale do počítače byly zapsány hodnoty tepelné kapacity a hustoty, které byly

zjištěny v předešlých stanoveních. Získaná hodnota tepelné vodivosti byla porovnána se známou hodnotou pro TiO₂ (Pretioxu).

2.8.4 Určení spotřeby lněného oleje a kritické objemové koncentrace pigmentu

Stanovení bylo provedeno podle normovaného postupu miska – tlouček (DIN ISO 787/5). Vzorek pigmentu byl navážen v množství 2 až 5 g s přesností 0,01 g do porcelánové třecí misky. Za jemného míchání tloučkem byl k pigmentu po kapkách přidáván lněný olej s číslem kyselosti 5,84, který byl v byretě. Konec zkoušky byl dán okamžikem, kdy veškerý pigment byl zachycen na tloučku a třecí miska byla čistá. Pro kontrolu správnosti provedení analýzy byly k pigmentu přidány 2 kapky lněného oleje navíc. Po lehkém rozetření byla získána pasta, která ulpívala na stěnách třecí misky. Zkouška byla provedena 3x.

Hodnoty získané při tomto stanovení byly zpracovány podle následujícího vztahu 5:

$$a = \frac{V_{oleje} \cdot \rho_{lněný\ olej}}{m_{pig.}} \cdot 100 \quad (5)$$

a – spotřeba oleje [g/100 g pigmentu]

$m_{pig.}$ – hmotnost pigmentu [g]

$\rho_{lněný\ olej}$ – měrná hmotnost lněného oleje [g/cm³]

V_{oleje} – spotřeba lněného oleje [cm³]

Z průměrné hodnoty spotřeby oleje byla vypočtena kritická objemová koncentrace pigmentu dle uvedeného vzorce 6:

$$KOKP = \frac{\frac{10000}{\rho_{pig}}}{\frac{100}{\rho_{pig}} + \frac{a}{\rho_{lněný\ olej}}} \quad (6)$$

KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu [%]

ρ_{pig} – měrná hmotnost pigmentu [g/cm³]

2.8.5 Stanovení chemické odolnosti v kyselině a zásadě

Vzorky pigmentu byly podrobeny stanovení chemické odolnosti vůči roztokům HCl a NaOH. Byly použity roztoky HCl a NaOH o koncentracích 0,1 a 0,2 mol/l.

Vlastní postup stanovení byl uskutečněn tak, že do Erlenmayerovy baňky bylo vneseno 1-2 g přesně zváženého vysušeného vzorku (sušení při teplotě 105 °C po 2 hodiny). K pigmentu bylo přidáno asi 125 ml roztoku HCl nebo NaOH. Baňka byla umístěna na třepačku a zde byla ponechána třepat po dobu 3 hodin. Po uplynutí času byl vzorek přefiltrován přes filtrační nálevku se zváženým a vysušeným filtračním papírem. Po důkladném promytí a filtraci byl pigment vysoušen při teplotě 100 °C asi po dobu 150 minut. Vlastní analýza byla provedena ve 3 současných stanoveních a následně bylo opakováno i pro vyšší koncentraci kyseliny a zásady.

Získané hodnoty byly dosazeny do následujícího vztahu 7:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (7)$$

α – stupeň chemické odolnosti pigmentu v kyselině nebo zásadě [%]

m_1 – hmotnost prázdného vysušeného filtračního papíru [g]

m_2 – hmotnost vysušeného filtračního papíru se vzorkem [g]

m_0 – hmotnost pigmentu na začátku stanovení [g]

2.8.6 Určení termické stability

Termická stabilita pigmentů byla testována pomocí žárového mikroskopu EM 201.

Na začátku měření byla vyrobena tableta. Ta byla vytvořena tak, že sypký vzorek rozetřený v achátové třecí misce byl částečně pomocí špachtle nasypán do otvoru v kovové destičce, v ní byl udusán pomocí tabletovací tyčinky. Ke spojení částic pigmentu byla do otvoru vlita kapka ethanolu. Posléze byla tableta z desky za pomoci tyčinky vytlačena na podložku, která byla vložena na měřicí termočlánek. Po nastavení měřícího programu byla tableta zahřívána do teploty 1500 °C. Během měření byl tvar tablety automaticky snímán pomocí kamery. Výsledkem analýzy bylo získání žárově mikroskopické křivky. Z ní byly poté stanoveny teplotní body, které jsou charakteristické pro jednotlivé vzorky.

3 VÝSEDKY A DISKUSE

V níže uvedených kapitolách je popsáno hodnocení některých technologických, fyzikálních a chemických vlastností syntetizovaných spinelových pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$, kde za x byly dosazeny hodnoty v rozmezí 0,1 až 0,5. Písmeno M představuje Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} nebo Zn^{2+} ionty, které se substituují na pozice iontů Mg^{2+} .

3.1 Určení optimálních podmínek syntézy pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$

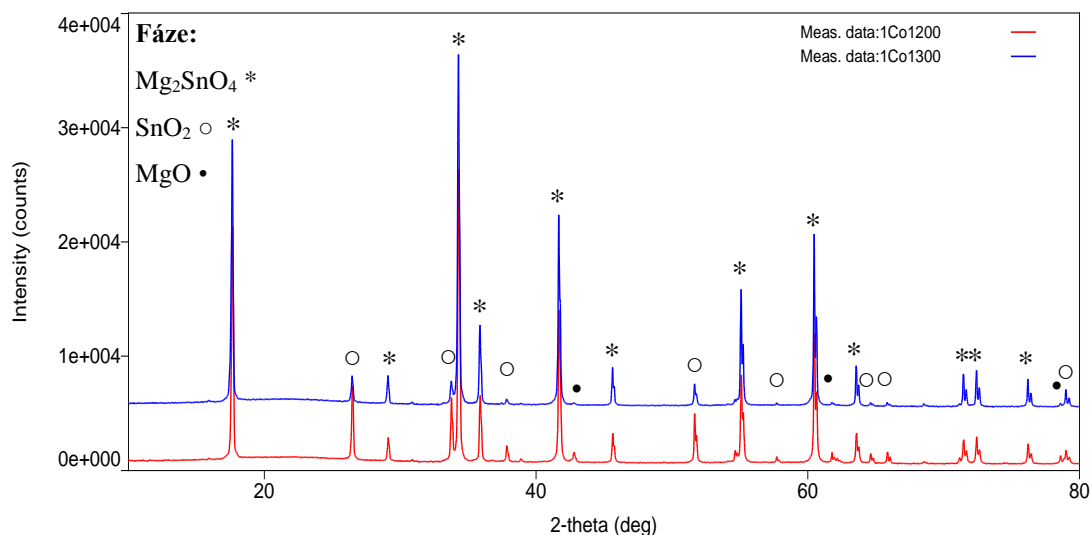
3.1.1 Vliv teploty výpalu a substituentů na fázové složení pigmentů připravených keramickou metodou bez mineralizátoru

Spinelové sloučeniny odvozené od základní struktury Mg_2SnO_4 , kde část iontů Mg^{2+} byla vyměněna za ionty přechodných kovů, byly podrobeny rentgenové difrakční analýze. Cílem analýzy bylo ověřit, zda byly připraveny jedno- nebo více- fázové systémy.

Pigmenty s obecným vzorcem $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$, kde za x byly dosaženy obsahy v rozmezí 0,1 až 0,5 a za M ionty Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} nebo Zn^{2+} , byly syntetizovány keramickou metodou s teplotami kalcinace 1200 °C a 1300 °C po dobu 240 minut s rychlostí ohřevu pece 5 °C/min.

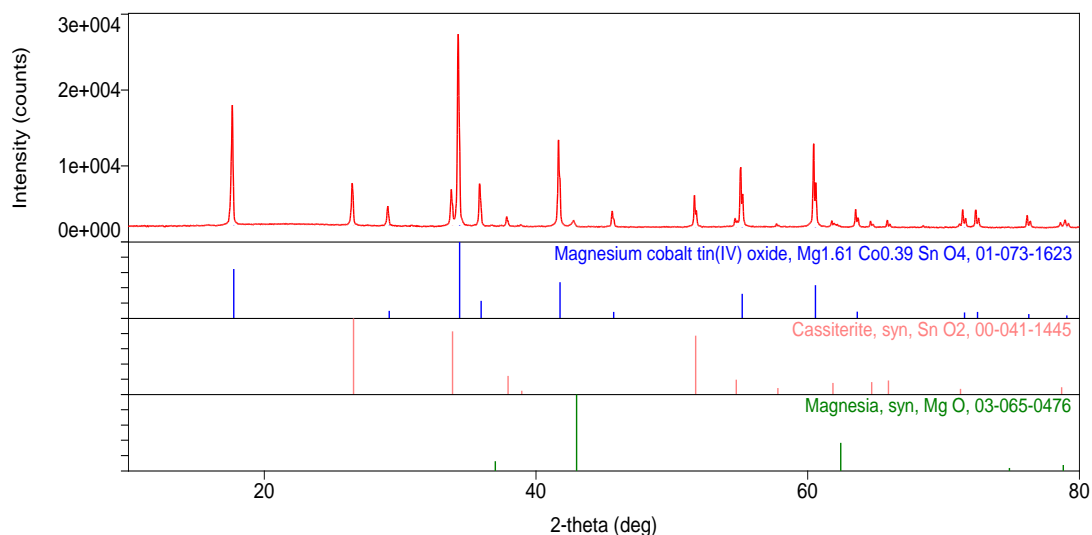
Vzhledem k velkému množství získaných dat budou v níže uvedené části hodnoceny pouze dvě zajímavé koncentrační řady jednotlivých pigmentů, jmenovitě s $x = 0,1$ a $0,5$.

Na obrázku 5 je zobrazen difraktogram vzorku $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ při teplotách výpalu 1200 a 1300 °C. Ze spodní červené křivky, která představuje vzorek kalcinovaný při teplotě 1200 °C, je zřejmé, že takto byl připraven třífázový systém, v němž byly detekovány konkrétně fáze Mg_2SnO_4 (*) dle identifikační karty PDF-2_00-024-0723, SnO_2 (○) dle PDF-2_01-071-0652 a MgO (●) odpovídající kartě PDF-2_01-071-1176. Fázové složení vzorku připraveného při vyšší teplotě výpalu (1300 °C) zobrazuje vrchní modrá křivka. Kalcinací při vyšší teplotě dochází vlivem většího proreagování výchozí reakční směsi ke zvyšování intenzit píků, jenž patří spinelové fázi Mg_2SnO_4 a naopak se snižuje intenzita píků i množství nežádoucí příměsi SnO_2 . Výchozí surovina MgO při vyšší teplotě kalcinace úplně zreagovala a již nebyla ve vzorku identifikována.



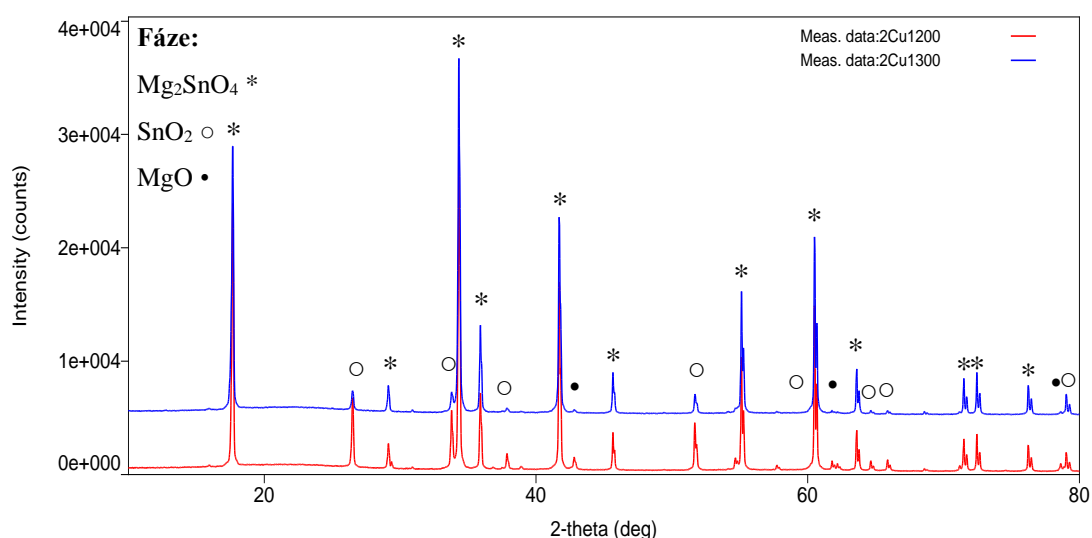
Obrázek 5: Vliv teploty výpalu na fázové složení $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ připraveného keramickou metodou při teplotách kalcinace 1200 nebo 1300 °C.

Na následujícím obrázku 6 je zaznamenán difraktogram vzorku $\text{Mg}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{SnO}_4$, jenž byl syntetizovaný při kalcinační teplotě 1300 °C. Ze získaných difrakčních linií bylo zjištěno, že dochází ke vzniku spinelové fáze $\text{Mg}_{1,61}\text{Co}_{0,49}\text{SnO}_4$. Dále byly na difraktogramu identifikovány linie odpovídající přítomnosti nezreagovaných výchozích surovin, jmenovitě kasiteritová fáze (SnO_2) a periklasová fáze (MgO).



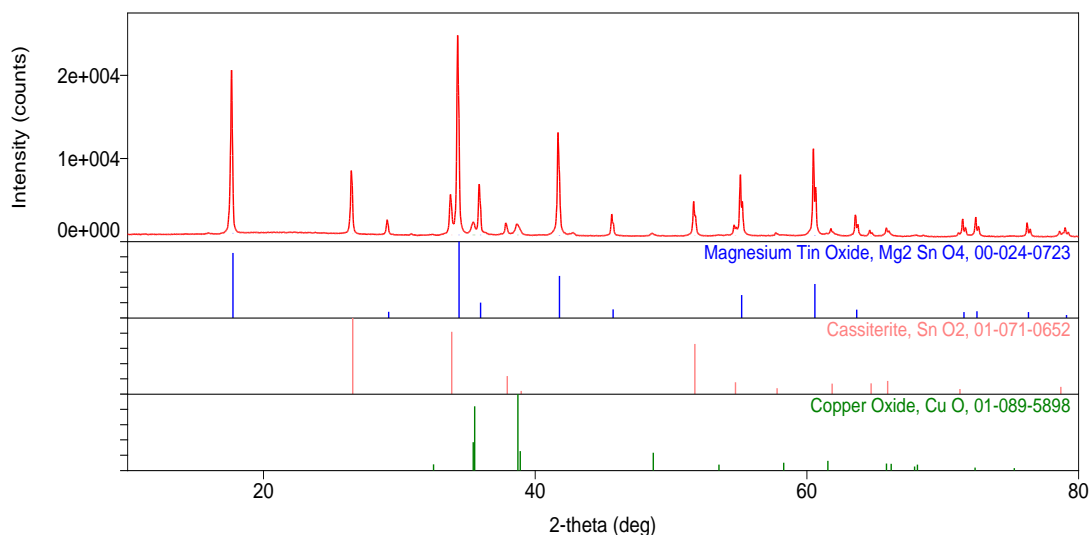
Obrázek 6: Difraktogram pigmentu $\text{Mg}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{SnO}_4$ připraveného keramickou metodou s teplotou výpalu 1300 °C.

Z obrázku 7, který zobrazuje difraktogram pigmentu $\text{Mg}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{SnO}_4$ připraveného při teplotách 1200 (červená křivka) a 1300 °C (modrá křivka), lze pozorovat, že vlivem rostoucí teploty kalcinace dochází nepatrně ke zvýšení intenzity signálu majoritní spinelové fáze Mg_2SnO_4 (*) (PDF-2_00-024-0723) a dále se snižuje intenzita píků odpovídajících přítomnosti fází SnO_2 (○) (PDF-2_01-071-0652) a MgO (●) (PDF-2_01-071-3631). Poslední zmiňovaná fáze při vyšší teplotě kalcinace zcela zreagovala a již nebyla ve vzorku identifikována. Na základě difraktogramů 7 lze usuzovat, že Cu^{2+} ionty se v obou teplotních režimech zabudovaly do hostitelské struktury Mg_2SnO_4 , jelikož nebyly na difraktogramech detekovány žádné linie odpovídající přítomnosti další sloučeniny s obsahem Cu^{2+} iontů.



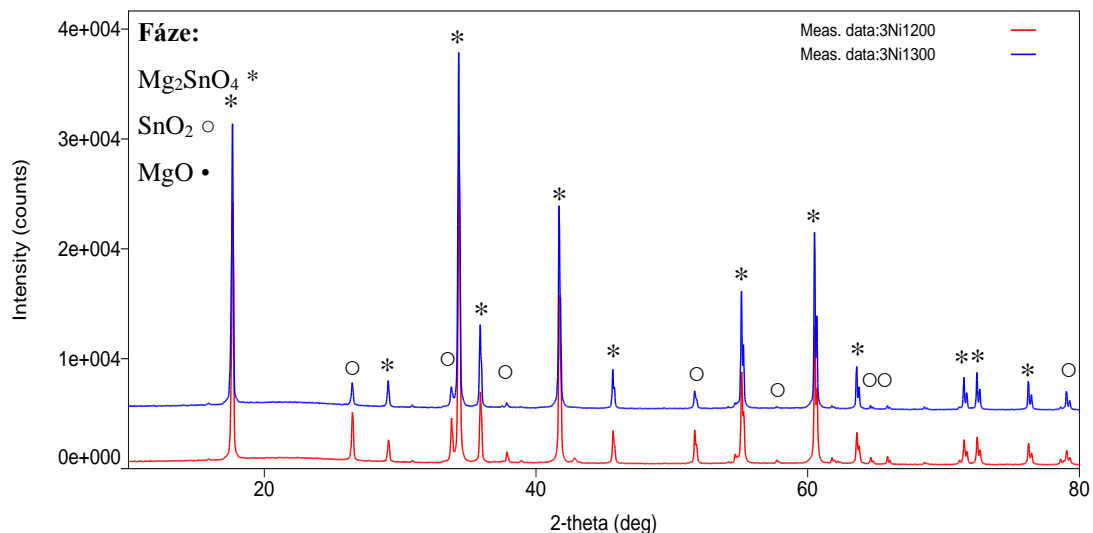
Obrázek 7: Vliv teploty výpalu na fázové složení $\text{Mg}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{SnO}_4$ připraveného keramickou metodou při teplotách kalcinace 1200 nebo 1300 °C.

V níže uvedeném obrázku 8 je zaznamenán difrakční záznam vzorku $\text{Mg}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{SnO}_4$, jenž byl připraven při teplotě 1300 °C. Z něho je zřejmé, že pigment je třífázový a byly určeny linie, které patří spinelové fázi Mg_2SnO_4 , dále zde byla identifikována i kasiteritová (SnO_2) fáze a nezreagovaný podíl CuO .



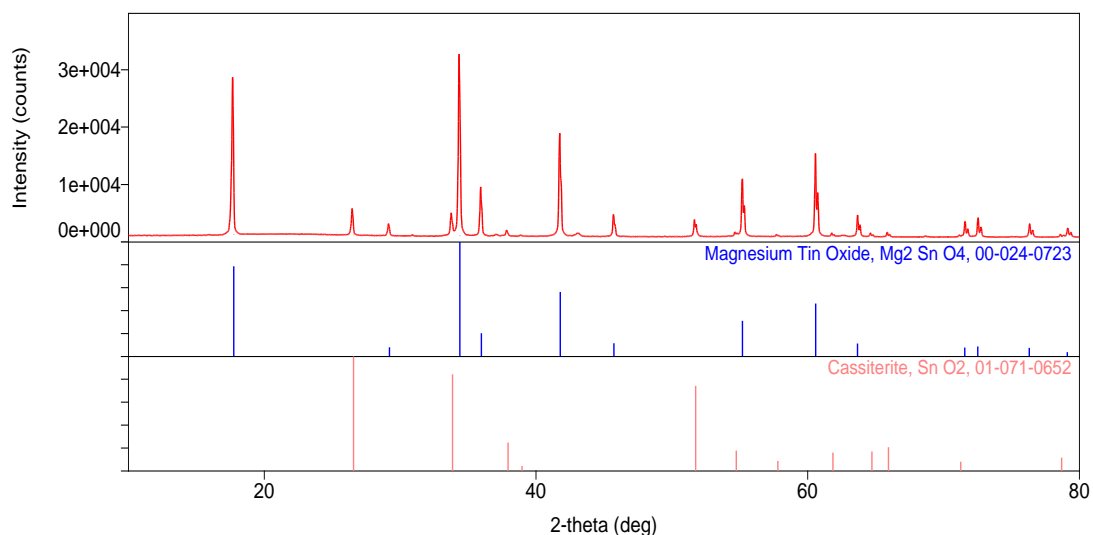
Obrázek 8: Difraktogram pigmentu $\text{Mg}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{SnO}_4$ připraveného keramickou metodou s teplotou výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Na dalším obrázku 9 je difraktogram se dvěma teplotními záznamy pro pigment $\text{Mg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{SnO}_4$. Spodní červená křivka odpovídá záznamu vzorku připraveného při teplotě kalcinace $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a horní modrá, pak vzorku kalcinovaného na teplotu $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Z obrázku je patrné, že při obou teplotních režimech byly identifikovány pouze dvě fáze, konkrétně spinelová Mg_2SnO_4 (*) (PDF-2_00-024-0723) a SnO_2 (○) fáze (PDF-2_01-071-0652). Při vyšší kalcinační teplotě dochází ke snižování intenzity píků nežádoucí příměsi SnO_2 , zatímco roste množství majoritní fáze Mg_2SnO_4 . O zabudování Ni^{2+} do struktury Mg_2SnO_4 svědčí fakt, že nebyly na záznamu detekovány žádné linie odpovídající sloučenině s Ni^{2+} ionty.



Obrázek 9: Vliv teploty výpalu na fázové složení $\text{Mg}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{SnO}_4$ připraveného keramickou metodou při teplotách kalcinace 1200 nebo 1300 °C.

Na obrázku 10 je zaznamenán difraktogram pigmentu $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ s vyšším obsahem Ni^{2+} iontů, a to s $x = 0,5$ vypáleného při teplotě 1300 °C. Z něho vyplývá, že byl syntetizován pigment tvořený dvěma fázemi. Jako hlavní fáze byl identifikován spinel Mg_2SnO_4 , jehož difrakční linie byly nepatrně posunuty, což svědčí o zabudování části Ni^{2+} iontů do jeho struktury. Vedlejší složkou byla určena sloučenina SnO_2 .



Obrázek 10: Difraktogram pigmentu $\text{Mg}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{SnO}_4$ připraveného keramickou metodou s teplotou výpalu 1300 °C.

Stejných výsledků jako v případě $Mg_{1,9}Ni_{0,1}SnO_4$ bylo dosaženo i u pigmentu $Mg_{1,9}Zn_{0,1}SnO_4$, který byl připraven při kalcinační teplotě 1200 nebo 1300 °C. I v tomto případě byly detekovány dvě fáze, konkrétně spinelová Mg_2SnO_4 a kasiteritová SnO_2 , jejíž intenzita píků se vlivem vyšší teploty kalcinace snižovala. U pigmentu $Mg_{1,5}Zn_{0,5}SnO_4$, jenž byl vypálen při teplotě 1300 °C, byla nalezena kromě dvou zmiňovaných fází i třetí, a to periklasová fáze MgO . Tyto a další informace o identifikovaných fázích v jednotlivých pigmentech jsou shrnuty v tabulce 4. Z ní vyplývá, že vlivem zvyšující se teploty kalcinace dochází k lepšímu proreagování reakčních směsí a často ke vzniku vzorků s nižším počtem fází než při nižší teplotě výpalu. S rostoucím rozsahem substituce byly u některých vzorků zjištěny nezreagované podíly složek s barvicími ionty, případně jiné sloučeniny obsahující ionty přechodných kovů.

Tabulka 4: Fázové složení pigmentů $Mg_{2-x}M_xSnO_4$, připravených keramickou metodou.

Pigment	T_k [°C]	Identifikované fáze
$Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgO
	1300	Mg_2SnO_4 , SnO_2
$Mg_{1,9}Cu_{0,1}SnO_4$	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgO
	1300	Mg_2SnO_4 , SnO_2
$Mg_{1,9}Ni_{0,1}SnO_4$	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2
	1300	Mg_2SnO_4 , SnO_2
$Mg_{1,9}Zn_{0,1}SnO_4$	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2
	1300	Mg_2SnO_4 , SnO_2
$Mg_{1,5}Co_{0,5}SnO_4$	1200	$Mg_{1,61}Co_{0,39}SnO_4$, SnO_2
	1300	$Mg_{1,61}Co_{0,39}SnO_4$, SnO_2 , MgO
$Mg_{1,5}Cu_{0,5}SnO_4$	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , CuO , MgO
	1300	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , CuO
$Mg_{1,5}Ni_{0,5}SnO_4$	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , $MgNiO_2$
	1300	Mg_2SnO_4 , SnO_2
$Mg_{1,5}Zn_{0,5}SnO_4$	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgO
	1300	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgO

3.1.2 Vliv teploty výpalu a substituentů na fázové složení pigmentů syntetizovaných metodou suspenzního mísení surovin

Spinelové pigmenty s obecným vzorcem $Mg_{2-x}M_xSnO_4$, kde za x byly dosaženy obsahy 0,1 a 0,5 a za M pouze ionty Co^{2+} a Ni^{2+} , byly připraveny metodou suspenzního mísení surovin a následně byly kalcinovány jednostupňově při teplotě 1200 °C po dobu 360 minut s rychlostí ohřevu pece 5 °C/ min.

V tabulce 5 jsou zaznamenány identifikované fáze jednotlivých pigmentů. Z tabulky vyplývá, že byly syntetizovány opět více fázové systémy. Konkrétně u pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ byly detekovány tři fáze, jmenovitě složka spinelová Mg_2SnO_4 (PDF-2_00-024-0723), následně periklasová fáze MgO (PDF-2_01-071-3631) a kasiteritová fáze SnO_2 (PDF-2_01-075_2893). Při vyšším množství vnesených Co^{2+} iontů došlo ke vzniku spinelové fáze $Mg_{1,61}Co_{0,49}SnO_4$ (PDF-2_01-073-1623) a identifikovány byly i nepatrné stopy MgO (PDF-2_01-077-8619).

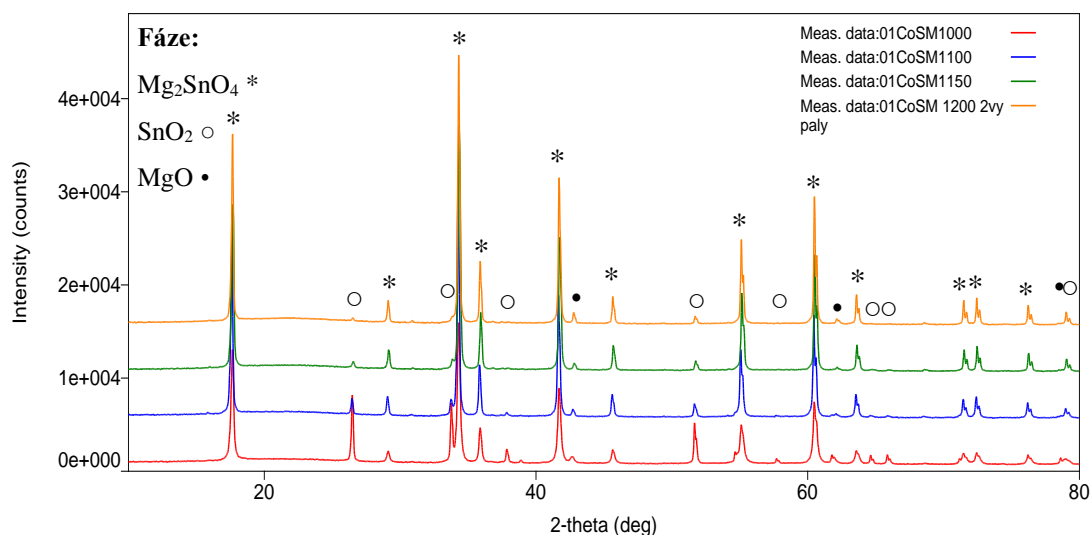
U vzorku $Mg_{1,9}Ni_{0,1}SnO_4$ byly nalezeny dvě fáze, kterými byly spinelová fáze Mg_2SnO_4 (PDF-2_00-024-0723) a MgO (PDF-2_01-071-1176). Jelikož nebyly ve spinelu identifikovány jiné sloučeniny s obsahem Ni^{2+} lze konstatovat, že ionty Ni^{2+} se zabudovaly do základní hostitelské struktury Mg_2SnO_4 . Při vyšším rozsahu substituce, tzn. u sloučeniny $Mg_{1,5}Ni_{0,5}SnO_4$, byly detekovány tři fáze. Jedná se o spinelovou fázi Mg_2SnO_4 (PDF-2_00-024-0723), dále $Mg_{0,4}Ni_{0,6}O$ (PDF-2_00-034-0410) a SnO_2 . Ze získaného difraktogramu lze usuzovat, že pouze část Ni^{2+} iontů se substituovalo na pozici Mg^{2+} iontů ve struktuře spinelu a zbytek zreagoval za vzniku směsného oxidu $Mg_{0,4}Ni_{0,6}O$.

Tabulka 5: Fázové složení pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin s jednostupňovou kalcinací při teplotě 1200 °C.

Pigment	Identifikované fáze
$Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	Mg_2SnO_4 , MgO, SnO_2
$Mg_{1,9}Ni_{0,1}SnO_4$	Mg_2SnO_4 , MgO
$Mg_{1,5}Co_{0,5}SnO_4$	$Mg_{1,61}Co_{0,49}SnO_4$, MgO
$Mg_{1,5}Ni_{0,5}SnO_4$	Mg_2SnO_4 , $Mg_{0,4}Ni_{0,6}O$, SnO_2

Dále byl studován vliv změny kalcinačního režimu na fázové složení vzorků připravených suspenzním mísením surovin. Pigmenty byly syntetizovány stejnou metodou jako v předešlém případě, ale tentokrát byla reakční směs kalcinována dvoustupňově. Nejprve byla použita teplota 900 °C a vzniklý meziprodukt byl přepálen na teploty 1000, 1100, 1150 nebo 1200 °C. Jednotlivé kalcinace trvaly 240 minut s rychlostí ohřevu pece 5 °C/min.

Na obrázku 11 je zaznamenán difraktogram vzorku $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ při čtyřech konečných teplotách kalcinace (1000, 1100, 1150 a 1200 °C). Z něho je zřejmé, že u spinelů připravených při teplotách 1000 (červená křivka), 1100 (modrá křivka), 1150 (zelená křivka) a 1200 °C (oranžová křivka) byly získány tři fázové systémy obsahující Mg_2SnO_4 (*), SnO_2 (○) a MgO (●). Vlivem zvyšující se teploty kalcinace dochází k zvyšování intenzit linií, které patří spinelové fázi Mg_2SnO_4 , zatímco u linií odpovídajícím MgO a SnO_2 fázím lze pozorovat pokles či úplné vymizení některých píků.



Obrázek 11: Vliv teploty výpalu na fázové složení $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ připraveného metodou suspenzního mísení s dvoustupňovou kalcinací při konečných teplotách 1000, 1100, 1150 a 1200 °C.

V tabulce 6 jsou shrnuty fáze identifikované v jednotlivých pigmentech typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$, jenž byly připraveny suspenzním mísením surovin a následnou několika stupňovou kalcinací. Z tabulky je patrné, že při všech kalcinačních teplotách vznikají více fázové systémy. Množství fází je podmíněno vybranou teplotou kalcinace. Dále z tabulky 6 vyplývá, že s rostoucím rozsahem substituce byly u vzorků s obsahem Ni^{2+} zjištěny i jiné sloučeniny se zabudovanými Ni^{2+} ionty.

Porovnáním výsledků, které byly obdrženy pro pigmenty vypálené jednostupňově při teplotě 1200 °C po dobu 360 minut a pro spinely syntetizované dvoustupňovou kalcinací

po dobu 240 minut, bylo zjištěno, že vždy byly vyrobeny více fázové systémy, tudíž obě metody jsou z tohoto pohledu rovnocenné.

Tabulka 6: Fázové složení pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin s dvoustupňovou kalcinací.

Pigment	T_k [°C]	Identifikované fáze
$Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	1000	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgO
	1100	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgO
	1150	Mg_2SnO_4 , MgO , SnO_2
	1200	Mg_2SnO_4 , MgO , SnO_2
$Mg_{1,9}Ni_{0,1}SnO_4$	1000	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgO
	1100	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgO
	1150	Mg_2SnO_4 , MgO , SnO_2
	1200	Mg_2SnO_4 , MgO , SnO_2
$Mg_{1,5}Co_{0,5}SnO_4$	1000	$Mg_{1,61}Co_{0,39}SnO_4$, SnO_2
	1100	$Mg_{1,61}Co_{0,39}SnO_4$, SnO_2
	1150	$Mg_{1,61}Co_{0,39}SnO_4$, SnO_2
	1200	$Mg_{1,61}Co_{0,39}SnO_4$, MgO , SnO_2
$Mg_{1,5}Ni_{0,5}SnO_4$	1000	SnO_2 , Mg_2SnO_4 , $MgNiO_2$
	1100	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , $MgNiO_2$
	1150	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , $MgNiO_2$
	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , $MgNiO_2$

3.1.3 Vliv teploty výpalu a mineralizátorů na fázové složení pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$

Pigmenty $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$, které byly připraveny keramickou metodou za přídavku šesti různých mineralizátorů (H_3BO_3 , Na_2SO_4 , KCl , $AlF_3 \cdot 3H_2O$, Na_3AlF_6 nebo Na_2SiF_6) s následnou kalcinací při teplotách 1100, 1200 a 1300 °C po dobu 240 minut s rychlostí ohřevu pece 5 °C/min., byly posléze podrobeny rentgenové difrakční analýze s cílem ověřit, zda vznikly jedno- nebo více- fázové systémy.

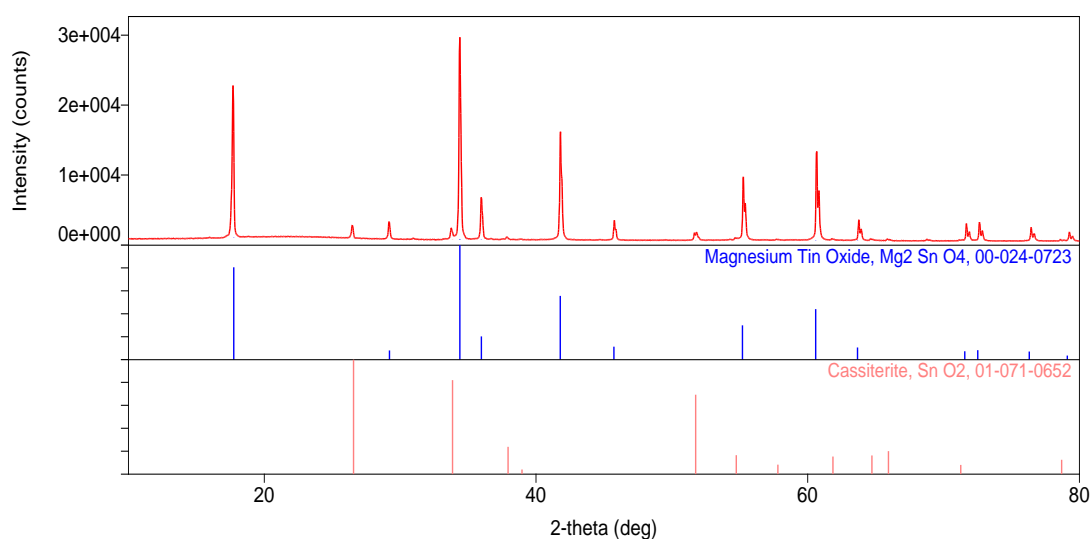
V tabulce 7 jsou zaznamenány jednotlivé detekované fáze pro zmiňované pigmenty. Z ní je patrné, že byly opět připraveny více fázové systémy. Dále lze v tabulce 7 pozorovat, že

vlivem zvyšující teploty výpalu dochází ke vzniku menšího nebo stejného počtu fází nebo k tvorbě nových fází, které obsahují některý z prvků obsažených v původním z mineralizátorů a byly nerozpustné při promývání. Takovými případy jsou pigmenty $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$, připravené s přídavkem H_3BO_3 , Na_3AlF_6 a Na_2SiF_6 .

Tabulka 7: Fázové složení pigmentů $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou s přídavkem mineralizátorů.

Mineralizátor	T_k [°C]	Identifikované fáze
H_3BO_3	1100	SnO_2 , Mg_2SnO_4 , $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$, MgO
	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$, MgO
	1300	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$
Na_2SO_4	1100	$\text{Mg}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{SnO}_4$, SnO_2 , MgO
	1200	$\text{Mg}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{SnO}_4$, SnO_2 , MgO
	1300	$\text{Mg}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{SnO}_4$, SnO_2 , MgO
KCl	1100	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgO
	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgO
	1300	Mg_2SnO_4 , SnO_2
$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1100	Mg_2SnO_4 , SnO_2
	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2
	1300	Mg_2SnO_4 , SnO_2
Na_3AlF_6	1100	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgO
	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgAl_2O_4
	1300	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , MgAl_2O_4
Na_2SiF_6	1100	Mg_2SnO_4 , SnO_2
	1200	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , $(\text{Co}_{0,377}\text{Mg}_{0,623})_2(\text{SiO}_4)$
	1300	Mg_2SnO_4 , SnO_2 , $\text{Mg}_{1,80}(\text{Si}_{0,92}\text{O}_{3,28}(\text{OH})_{0,72})$

Nejlepší a nejzajímavější spinel tvořen pouze dvěma fázemi byl syntetizovaný v přítomnosti $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a to při všech třech teplotách výpalu. Na obrázku 12 je zobrazen jeho difraktogram toho pigmentu při teplotě kalcinace $1300\text{ }^\circ\text{C}$, ze kterého byla určena přítomnost majoritní spinelové fáze Mg_2SnO_4 s malým množstvím nechtěné kasiteritové fáze SnO_2 . Z difraktogramu lze zjistit, že ionty Co^{2+} se zabudovaly do hostitelské struktury spinelu, což potvrzuje nepatrný posun difrakčních linií a dále zde nebyly detekovány jiné sloučeniny obsahující Co^{2+} ionty.



Obrázek 12: Difraktogram pigmentu $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ připraveného keramickou metodou s přidavkem mineralizátoru $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ při teplotě výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Z hlediska obdržených dat a z nich zpracovaných výsledků o fázovém složení lze doporučit jako nejvhodnější metodu pro přípravu pigmentu $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ keramickou metodou s přidavkem mineralizátoru $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ za teplot výpalu 1100 , 1200 i $1300\text{ }^\circ\text{C}$, kde byly získány dvousložkové systémy. Druhou metodou je keramická metoda při teplotě kalcinace $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Naopak nejméně vyhovující je metoda suspenzního mísení surovin, kdy v případě jednostupňové i dvoustupňové kalcinace dochází ke vzniku třífázových systémů.

3.2 Barevné možnosti sloučenin typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$

Syntetizované spinelové sloučeniny typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$ se vyznačují různými barevnými odstíny v závislosti na obsahu a množství vnášených barvicích iontů přechodných kovů. Konkrétně se jedná o ionty Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} a Zn^{2+} , v množství $x = 0,1$ až $0,5$, které se zabudovávají do spinelové struktury na pozice iontů Mg^{2+} .

Z vizuálního hlediska jsou všechny práškové vzorky obsahující Co^{2+} ionty zbarvené do různých odstínů modré v závislosti na koncentraci barvicí složky. Pigmenty s obsahem Cu^{2+} iontů nabývají odstíny od světle hnědé při nízkých obsazích až po tmavě hnědou při vyšším obsahu vnesených iontů. Práškové vzorky s ionty Ni^{2+} získají kalcinací světle nazelenalý odstín a pigmenty s obsahem Zn^{2+} iontů jsou bílé.

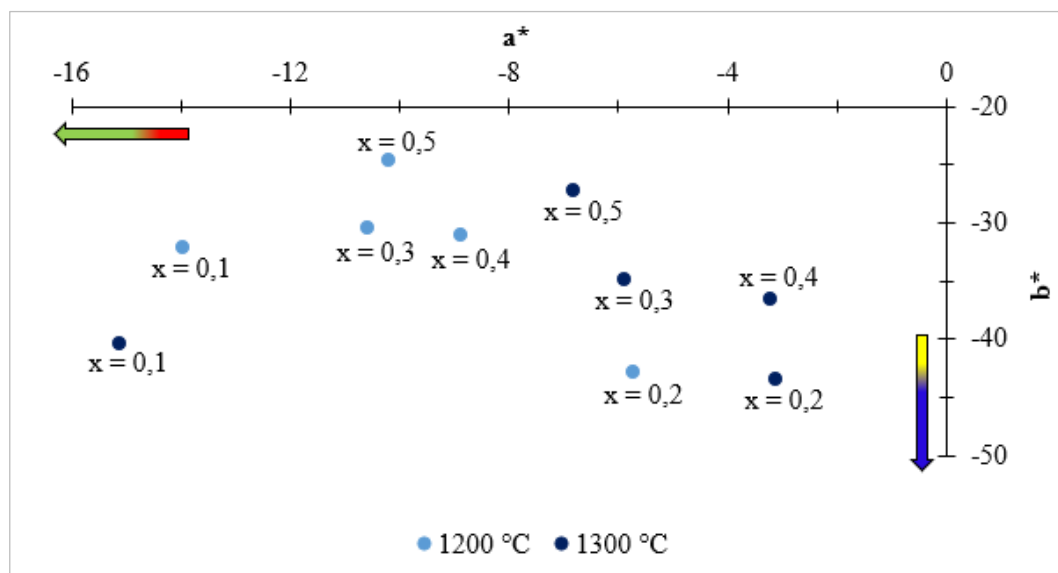
Vzhledem k objektivnímu hodnocení pigmentů byly všechny připravené pigmenty aplikovány do organického pojivového systému v plném i ředěném tónu. Dále u vybraných spinelů byla tetována i jejich vhodnost k vybarvování keramických glazur.

3.3 Barevné vlastnosti sloučenin typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$ po aplikaci do pojivového systému syntézy

3.3.1 Hodnocení barevných vlastností pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou

Na obrázku 13 je zobrazen diagram s barevnými souřadnicemi a^* a b^* pro barevně nejzajímavější řadu pigmentů $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$, kde za x byly dosazeny hodnoty v rozmezí 0,1 až 0,5. Vzorky byly připraveny keramickou metodou při dvou teplotách kalcinace (1200 nebo 1300 °C) po dobu zádrže pece 240 minut a následně byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu. Dále v tabulce 8 jsou uvedeny číselné hodnoty zmiňovaných souřadnic. Z ní je patrné, že pigmenty kalcinované při teplotě 1300 °C mají vyšší zápornější souřadnici ($-b^*$), která vyjadřuje míru modrého odstínu a nachází se v rozmezí hodnot -27,22 až -43,53. Hodnoty souřadnice ($-b^*$) sloučenin vypálených pouze při teplotě 1200 °C jsou nižší a pohybují se v rozmezí -24,59 až -42,83. Z tabulky 8 i obrázku 13 dále vyplývá, že pigmenty obsahující menší množství iontů Co^{2+} ($x = 0,1$ a $0,2$) mají modřejší odstíny než vzorky s vyšší koncentrací barvicího iontu ($x = 0,3 - 0,5$), což platí pro obě teploty kalcinace. Kalcinační režim ovlivňuje také míru jasů L^* . Z ní lze zjistit, že vzorky kalcinované při 1200 °C jsou oproti druhé porovnávací řadě vždy světlejší a obě teplotní řady tmavnou s vzrůstajícím obsahem Co^{2+} iontů (klesá hodnota L^*). Souřadnice ($-a^*$) udává míru zeleného odstínu ve výsledném vybarvení. Hodnoty souřadnice ($-a^*$) mají kolísavý charakter a nelze určit jednoznačný trend ve změně množství zeleného odstínu v souvislosti s rostoucím rozsahem substituce. Lze však konstatovat, že s výjimkou vzorku $\text{Mg}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{SnO}_4$ obsahují pigmenty kalcinované pouze při teplotě 1200 °C vyšší podíl zeleného odstínu ve výsledném vybarvení. V tabulce 8 jsou shrnuty i hodnoty sytosti odstínu

S. Z nich bylo určeno, že sytější odstín mají vzorky vypálené při 1300 °C a její hodnoty se nacházejí v rozmezí 28,06 – 43,64, zatímco u první řady vzorků (1200 °C) jsou nepatrně nižší, a to 26,62 – 43,21. Barevný tón v cylindrických souřadnicích H° vykazuje hodnoty v intervalu 184,10 – 203,50 ° pro všechny vzorky a potvrzuje, že pigmenty se jeví jako modré.



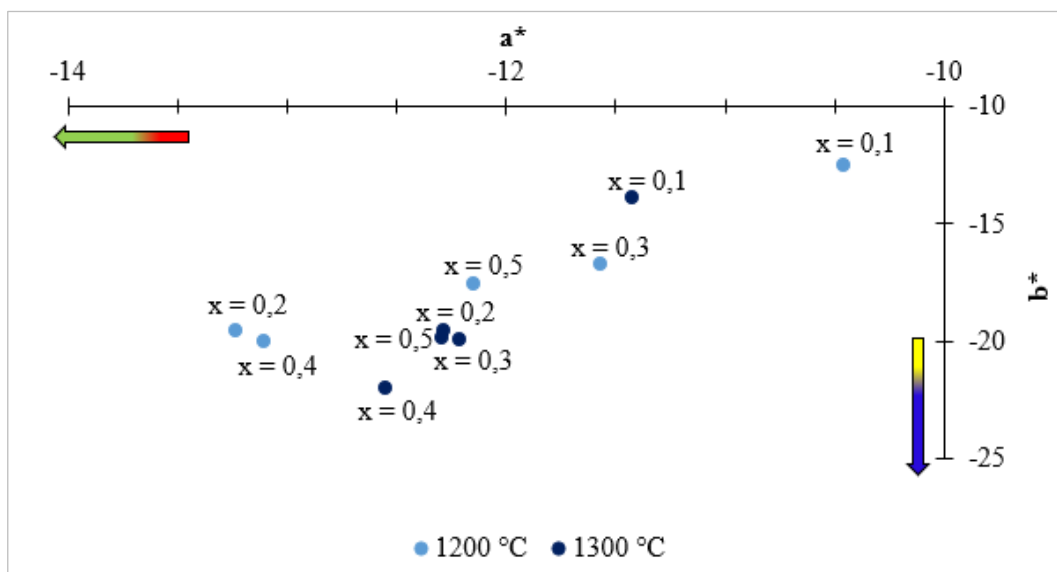
Obrázek 13: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.

Tabulka 8: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.

T_k [°C]	$Mg_{2-x}Co_xSnO_4$	L^*	a^*	b^*	S	H°
1200	x = 0,1	60,37	-13,97	-32,13	35,04	203,50
	x = 0,2	50,55	-5,72	-42,83	43,21	187,61
	x = 0,3	48,70	-10,57	-30,40	32,19	199,17
	x = 0,4	43,75	-8,89	-31,08	32,33	195,96
	x = 0,5	42,81	-10,19	-24,59	26,62	202,51
1300	x = 0,1	59,97	-15,11	-40,44	43,17	200,49
	x = 0,2	47,73	-3,12	-43,53	43,64	184,10
	x = 0,3	43,34	-5,87	-34,93	35,42	189,54
	x = 0,4	41,46	-3,23	-36,54	36,68	185,05
	x = 0,5	39,46	-6,83	-27,22	28,06	194,09

Výše zmiňované pigmenty $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ byly aplikovány do pojivového systému i v ředěném tónu. Jejich barevné souřadnice a^* a b^* jsou znázorněny v obrázku 14. V tabulce 9 jsou zapsány číselné hodnoty souřadnic L^* , a^* , b^* , S a H° . Z tabulky 9 je patrné, že pigmenty vypálené při teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$ mají nepatrně vyšší zápornější hodnotu souřadnice ($-a^*$), určující míru zeleného odstínu, než pigmenty připravené kalcinací při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Hodnoty souřadnice a^* všech pigmentů se však nachází ve velmi úzkém intervalu, a to $-11,42$ až $-12,55$. $Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$ připravený při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$ obsahuje největší podíl zeleného odstínu ze všech syntetizovaných pigmentů. To dokazuje souřadnice ($-a^*$), která nabývá hodnoty $-13,23$. Z hodnot souřadnice ($-b^*$) lze určit, že pigmenty obsahující Co^{2+} v množstvích pod $x \leq 0,4$ jsou modřejší než pigmenty, jenž mají nejvyšší koncentraci Co^{2+} iontů ($x=0,5$). Tento závěr platí pro obě teplotní řady. Pro sloučeniny, které byly kalcinované při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$, nabývají souřadnice ($-b^*$) hodnot $-12,54$ až $-20,05$. U vyšší teplotní řady se souřadnice ($-b^*$) nacházejí v intervalu $-13,92$ až $-22,02$ a vykazují větší míru modrého zbarvení. Při obou kalcinačních teplotách dochází k poklesu souřadnice jasů L^* v závislosti na zvyšující se koncentraci Co^{2+} iontů (sloučeniny tmavnou). Světlejšími jsou spinely zpracované při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$, avšak současně mají nižší hodnoty sytosti. Z barevného tónu v cylindrických souřadnicích, jehož hodnoty se nacházejí v intervalu $209,68 - 219,83\text{ }^\circ$, je patrné, že vzorky jsou nositelé modrého odstínu.

Optimální teplotou kalcinace pro přípravu spinelových pigmentů typu $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$, kde $x \leq 0,5$, při které se získají vzorky s nejvyšším podílem požadovaného modrého odstínu, je teplota $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Z této teplotní řady je barevně nejzajímavějším pigmentem vzorek, jehož složení vystihuje vzorec $Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$.



Obrázek 14: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.

Tabulka 9: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.

T_k [°C]	$\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$	L^*	a^*	b^*	S	H°
1200	x = 0,1	84,24	-10,46	-12,54	16,33	219,83
	x = 0,2	79,35	-13,23	-19,55	23,61	214,09
	x = 0,3	78,33	-11,57	-16,75	20,36	214,63
	x = 0,4	75,35	-13,10	-20,05	23,95	213,16
	x = 0,5	75,04	-12,15	-17,56	21,35	214,68
1300	x = 0,1	83,88	-11,42	-13,92	18,01	219,37
	x = 0,2	78,38	-12,28	-19,53	23,07	212,16
	x = 0,3	76,48	-12,21	-19,94	23,38	211,48
	x = 0,4	75,07	-12,55	-22,02	25,35	209,68
	x = 0,5	73,29	-12,29	-19,86	23,36	211,75

V následující tabulce 10 jsou shrnuty barevné vlastnosti pigmentů $Mg_{2-x}Cu_xSnO_4$, s hodnotou x v rozmezí 0,1 až 0,5, aplikovaných do pojivového systému v plném tónu. Spinelové sloučeniny byly syntetizovány opět keramickou metodou při dvou teplotách výpalu (1200 či 1300 °C) po dobu 240 minut s rychlostí ohřevu 5 °C/min. Z tabulky vyplývá, že všechny pigmenty vykazují hnědé odstíny. Souřadnice a^* vzorků připravených v obou teplotních režimech jsou vzájemně srovnatelné a nalézají se v oboru hodnot 0,12 až 4,46. S rostoucím množstvím Cu^{2+} iontů dochází k poklesu množství červeného odstínu, kdy největší pokles je mezi vzorky $x = 0,2$ a $0,3$. U souřadnice b^* , která určuje v kladných hodnotách míru žlutého odstínu, lze pozorovat, že hodnoty b^* klesají se zvyšujícím se obsahem Cu^{2+} iontů v celém rozsahu substituce. Ze souřadnice L^* vyplývá, že nejsvětější pigmenty jsou $Mg_{1,9}Cu_{0,1}SnO_4$, jenž byly tepelně zpracovány při teplotách 1200 i 1300 °C. Naopak nejtmaší jsou vzorky s nejvyšším obsahem Cu^{2+} iontů, jejichž souřadnice L^* poklesly až na hodnoty 33,22 pro nižší teplotu výpalu a 33,97 pro 1300 °C. Souřadnice vyjadřující sytost barvy S naznačují, že vzorky jsou sytější při nejnižších koncentracích barvicích iontů při obou teplotách (hodnoty 29,78 a 35,52). U sloučenin s $x = 0,2$ dochází ke skokovému poklesu na hodnoty 22,56 a 15,19. U hodnot $x \geq 0,3$ je propad sytosti ještě hlubší až na konečné hodnoty 1,95 a 2,81 pro pigmenty $Mg_{1,5}Cu_{0,5}SnO_4$. Barevné cylindrické souřadnice H° , jejichž hodnoty se nacházejí v rozmezí 77,88 – 87,33 °, určují barevný tón pigmentů spadající do oblasti žluto-červené, tudíž je výsledné zbarvení hnědé.

Tabulka 10: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Cu^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Cu_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.

T_k [°C]	$Mg_{2-x}Cu_xSnO_4$	L^*	a^*	b^*	S	H°
1200	$x = 0,1$	83,51	4,26	29,47	29,78	81,77
	$x = 0,2$	57,49	3,26	22,32	22,56	81,69
	$x = 0,3$	38,76	0,27	5,79	5,80	87,33
	$x = 0,4$	33,42	0,34	2,22	2,25	81,29
	$x = 0,5$	33,22	0,12	1,95	1,95	86,48
1300	$x = 0,1$	84,37	4,46	35,24	35,52	82,79
	$x = 0,2$	48,20	3,19	14,85	15,19	77,88
	$x = 0,3$	37,46	0,38	5,37	5,38	85,95
	$x = 0,4$	34,18	0,45	3,61	3,64	82,89
	$x = 0,5$	33,97	0,42	2,78	2,81	81,41

Pigmenty $Mg_{2-x}Cu_xSnO_4$ byly aplikovány do organického pojivového systému v ředěném tónu 1:1 s TiO_2 a získané hodnoty barevných parametrů jsou shrnuty v tabulce 11. U nižších množství Cu^{2+} iontů ($x = 0,1$ a $0,2$) jsou souřadnice a^* kladné a mírně klesající s vyšším obsahem barvicích iontů, takže u pigmentů dochází k poklesu červeného zbarvení. Toto platí pro obě teplotní řady. Dalším společným rysem je, že u ostatních pigmentů s $x \geq 0,3$ se změní červený odstín na zelený, což potvrzují záporné hodnoty souřadnic ($-a^*$). Největší podíl zeleného odstínu vykazuje vzorek $Mg_{1,5}Cu_{0,5}SnO_4$, jenž byl vypálen při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Naopak nejvíce červeného zbarvení podle souřadnice a^* má pigment $Mg_{1,9}Cu_{0,1}SnO_4$ kalcinovaný při teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Hodnoty souřadnice b^* všech vzorků vypálených při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$ mají klesající charakter a posunují se v Hunterově barevném diagramu až do oblasti záporných hodnot, kde se změní odstín ze žluté na modrý. Toto se opakuje i pro vyšší teplotní režim. Z hodnot jasu L^* je patrné, že vzorky z obou teplotních řad jsou světlejší při obsahu menšího množství Cu^{2+} iontů. Sytost S vykazuje nízké hodnoty, z čehož lze usuzovat na nízkou barvivost pigmentů. Jejich hodnoty se nalézají v intervalu 1,09 až 9,17. Z cylindrické souřadnice barevného tónu H° lze určit, že vzorky $x = 0,1 - 0,2$ mají výsledný odstín žluto-červený a pro vyšší koncentrace $x \geq 0,3$ dochází k přechodu do červených odstínů, což dokazují nižší hodnoty H° . Díky tomu se pigmenty vybarvující pojivový systém zdají být nejprve béžové ($x = 0,1$ a $0,2$) a poté jsou spíše zbarveny do hněda ($x \geq 0,3$).

Optimální teplotou výpalu pro pigmenty typu $Mg_{2-x}Cu_xSnO_4$ se jeví teplota $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a doporučené složení pigmentu je $Mg_{1,9}Cu_{0,1}SnO_4$.

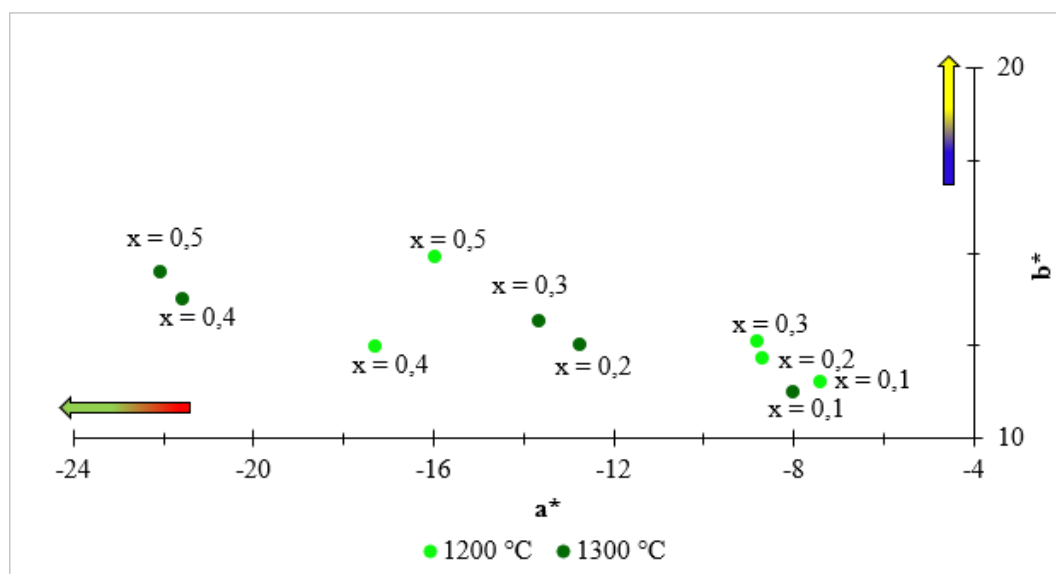
Tabulka 11: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Cu^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Cu}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.

T_k [°C]	$\text{Mg}_{2-x}\text{Cu}_x\text{SnO}_4$	L^*	a^*	b^*	S	H°
1200	x = 0,1	94,07	0,31	8,55	8,56	87,92
	x = 0,2	85,60	0,30	8,86	8,87	88,06
	x = 0,3	74,65	-1,19	0,89	1,49	53,21
	x = 0,4	71,26	-1,11	-1,48	1,85	53,13
	x = 0,5	71,25	-1,28	-1,56	2,02	50,63
1300	x = 0,1	93,76	0,55	9,15	9,17	86,56
	x = 0,2	83,01	0,13	5,30	5,30	88,59
	x = 0,3	76,91	-0,95	1,09	1,45	41,07
	x = 0,4	76,38	-1,01	0,42	1,09	67,42
	x = 0,5	72,90	-1,05	-0,35	1,11	18,43

Na obrázku 15 je zaznamenán a^*b^* diagram druhé barevně nejzajímavější pigmentové řady, a to $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$. Vzorky byly připraveny keramickou metodou opět při kalcinaci na 1200 a 1300 °C po dobu 240 minut s rychlostí ohřevu pece 5 °C/min a aplikovány do pojivového systému v plném tónu. Z obrázku 15 je patrné, že pigmenty kalcinované při teplotě 1300 °C mají větší zápornější hodnotu souřadnice ($-a^*$), která určuje míru zeleného odstínu a na diagramu se to jeví tak, že hodnoty se nalézají dále od středu barevnostního kříže. Nejvíce zeleného odstínu vykazují pigmenty $\text{Mg}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{SnO}_4$ a $\text{Mg}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{SnO}_4$ kalcinované při teplotě 1300 °C, což potvrzují i jejich souřadnice ($-a^*$), které se nachází nejdále od středu a^*b^* diagramu. Nejnižší míru zeleného odstínu má pigment $\text{Mg}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{SnO}_4$, jenž byl kalcinován při 1200 °C (nalézá se nejbližší středu barevnostního kříže). Vzorky tepelně zpracované při teplotě 1300 °C se vyznačují vzrůstající souřadnicí b^* , což je dáno zvyšujícím se obsahem Ni^{2+} iontů. Stejný trend lze pozorovat též u vzorků připravených kalcinací při teplotě 1200 °C.

Pro úplnost jsou v tabulce 12 zaznamenány také hodnoty jasu L^* . Z nich je patrné zvyšování jasu vlivem snižujícího se obsahu Ni^{2+} iontů ve spinelech, což platí pro obě teploty kalcinace. Z hodnot sytosti S je zřejmé, že méně sytý odstín mají vzorky vypálené při 1200 °C a jejich hodnoty S se nalézají v intervalu 13,69 – 21,83. U řady pigmentů (1300 °C) jsou hodnoty sytosti nepatrně vyšší, a to 13,81 až 26,39. Barevné tóny v cylindrických

souřadnicích H° se nacházejí v rozmezí hodnot 122,66 – 147,42 ° a potvrzují zelené odstíny připravených pigmentů.



Obrázek 15: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.

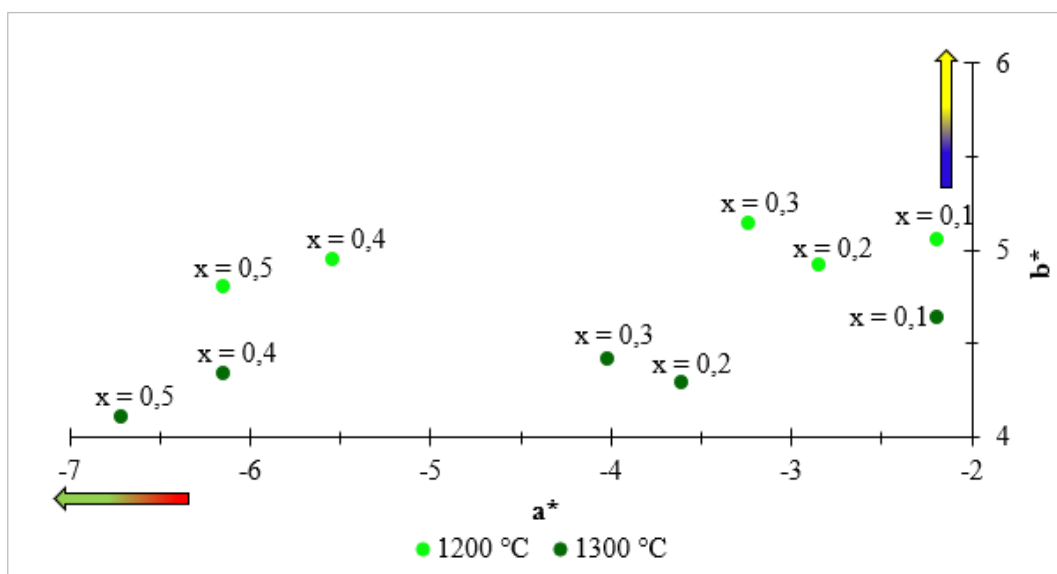
Tabulka 12: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.

T_k [°C]	$Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$	L^*	a^*	b^*	S	H°
1200	x = 0,1	91,30	-7,39	11,53	13,69	122,66
	x = 0,2	82,50	-8,67	12,14	14,92	125,53
	x = 0,3	78,16	-8,82	12,62	15,40	124,95
	x = 0,4	80,04	-17,27	12,49	21,31	144,12
	x = 0,5	78,26	-15,96	14,89	21,83	136,99
1300	x = 0,1	92,35	-7,99	11,26	13,81	125,36
	x = 0,2	81,09	-12,74	12,50	17,85	135,54
	x = 0,3	77,72	-13,66	13,15	18,96	136,09
	x = 0,4	81,02	-21,55	13,77	25,57	147,42
	x = 0,5	78,89	-22,07	14,47	26,39	146,75

Pigmenty se vzorcem $Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$ byly aplikovány do pojivového systému i v ředěném tónu. Jejich barevné souřadnice jsou shrnuty v a^*b^* diagramu na obrázku 16. Z vyobrazené souřadnice b^* je patrný její snižující se charakter vlivem zvyšující se substituce Ni^{2+} iontů ve spinelech při obou kalcinačních teplotách. U souřadnice $(-a^*)$ je pozorován posun ve směru do oblasti zápornějších hodnot v závislosti na zvyšujícím se rozsahu substituce (roste zelený odstín). Nejvíce zeleného zbarvení vykazuje vzorek $Mg_{1,5}Ni_{0,5}SnO_4$, jenž byl teplotně zpracovaný při 1300 °C. Nejmenší obsah zeleného odstínu vykazují pigmenty $Mg_{1,9}Ni_{0,1}SnO_4$ a to při obou kalcinačních teplotách.

Dále je zde zaznamenána i tabulka 13, ve které jsou obsaženy číselné hodnoty jednotlivých souřadnic L^* , a^* , b^* , S a H° . Ze souřadnice jasů L^* je zřejmé, že světlejšími pigmenty jsou ty s nižším obsahem Ni^{2+} iontů vypálené při obou teplotních režimech. V případě porovnání teplot jsou pak nepatrně jasnější pigmenty z teplotní řady 1300 °C. Sytost S vykazuje rostoucí trend vlivem většího množství Ni^{2+} iontů. Teplota výpalu nemá vliv na hodnoty sytosti. Barevné tóny v cylindrických souřadnicích (H°) se nacházejí v rozmezí hodnot 113,40 – 148,51 °, což potvrzuje vznik zelených odstínů syntetizovaných pigmentů při obou teplotách kalcinace.

Optimální teplotou kalcinace pro syntézu spinelových pigmentů typu $Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$ je z pohledu nejvyššího podílu zeleného odstínu opět teplota 1300 °C. Z uvedené teplotní řady jsou z hlediska barevnosti nejlepší pigmenty s vyšším obsahem Ni^{2+} iontů.



Obrázek 16: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.

Tabulka 13: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.

T_k [°C]	$\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$	L^*	a^*	b^*	S	H°
1200	x = 0,1	95,03	-2,19	5,06	5,51	113,40
	x = 0,2	92,44	-2,85	4,92	5,69	120,08
	x = 0,3	91,50	-3,24	5,14	6,08	122,23
	x = 0,4	93,06	-5,54	4,95	7,43	138,22
	x = 0,5	91,11	-6,15	4,80	7,80	142,03
1300	x = 0,1	95,50	-2,19	4,64	5,13	115,27
	x = 0,2	93,25	-3,61	4,29	5,61	130,08
	x = 0,3	92,21	-4,02	4,42	5,97	132,29
	x = 0,4	92,82	-6,15	4,34	7,53	144,79
	x = 0,5	91,92	-6,71	4,11	7,87	148,51

V tabulce 14 jsou uvedeny barevné parametry bílých pigmentů $\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SnO}_4$, kde $x = 0,1$ až $0,5$, kalcinovaných při teplotě 1200 a 1300 °C a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu. Z tabulky vyplývá, že spinely $\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SnO}_4$ obsahují nepatrné množství zeleného odstínu. Největší podíl zelené složky má pigment s nejvyšším obsahem Zn^{2+} iontů, jenž byl připraven při teplotě 1300 °C. Hodnoty souřadnice b^* se nacházejí ve žluté oblasti Hunterova diagramu a kolísají v intervalu hodnot 4,2-8,8.

Teplota výpalu nemá vliv na hodnoty jasu. Nejjasnější ze všech je vzorek $\text{Mg}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{SnO}_4$, který byl vypálen při 1300 °C. Jelikož jsou spinelové pigmenty s obsahem Zn^{2+} bílé, tak jejich souřadnice sytosti jsou nejnižší ze všech připravených a výše popsanych barevných. Hodnoty sytosti pro pigmenty $\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SnO}_4$ se nacházejí v rozmezí 5,98 – 8,76 pro oba teplotní režimy.

Z hlediska barevnosti je pigment $\text{Mg}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{SnO}_4$ připravený kalcinací při teplotě 1300 °C nejbělejším pigmentem, neboť má nejvyšší hodnotu jasu a zároveň nejnižší hodnotu sytosti.

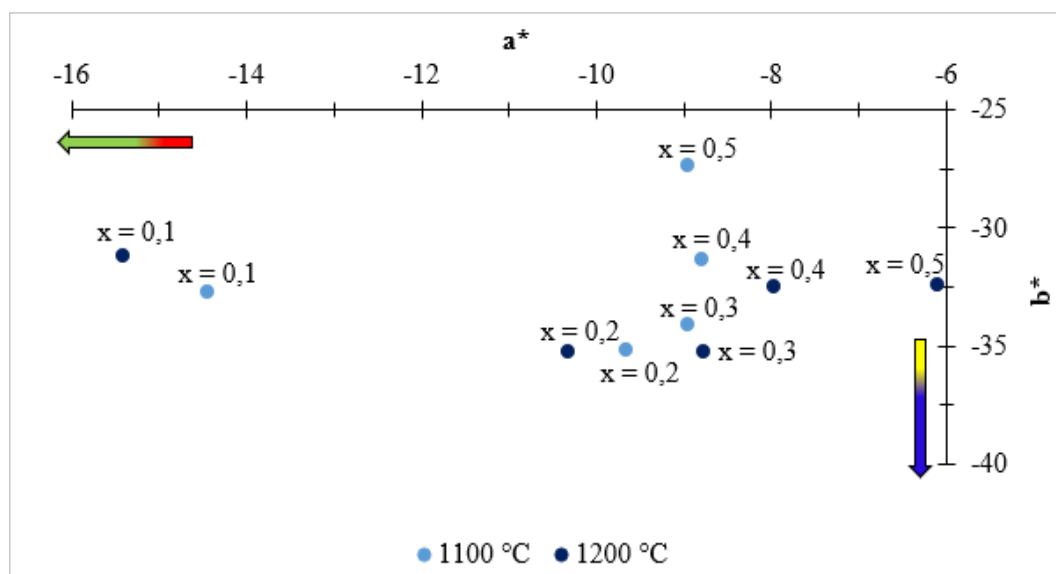
Tabulka 14: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Zn^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Zn_xSnO_4$ připravených keramickou metodou a aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.

T_k [°C]	$Mg_{2-x}Zn_xSnO_4$	L^*	a^*	b^*	S
1200	x = 0,1	94,94	-0,37	7,50	7,51
	x = 0,2	92,48	-0,05	6,28	6,28
	x = 0,3	93,36	-0,32	7,22	7,23
	x = 0,4	93,98	0,12	8,48	8,48
	x = 0,5	93,47	-0,08	8,76	8,76
1300	x = 0,1	94,88	-0,68	7,88	7,91
	x = 0,2	95,23	-0,50	4,19	4,22
	x = 0,3	93,18	-0,37	5,97	5,98
	x = 0,4	94,26	-0,36	8,59	8,60
	x = 0,5	94,31	-0,74	7,36	7,40

3.3.2 Hodnocení barevných vlastností pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ syntetizovaných metodou suspenzního mísení surovin

Na obrázku 17 je zobrazen a^*b^* diagram pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$. Pigmenty byly připraveny metodou suspenzního mísení surovin a jejich tepelné zpracování spočívalo ve dvoustupňové kalcinaci. Nejprve byla reakční směs vypálena na 900 °C po dobu 240 minut s rychlostí ohřevu pece 5 °C/min a následně byly vzorky přepáleny na teploty 1100 a 1200 °C za stejných podmínek. Poté byly finální produkty aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu. Z hodnot souřadnice ($-a^*$) lze pozorovat pokles množství zelené složky ve výsledném vybarvení vlivem zvyšujícího se obsahu Co^{2+} iontů při obou kalcinačních teplotách. Z tabulky 17 i obrázku 15 je zřejmé, že hodnoty souřadnice ($-b^*$) kolísají mezi hodnotami -27,3 až -35,3, avšak nejvyšší podíl modrého odstínu má vzorek $Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$ (1100 °C). Teplota kalcinace neovlivňuje hodnoty jasu L^* . Z tabulky lze zjistit, že pigmenty vypálené při teplotě 1100 °C mají nižší hodnoty jasu. Pigmenty by tedy měli být tmavší, ale rozdíly jsou pouze v desetínách, což se při subjektivním hodnocení barvy pigmentů vůbec neprojeví. Méně syté barvy mají vzorky kalcinované při teplotě 1100 °C a jejich hodnoty sytosti se nalézají v intervalu 28,77 – 36,50; zatímco u druhé řady spinelů jsou nepatrně vyšší, a to od 32,99 do 36,69. Barevný tón v cylindrických souřadnicích H° vykazuje

hodnoty v rozmezí 190,64 až 206,26 ° pro všechny vzorky a potvrzuje, že barevné aplikace jsou modré.



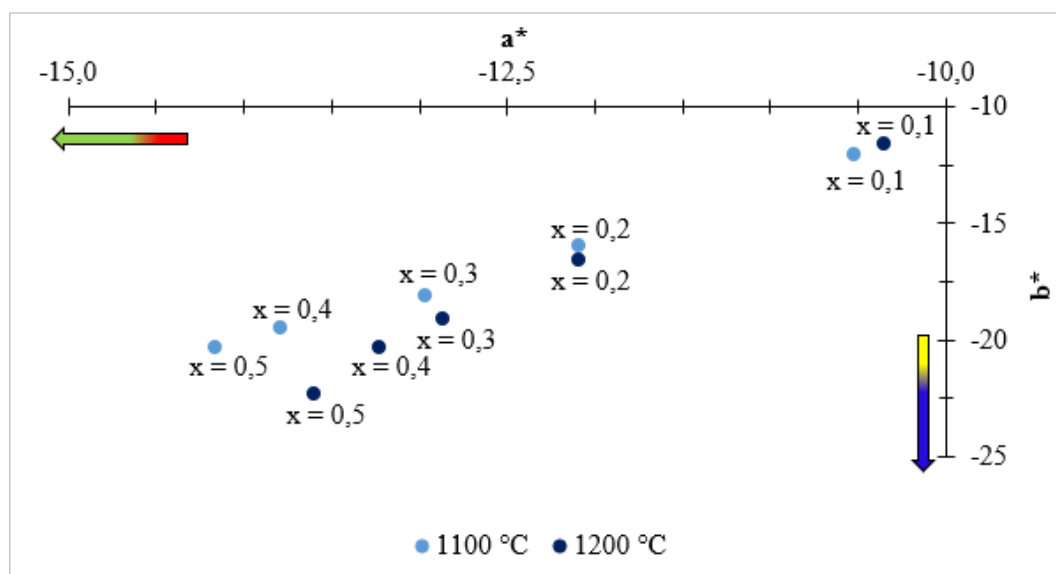
Obrázek 17: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (plný tón).

Tabulka 15: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (plný tón).

T_k [°C]	$\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$	L^*	a^*	b^*	S	H°
1100	x = 0,1	58,82	-14,45	-32,71	35,76	203,83
	x = 0,2	49,66	-9,65	-35,20	36,50	195,33
	x = 0,3	46,81	-8,95	-34,07	35,23	194,72
	x = 0,4	43,18	-8,79	-31,34	32,55	195,67
	x = 0,5	40,21	-8,95	-27,34	28,77	198,13
1200	x = 0,1	58,95	-15,40	-31,21	34,80	206,26
	x = 0,2	50,25	-10,32	-35,21	36,69	196,34
	x = 0,3	47,15	-8,77	-35,27	36,34	193,96
	x = 0,4	43,41	-7,96	-32,50	33,46	193,76
	x = 0,5	40,83	-6,09	-32,42	32,99	190,64

Pigmenty $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ byly aplikovány do organického pojivového systému i v ředěném tónu. Souřadnice barevnosti byly vyneseny do a^*b^* diagramu, který je zobrazen na obrázku 18. Z něho je zřejmé, že u obou teplotních řad dochází vlivem zvyšujícího se obsahu Co^{2+} iontů k růstu souřadnice ($-a^*$) ve směru do zápornějších hodnot. Z hodnot souřadnice ($-b^*$) je patrný nárůst množství modrého odstínu v souvislosti s rostoucím množstvím Co^{2+} iontů ve spinelech. Hodnoty jasu L^* mají klesající charakter vlivem zvyšujícího se rozsahu substituce u obou teplotních řad. Sytost barvy roste se zvyšujícím se obsahem Co^{2+} iontů. Nepatrně vyšší hodnoty S vykazují pigmenty připravené při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Z pohledu barevného tónu v cylindrických souřadnicích (H°), jehož hodnoty se nalézají v intervalu $213,92 - 221,81^\circ$, jsou všechny pigmenty zbarveny do modra.

Po zhodnocení barevných vlastností pigmentů $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin s následnou dvoustupňovou kalcinací s konečnými teplotami 1100 a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ lze konstatovat, že lepší výsledky mají vzorky syntetizované při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Vzorkům v obou řadách dominuje po aplikaci do organického pojivového systému v ředěném tónu pigment se složením $Mg_{1,5}Co_{0,5}SnO_4$, který je nejmodřejší a způsobuje vznik barevné aplikace s vyšší sytostí barvy.



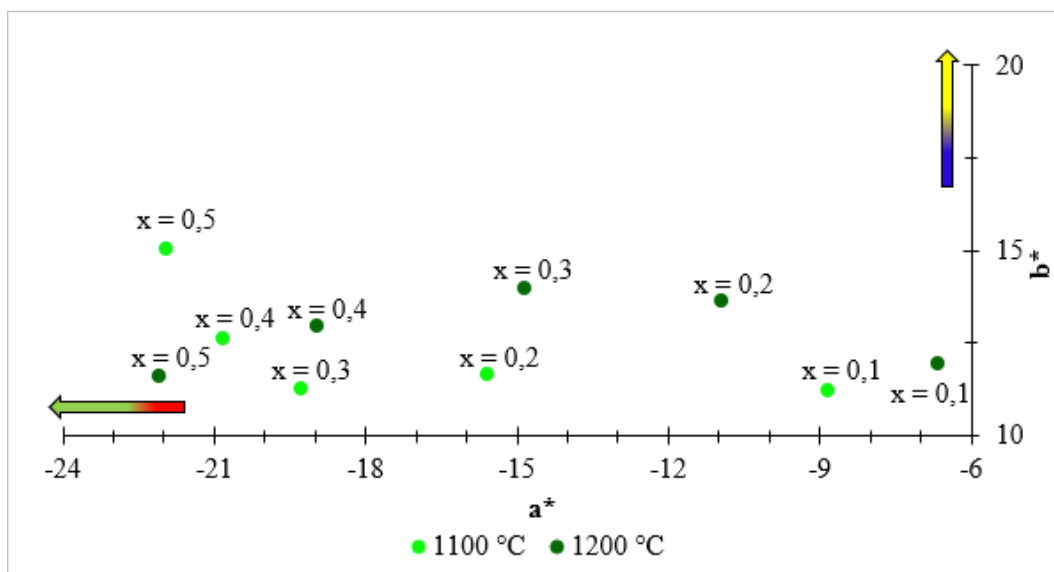
Obrázek 18: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (ředěný tón).

Tabulka 16: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Co^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (ředěný tón).

T_k [°C]	$\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$	L^*	a^*	b^*	S	H°
1100	x = 0,1	83,32	-10,52	-12,03	15,98	221,17
	x = 0,2	79,96	-12,09	-15,96	20,02	217,14
	x = 0,3	77,05	-12,96	-18,08	22,25	215,63
	x = 0,4	73,84	-13,79	-19,47	23,86	215,31
	x = 0,5	71,76	-14,16	-20,30	24,75	214,90
1200	x = 0,1	83,08	-10,35	-11,57	15,52	221,81
	x = 0,2	79,19	-12,09	-16,56	20,50	216,13
	x = 0,3	76,02	-12,86	-19,12	23,04	213,92
	x = 0,4	73,75	-13,23	-20,32	24,25	213,07
	x = 0,5	71,91	-13,60	-22,28	26,10	211,40

Druhou barevně zajímavou řadou připravenou suspenzním mísením surovin byly sloučeniny obecného vzorce $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$, kde x nabývá hodnot 0,1 až 0,5. Jejich barevné parametry po aplikaci do pojivového systému v plném tónu jsou shrnuty v obrázku 19 a tabulce 17. U obou teplotních řad dochází vždy k posunu souřadnice ($-a^*$) do jejich zápornějších hodnot v souvislosti se zvyšující se koncentrací Ni^{2+} iontů. U hodnot souřadnice b^* lze pozorovat mírně vzrůstající charakter se zvyšujícím se množstvím Ni^{2+} iontů pro teplotu 1100 °C. U teploty 1200 °C hodnoty souřadnice b^* kolísají. Nejvyšší hodnotu b^* má pigment připravený při kalcinační teplotě 1100 °C a její hodnota je 15,03. Hodnoty souřadnice b^* ostatních pigmentů jsou celkem konstantní.

U obou teplotních řad hodnoty jasu L^* rostou v závislosti na snižující se koncentraci Ni^{2+} iontů. Díky tomu jsou vzorky s nižší koncentrací barvicího iontu světlejší. Parametr jasu L^* nabývá hodnot 84,46 – 90,63 (1100 °C) a 81,20 – 88,90 (1200 °C). Z popsaných intervalů je zřejmé, že vlivem vyšší kalcinační teploty jsou pigmenty mírně tmavší a mají nižší hodnotu sytosti. Barevný tón v cylindrických souřadnicích H° se nalézá v intervalu hodnot 119,08 – 152,27 °.



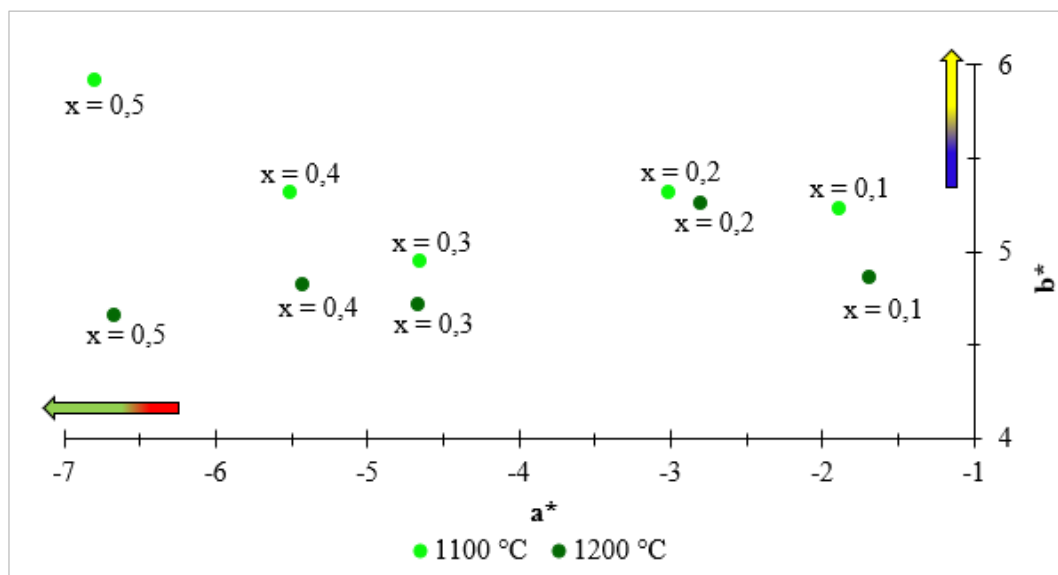
Obrázek 19: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (plný tón).

Tabulka 17: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (plný tón).

T_k [°C]	$\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$	L^*	a^*	b^*	S	H°
1100	x = 0,1	90,63	-8,83	11,23	14,29	128,18
	x = 0,2	87,41	-15,59	11,64	19,46	143,25
	x = 0,3	85,71	-19,29	11,25	22,33	149,75
	x = 0,4	85,49	-20,83	12,64	24,37	148,75
	x = 0,5	84,46	-21,93	15,03	26,59	145,57
1200	x = 0,1	88,90	-6,64	11,94	13,66	119,08
	x = 0,2	87,61	-10,94	13,62	17,47	128,77
	x = 0,3	86,97	-14,86	13,97	20,40	136,77
	x = 0,4	83,54	-18,96	12,95	22,96	145,67
	x = 0,5	81,20	-22,09	11,61	24,96	152,27

U spinelových sloučenin $Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$ byly hodnoceny jejich barevné vlastnosti po aplikaci do pojivového systému i v ředěném tónu. Z obrázku 20 a tabulky 18 lze pozorovat, že vlivem rostoucí kalcinační teploty dochází u pigmentů k poklesu souřadnice b^* , a tím se snižuje jejich žlutý odstín. Hodnoty souřadnice b^* vykazují velmi úzký interval hodnot, konkrétně 4,95 – 5,92 pro teplotu 1100 °C a pro vyšší teplotu jsou hodnoty souřadnice b^* nepatrně menší, a to v rozmezí 4,66 – 5,26. Ze souřadnice ($-a^*$) je zřejmé, že u obou teplotních řad vzrůstá podíl zeleného zbarvení s rostoucí koncentrací barvicího iontu. Kalcinační teplota také ovlivňuje hodnoty jasu L^* . Vzorky jsou světlejší se snižující se koncentrací Ni^{2+} iontů, což platí pro oba teplotní režimy. O něco málo světlejšími pigmenty jsou ty, které byly vypáleny při teplotě 1200 °C, kromě spinelu $Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$, který má nižší hodnotu souřadnice L^* než jeho verze při 1100 °C. Sytost všech aplikací do organického pojivového systému v ředěném tónu se nachází v číselném intervalu 5,56 – 8,14, a proto jsou pigmenty málo syté. Podle barevného tónu v cylindrických souřadnicích H° je zřejmé, že se vzorky jeví jako zelené.

Optimální kalcinační teplotou pro syntézu pigmentů $Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$ metodou suspenzního mísení s dvoustupňovým výpalem je teplota 1200 °C a nejlepším pigmentem je $Mg_{1,5}Ni_{0,5}SnO_4$. Tento vzorek má nejčistší zelený barevný odstín.



Obrázek 20: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (ředěný tón).

Tabulka 18: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a množství iontů Ni^{2+} na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin (ředěný tón).

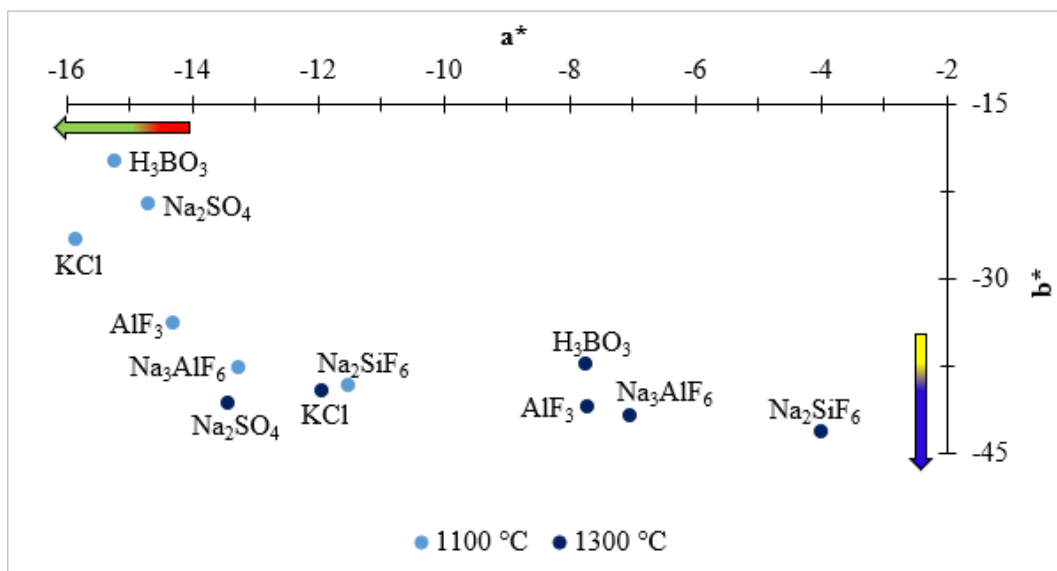
T_k [°C]	$\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$	L^*	a^*	b^*	S	H°
1100	x = 0,1	93,96	-1,89	5,23	5,56	109,87
	x = 0,2	94,07	-3,01	5,32	6,11	119,50
	x = 0,3	93,81	-4,65	4,95	6,79	133,21
	x = 0,4	93,06	-5,51	5,32	7,66	136,01
	x = 0,5	91,89	-6,80	5,92	9,02	138,96
1200	x = 0,1	94,39	-1,69	4,86	5,15	109,17
	x = 0,2	94,07	-2,80	5,26	5,96	118,03
	x = 0,3	93,45	-4,66	4,72	6,63	134,63
	x = 0,4	93,26	-5,42	4,82	7,25	138,35
	x = 0,5	92,42	-6,67	4,66	8,14	145,06

3.3.3 Vliv mineralizátorů na barevnost pigmentu $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$

Další část práce byla věnována studiu vliv mineralizátorů na barevné vlastnosti pigmentu $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$. Pigment byl připraven za pomoci šesti různých mineralizátorů (H_3BO_3 , Na_2SO_4 , KCl , $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Na_3AlF_6 nebo Na_2SiF_6) ve třech kalcinačních režimech, konkrétně při teplotách 1100, 1200 a 1300 °C po dobu 240 minut s rychlostí ohřevu 5 °C/min. Připravené pigmenty byly následně aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu. Na níže uvedeném obrázku 21 jsou znázorněny jejich barevné souřadnice v podobě a^*b^* diagramu pro dvě teplotně nejzajímavější řady (1100 a 1300 °C). Dále v tabulce 19 jsou zaznamenány i jejich číselné hodnoty doplněné o další hodnotící veličiny. Z tabulky vyplývá, že u pigmentů syntetizovaných při 1300 °C dochází obecně ke snížení zeleného odstínu oproti vzorkům ze skupiny vypálené při teplotě 1100 °C. To potvrzuje posun souřadnice ($-a^*$) blíže ke středu barevnostního kříže. Vlivem vyšší teploty kalcinace reakčních směsí se posunuje souřadnice ($-b^*$) do vyšších zápornějších hodnot. Tím se u nich zvýšil podíl modrého odstínu. Pro obě řady platí, že nevíce modrého odstínu nabývá pigment $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ syntetizovaný za přítomnosti Na_2SiF_6 . Naopak nejméně modré zbarvení nese pigment, který byl připraven kalcinací reakční směsí obsahující H_3BO_3 .

Mineralizátory nemají vliv na hodnoty souřadnice jasů L^* , avšak vyšší kalcinační teplota způsobuje tmavnutí pigmentu. Hodnoty sytosti S vzorků vypálených při teplotě

1100 °C se nacházejí v rozmezí 25,09 – 40,86. Jsou méně syté než druhá teplotní řada, jejíž hodnoty jsou v intervalu 38,18 – 43,26. Z barevného tónu v cylindrických souřadnicích H° je patrné, že se vzorky jsou intenzivně modré.



Obrázek 21: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a mineralizátorů na barevné souřadnice pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.

Tabulka 19: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a mineralizátorů na barevné souřadnice pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ aplikovaných do pojivového systému v plném tónu.

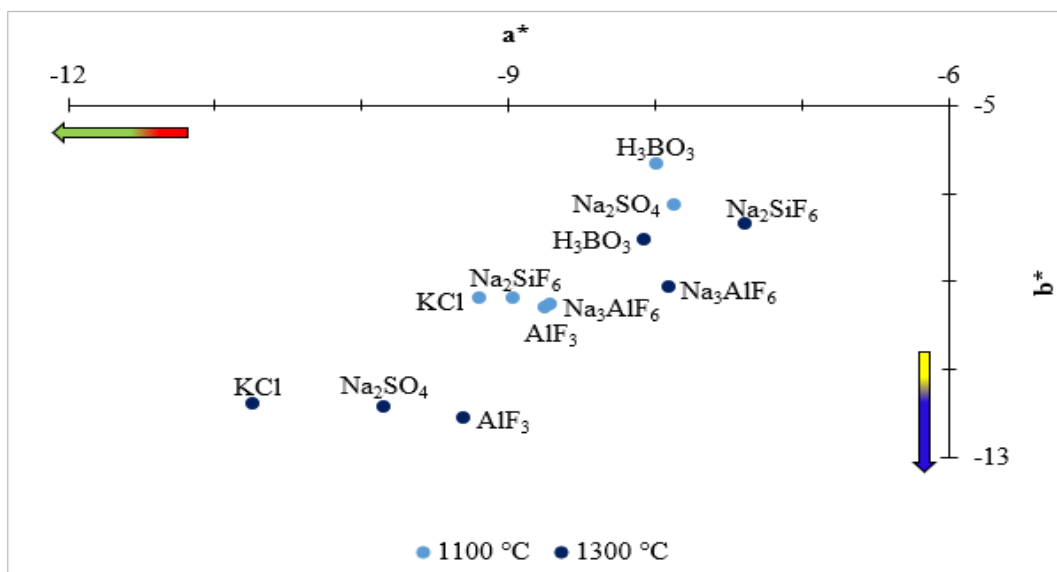
T_k [°C]	Mineralizátor	L^*	a^*	b^*	S	H°
1100	H_3BO_3	65,22	-15,23	-19,94	25,09	217,37
	Na_2SO_4	62,32	-14,69	-23,58	27,78	211,92
	KCl	63,34	-15,85	-26,61	30,97	210,78
	$AlF_3 \cdot 3H_2O$	59,26	-14,31	-33,76	36,67	202,97
	Na_3AlF_6	58,68	-13,25	-37,63	39,89	199,40
	Na_2SiF_6	55,16	-11,50	-39,21	40,86	196,35
1300	H_3BO_3	50,20	-7,75	-37,39	38,18	191,71
	Na_2SO_4	55,75	-13,44	-40,74	42,90	198,26
	KCl	55,43	-11,94	-39,55	41,31	196,80
	$AlF_3 \cdot 3H_2O$	51,39	-7,72	-41,03	41,75	190,66
	Na_3AlF_6	49,32	-7,04	-41,72	42,31	189,58
	Na_2SiF_6	47,41	-4,00	-43,07	43,26	185,31

Výše uvedené pigmenty vzorce $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ byly aplikovány do organického pojivového systému i v ředěném tónu (obrázek 22, tabulka 20). Z tabulky je zřejmé, že vlivem zvyšující se teploty kalcinace dochází k růstu zeleného odstínu. To potvrzuje jejich souřadnice (-a*), která nabývá zápornější hodnoty. Z pohledu souřadnice (-b*) jsou vzorky syntetizované při teplotě 1300 °C více modré. Nejvíce modré složky obsahuje vzorek $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ syntetizovaný za přítomnosti mineralizátoru $AlF_3 \cdot 3H_2O$ při teplotě kalcinace 1300 °C. Naopak nejméně modrý je pigment připravený v přítomnosti mineralizátoru Na_2SiF_6 . Z teplotní řady 1100 °C je nejmodřejší vzorek vyrobený za pomoci $AlF_3 \cdot 3H_2O$ a nejméně modrý je ten, který byl připraven s mineralizátorem H_3BO_3 .

Z hlediska jasové souřadnice L^* dochází vlivem vyšší kalcinační teploty k mírnému poklesu světlosti hodnocených pigmentů, což potvrzují jejich nepatrně nižší hodnoty jasu. Ze sytosti barvy S lze pozorovat, že její hodnoty mírně stoupají u pigmentů připravených z reakčních směsí obsahujících H_3BO_3 , Na_2SO_4 , KCl či $AlF_3 \cdot 3H_2O$ se zvyšující teplotou kalcinace. Mineralizátory Na_3AlF_6 nebo Na_2SiF_6 způsobují vlivem vyšší vypalovací teploty nepatrný pokles sytosti barvy. Barevný tón všech vzorků v cylindrických souřadnicích nabývá hodnot v intervalu 217,60 – 231,52 °, z čehož vyplývá, že pigmenty jsou modře zbarveny.

Optimální teplota kalcinace pro přípravu pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ syntetizovaného za pomoci různých mineralizátorů je teplota 1300 °C. Při této teplotě došlo u pigmentů k růstu modrého odstínu. Vhodným mineralizátorem pro přípravu modrého pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ je Na_2SiF_6 .

Z hlediska získaných výsledků o barevnosti lze doporučit jako nejlepší metodu pro syntézu pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ keramickou metodu s přidavkem mineralizátorů, konkrétně Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6 , $AlF_3 \cdot 3H_2O$ nebo Na_2SO_4 za teploty kalcinace 1300 °C. Jako druhou metodu, která poskytuje dobré barevné vlastnosti spinelu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$, lze uvést keramickou metodu bez mineralizátoru při teplotě výpalu 1300 °C. Díky ní lze získat srovnatelný odstín modré jako u stejného pigmentu připraveného za pomoci Na_2SO_4 . Nejméně vhodnou metodou k syntéze zmiňovaného pigmentu je metoda suspenzního mísení surovin. Vzorek připravený touto metodou vykazuje nejmenší modré zbarvení ze všech uvedených metod.



Obrázek 22: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a mineralizátorů na barevné souřadnice pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.

Tabulka 20: Vliv vzrůstající teploty kalcinace a mineralizátorů na barevné souřadnice pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ aplikovaných do pojivového systému v ředěném tónu.

T_k [°C]	Mineralizátor	L^*	a^*	b^*	S	H°
1100	H_3BO_3	86,77	-7,99	-6,35	10,21	231,52
	Na_2SO_4	86,68	-7,87	-7,27	10,71	227,27
	KCl	85,62	-9,20	-9,37	13,13	224,48
	$AlF_3 \cdot 3H_2O$	84,87	-8,75	-9,60	12,99	222,35
	Na_3AlF_6	85,09	-8,71	-9,53	12,91	222,43
	Na_2SiF_6	85,30	-8,97	-9,36	12,96	223,78
1300	H_3BO_3	86,06	-8,07	-8,05	11,40	225,07
	Na_2SO_4	84,14	-9,85	-11,83	15,39	219,78
	KCl	84,12	-10,74	-11,78	15,94	222,36
	$AlF_3 \cdot 3H_2O$	83,75	-9,31	-12,09	15,26	217,60
	Na_3AlF_6	85,36	-7,90	-9,11	12,06	220,93
	Na_2SiF_6	85,84	-7,39	-7,68	10,66	223,90


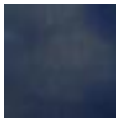
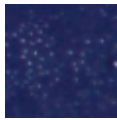


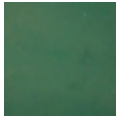



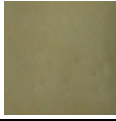
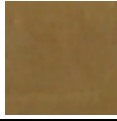

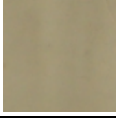
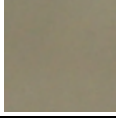
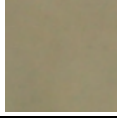
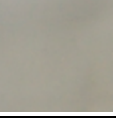
3.4 Barevné vlastnosti sloučenin $Mg_{1,8}M_{0,2}SnO_4$ po aplikaci do keramických glazur

Barevné vlastnosti pigmentů $Mg_{1,8}M_{0,2}SnO_4$ ($M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$ a Zn^{2+}) připravených keramickou metodou s teplotou výpalu 1300 °C po dobu 240 minut byly hodnoceny po aplikaci do vybraných keramických glazur (G07016, G05016 a P07410). Již po výpalu bylo patrné, že pigmenty v množství 5 hm. % vykazovaly ve všech glazurách nízkou kryvost a v některých případech i defekty. U glazury s označením G05016 se objevily bublinkové defekty a u G07016 a P07410 byly pozorovány důlkové defekty a prohlubeniny. U nejméně poruchové glazury s označením G07016 byla zkoušena i vyšší koncentrace pigmentu (10 hm. %). I zde se prokázalo, že vzorky jsou málo kryvé a obsahují defekty. Z důvodu malé kryvosti a dalších nedostatků nebyla objektivně hodnocena barevnost aplikací pomocí spektrofotometru.

Na základě subjektivního hodnocení lze konstatovat, že po aplikaci pigmentů do glazur došlo k výrazné změně barevnosti u pigmentů $Mg_{1,8}Cu_{0,2}SnO_4$ a $Mg_{1,8}Ni_{0,2}SnO_4$. V případě béžového pigmentu s obsahem Cu^{2+} iontů byly po výpalu získány zelenomodré odstíny keramických povrchů. U pigmentu s Ni^{2+} ionty došlo k odstínové změně ze světle zelené na světle hnědou. Z toho lze usuzovat, že pigmenty reagovaly s nějakou komponentou keramických glazur.

Ze získaných výsledků tabulka 21 lze usuzovat, že pigmenty nejsou vhodné k aplikaci do keramických glazur typu G07016, G05016 a P07410.

Tabulka 21: Aplikace pigmentů $Mg_{1,8}M_{0,2}SnO_4$ do vybraných keramických glazur.

Typ glazury	G07016	G05016		P07410
Obsah pigmentu	5 hm. %	10 hm. %	5 hm %	5 hm %
$Mg_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$				
$Mg_{1,8}Cu_{0,2}SnO_4$				
$Mg_{1,8}Ni_{0,2}SnO_4$				
$Mg_{1,8}Zn_{0,2}SnO_4$				

3.5 Granulometrické složení pigmentů $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ v závislosti na metodě syntézy

3.5.1 Vliv teploty výpalu a substituentů na velikost částic pigmentů připravených keramickou metodou

V tabulce 22 jsou zaznamenány hodnoty velikosti částic nemletých pigmentů a 15 minut mletých spinelových pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$, kde $M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$ nebo Zn^{2+} a $x \leq 0,5$ kalcinovaných při teplotě 1200 °C. Z tabulky je zřejmé, že střední hodnoty velikosti částic $d_{0,5}$ všech nemletých pigmentů se nacházejí v intervalu 2,36 – 11,61 μm . Největší částice mají pigmenty $Mg_{2-x}Cu_xSnO_4$, jejichž $d_{0,5}$ se nalézají v rozmezí 3,22 – 11,61 μm a 90 % těchto částic má velikost nižší než 344,94 μm . Jelikož získané hodnoty byly vysoké, bylo potřebné upravit granulometrické složení jednotlivých pigmentů. Optimalizace distribuce velikosti částí byla provedena mletím v planetovém mlýně po dobu 15 minut. Po mletí byly dosaženy střední hodnoty velikosti částic $d_{0,5}$ v intervalu 1,40 až 3,42 μm a 90 % částic vykazuje nižší velikost než 8,53 μm .

Tabulka 22: Distribuce velikosti částic spinelových pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$, připravených keramickou metodou s teplotou kalcinace 1200 °C.

$Mg_{2-x}M_xSnO_4$	M^{2+}	Nemleté			15 minut mleté		
		$d_{0,1}$ [μm]	$d_{0,5}$ [μm]	$d_{0,9}$ [μm]	$d_{0,1}$ [μm]	$d_{0,5}$ [μm]	$d_{0,9}$ [μm]
x = 0,1	Co	0,82	2,36	8,72	0,80	1,91	4,59
x = 0,2		0,82	2,36	20,03	0,66	1,40	3,17
x = 0,3		1,14	3,88	18,31	0,75	2,03	5,09
x = 0,4		1,11	4,24	17,65	0,78	2,01	5,25
x = 0,5		1,16	4,56	19,04	0,83	2,07	4,97
x = 0,1	Cu	1,06	3,22	13,66	0,91	2,36	5,25
x = 0,2		1,88	11,61	344,94	0,83	2,49	6,77
x = 0,3		2,02	7,99	57,89	0,76	2,68	6,99
x = 0,4		1,56	7,26	40,40	1,00	3,42	8,53
x = 0,5		2,89	11,02	67,70	0,92	2,86	6,64
x = 0,1	Ni	0,88	2,72	11,33	0,94	2,47	5,48
x = 0,2		1,05	3,37	11,65	0,76	1,76	3,92
x = 0,3		0,94	3,16	16,87	0,75	1,90	4,47
x = 0,4		1,03	3,91	14,57	0,84	2,16	5,51
x = 0,5		1,33	6,23	20,78	0,76	1,88	4,60
x = 0,1	Zn	0,86	2,55	9,25	0,88	2,28	5,13
x = 0,2		0,93	3,33	15,40	0,72	1,70	4,14
x = 0,3		1,02	3,56	16,00	0,73	1,79	4,61
x = 0,4		1,08	4,60	19,15	0,88	2,24	5,53
x = 0,5		1,16	4,92	21,03	0,76	1,93	5,13

V tabulce 23 jsou uvedeny hodnoty velikosti částic nemletých i 15 minut mletých pigmentů stejného typu a složení jako v předešlém případě, vypálených při teplotě 1300 °C. Jejich střední hodnoty velikosti částic $d_{0,5}$ se nalézají v rozmezí 3,52 – 43,75 μm , a to značí, že u spinelů vlivem vyšší kalcinační teploty dochází k zvětšení částic. Největší zrna vykazují opět pigmenty $Mg_{2-x}Cu_xSnO_4$, u kterých je interval $d_{0,5}$ 8,01 – 43,75 μm . Jelikož tyto vzorky nabývaly vysokých hodnot velikosti částic, byly opět podrobeny granulometrické úpravě

v planetovém mlýně. Po ní byly získány střední hodnoty velikosti částic $d_{0,5}$ v rozmezí 2,20 – 4,14 μm a 90 % částic má nižší velikost než 10,29 μm .

Tabulka 23: Distribuce velikosti částic spinelových pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$ připravených keramickou metodou s teplotou kalcinace 1300 °C.

$\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$	M^{2+}	Nemleté			15 minut mleté		
		$d_{0,1}$ [μm]	$d_{0,5}$ [μm]	$d_{0,9}$ [μm]	$d_{0,1}$ [μm]	$d_{0,5}$ [μm]	$d_{0,9}$ [μm]
x = 0,1	Co	1,20	3,68	11,43	0,89	2,31	5,21
x = 0,2		1,51	6,62	35,32	0,88	2,20	4,81
x = 0,3		2,01	7,01	26,69	0,79	2,43	6,03
x = 0,4		1,71	5,23	23,79	0,99	2,84	6,71
x = 0,5		2,00	6,44	34,96	1,05	2,83	6,38
x = 0,1	Cu	2,40	8,12	73,24	1,09	3,29	7,44
x = 0,2		4,98	43,75	515,22	1,00	3,61	9,24
x = 0,3		2,23	8,01	26,11	0,90	3,24	7,95
x = 0,4		2,56	12,06	67,58	1,01	4,14	10,29
x = 0,5		2,65	11,45	51,35	1,00	4,04	10,10
x = 0,1	Ni	1,19	3,52	11,01	0,89	2,40	5,61
x = 0,2		1,78	6,74	33,78	0,82	2,35	5,56
x = 0,3		1,92	6,47	33,75	0,83	2,45	5,76
x = 0,4		1,78	5,83	24,11	0,94	2,74	6,50
x = 0,5		1,70	5,62	25,19	0,94	2,85	6,80
x = 0,1	Zn	1,38	4,73	13,29	0,86	2,33	5,45
x = 0,2		1,79	6,66	29,95	0,77	2,29	5,76
x = 0,3		1,78	6,59	29,53	0,83	2,40	5,66
x = 0,4		1,74	6,12	42,04	0,99	3,02	7,32
x = 0,5		1,56	5,65	36,28	1,01	3,09	7,80

3.5.2 Vliv teploty výpalu a substituentů na velikost částic pigmentů připravených metodou suspenzního mísení surovin

V tabulce 24 jsou zapsány hodnoty velikosti částic pigmentů spinelového typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$, kde $M = Co^{2+}$ nebo Ni^{2+} a $x \leq 0,5$, syntetizovaných metodou suspenzního mísení surovin s následující dvoustupňovou kalcinací. Konečné teploty zpracování byly 1100 nebo 1200 °C. Z tabulky vyplývá, že střední hodnoty velikosti částic $d_{0,5}$ vzorků vypálených při teplotě 1100 °C nabývají hodnot 1,06 – 1,51 μm a 90 % částic je menších než 6,38 μm . Pigmenty, vypálené při teplotě 1200 °C mají střední velikost částic $d_{0,5}$ v intervalu 1,39 – 2,11 μm a 90 % částic vzorků vykazuje velikost pod 10,58 μm . V tabulce 24 lze pozorovat trend zvětšujících se částic vlivem vyšší kalcinační teploty. Dále lze na základě získaných výsledků konstatovat, že substituent ani rozsah substituce nemají vliv na granulometrické složení pigmentů.

Tabulka 24: Distribuce velikosti částic spinelových pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin.

T_k [°C]		1100			1200		
$Mg_{2-x}M_xSnO_4$	M^{2+}	$d_{0,1}$ [μm]	$d_{0,5}$ [μm]	$d_{0,9}$ [μm]	$d_{0,1}$ [μm]	$d_{0,5}$ [μm]	$d_{0,9}$ [μm]
x = 0,1	Co	0,52	1,39	4,67	0,62	1,76	7,06
x = 0,2		0,56	1,51	4,74	0,65	1,88	5,92
x = 0,3		0,57	1,43	5,02	0,64	1,83	7,17
x = 0,4		0,58	1,50	4,88	0,74	2,04	7,60
x = 0,5		0,61	1,43	4,07	0,77	2,11	7,12
x = 0,1	Ni	0,57	1,45	5,91	0,62	1,79	8,65
x = 0,2		0,56	1,41	6,38	0,58	1,66	9,61
x = 0,3		0,49	1,32	9,11	0,59	1,74	10,58
x = 0,4		0,43	1,06	6,10	0,55	1,39	5,82
x = 0,5		0,49	1,13	4,15	0,59	1,45	7,32

3.5.3 Vliv teploty výpalu a mineralizátorů na velikost částic pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$

V tabulce 25 jsou zaznamenány hodnoty velikosti částic pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$, které byly syntetizovány za přítomnosti mineralizátoru v reakční směsi a následně byly podrobeny kalcinaci při teplotě 1100 nebo 1300 °C. Z tabulky je zřejmé, že vzorky připravené při teplotě 1100 °C mají nižší hodnoty střední velikosti částic $d_{0,5}$ než při vyšší teplotě výpalu. U teplotní řady 1100 °C se nachází střední hodnoty velikosti částic $d_{0,5}$ v intervalu 1,79 – 4,28 μm a u teplotní řady 1300 °C pak v rozmezí 2,70 – 10,83 μm . Při obou teplotách kalcinace bylo zjištěno, že nejširší distribuci velikosti částic způsobuje mineralizátor Na_2SiF_6 . Naopak nejpříznivější granulometrické složení z pohledu úzké distribuce velikosti částic a nízké střeňi hodnoty $d_{0,5}$ způsobuje mineralizátor KCl.

Tabulka 25: Distribuce velikosti částic spinelových pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ připravených keramickou metodou za použití mineralizátorů a s následnou kalcinací na 1100 a 1300 °C.

T_k [°C]	1100			1300		
	$d_{0,1}$ [μm]	$d_{0,5}$ [μm]	$d_{0,9}$ [μm]	$d_{0,1}$ [μm]	$d_{0,5}$ [μm]	$d_{0,9}$ [μm]
H_3BO_3	0,69	1,85	11,76	1,65	7,48	43,67
Na_2SO_4	0,67	1,85	12,22	1,12	3,44	13,09
KCl	0,71	1,79	9,71	1,02	2,70	8,16
$AlF_3 \cdot 3H_2O$	0,75	2,56	23,65	1,27	4,04	25,55
Na_3AlF_6	0,87	2,73	15,77	1,60	5,58	22,25
Na_2SiF_6	1,03	4,28	33,01	2,10	10,83	49,30

3.6 Hodnocení fyzikálně-chemických vlastností vybraných pigmentů s obsahem Co^{2+}

V následujících kapitolách jsou hodnoceny fyzikálně-chemické vlastnosti některých vybraných spinelových sloučenin typu $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$. Konkrétně se jedná o pigment $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$, který byl připravený keramickou metodou za použití mineralizátoru $AlF_3 \cdot 3H_2O$ a teplotou kalcinace 1300 °C. Pigment byl blíže charakterizován z pohledu měrné hmotnosti, tepelné kapacity, efuzivity, tepelné vodivosti, chemické odolnosti vůči působení HCl či NaOH a termické stability.

Další podrobněji testované vzorky byly pigmenty $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$, kde $x = 0,1 - 0,5$, připravené opět keramickou metodou bez přítomnosti mineralizátoru ($T_k = 1300\text{ °C}$). U těchto vzorků byl hodnocen vliv rozsahu substituce na hodnoty efuzivity a termickou stabilitu.

3.6.1 Určení měrné hmotnosti pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$

Pomocí AutoPycnometeru 1320 byla 20 krát proměřena měrná hmotnost vzorku $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$. Získané hodnoty jsou zaznamenány v tabulce 26. Z 20-ti změřených výsledků byla následně vypočtena průměrná výsledná hodnota měrné hmotnosti. Její číselná hodnota činí $4,551 \pm 0,032\text{ g/cm}^3$. Zjištěná hodnota byla použita ke zjištění tepelné vodivosti daného vzorku.

Tabulka 26: Hodnoty měrné hmotnosti pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$.

Číslo měření	ρ [g/cm ³]	Číslo měření	ρ [g/cm ³]
1	4,699	11	4,599
2	4,637	12	4,590
3	4,636	13	4,578
4	4,521	14	4,562
5	4,637	15	4,582
6	4,553	16	4,321
7	4,590	17	4,586
8	4,607	18	4,406
9	4,540	19	4,555
10	4,497	20	4,320
Průměr		4,551 ± 0,032	

3.6.2 Stanovení tepelné kapacity vzorku $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$

Z naměřených dat prázdného hliníkového kelímku, safiru jako standardu a vzorku pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ byly kalorimetrem určeny vždy dva tepelné toky při teplotě 25 °C (tabulka 27). Ze zjištěných hodnot a ze známé tepelné kapacity safiru při 25 °C (775,0 J/(kg·K)), jeho hmotnosti (27,78 mg) a z hmotnosti samotného vzorku (15,13 mg) byly posléze vypočteny pomocí vzorce 4 hodnoty tepelné kapacity měřeného vzorku při teplotě

25 °C. Ty byly zprůměrovány, čímž byla stanovena výsledná hodnota tepelné kapacity spinelu $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$, která je $568,6 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. Obdržená hodnota tepelné kapacity pigmentu byla použita pro zjištění tepelné vodivosti stejného vzorku.

Tabulka 27: Hodnoty použité pro získání tepelné kapacity vzorku $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$.

Φ_{bas} [mW]	Φ_{saf} [mW]	Φ_{vz} [mW]	c_{pvz} [J/kg·K]
19,6838	21,4146	20,3753	568,5
19,6759	21,4073	20,3677	568,6
Průměr			568,6

3.6.3 Výsledky efuzivity a tepelné vodivosti pigmentů

3.6.3.1 Vliv zvyšující se koncentrace Co^{2+} iontů na hodnoty efuzivity

U spinelových pigmentů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ byl sledován vliv rostoucí koncentrace Co^{2+} iontů na hodnoty efuzivity. Efuzivita udává jaké množství tepla je předáno za daný čas na jednotku plochy a jednotkový teplotní spád. Naměřené hodnoty a jejich průměry jsou uvedeny v tabulce 28. Z tabulky je patrné, že efuzivita roste s rostoucím obsahem Co^{2+} iontů vnesených do spinelové mřížky $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$. Vzorkem, který neodpovídá tomuto trendu je pigment $\text{Mg}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{SnO}_4$, který i po opakovaném měření dosahuje nižších hodnot efuzivity než ostatní vzorky. Jeho průměrná hodnota efuzivity činí $198,99 \text{ W}\cdot\sqrt{\text{s}}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ a je srovnatelná s hodnotou efuzivity vzorku $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$. Ostatní spinely vykazují průměrnou hodnotu efuzivity v rozmezí $214,56 - 220,31 \text{ W}\cdot\sqrt{\text{s}}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$.

Tabulka 28: Naměřené hodnoty efuzivit pro spinelové pigmenty $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$, kde $x = 0,1 - 0,5$.

$Mg_{2-x}Co_xSnO_4$	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,3$	$x = 0,4$	$x = 0,5$
Efuzivita [$W \cdot \sqrt{s} / (m^2 \cdot K)$]	196,84	215,16	215,49	198,01	219,74
	198,16	214,73	216,35	198,99	220,39
	198,44	214,25	215,41	198,96	219,12
	197,73	213,89	216,43	199,83	219,07
	197,64	214,79	215,80	199,99	219,56
	198,37	214,16	215,48	198,07	220,85
	197,57	215,82	216,97	199,38	220,70
	198,77	214,24	215,46	200,27	221,06
	198,55	214,17	215,78	198,12	221,54
	198,61	214,35	217,03	198,31	221,08
Průměr	198,07	214,56	216,02	198,99	220,31

3.6.3.2 Porovnání efuzivit a tepelné vodivosti pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ a TiO_2

V tabulce 29 jsou zaznamenány zjištěné fyzikální vlastnosti pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ a komerčního pigmentu TiO_2 (Pretiox). Hodnoty efuzivity a tepelné vodivosti jsou průměrnými hodnotami z 10-ti měření.

Hodnota efuzivity pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ je $362,69 \text{ W} \cdot \sqrt{s} / (m^2 \cdot K)$ a po automatickém přepočtu pomocí softwaru přístroje TCi byla obdržena i tepelná vodivost, jejíž hodnota činí $0,120 \text{ W} / (m \cdot K)$. U TiO_2 byla měřením získána efuzivita s číselnou hodnotou $140,12 \text{ W} \cdot \sqrt{s} / (m^2 \cdot K)$. Z ní byla přepočtem určena tepelná vodivost, která nabývá hodnoty $0,060 \text{ W} / (m \cdot K)$ a je o polovinu nižší než u připraveného pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$. Z výsledků lze usuzovat, že $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ je lepším vodičem tepla než TiO_2 .

Tabulka 29: Charakteristické veličiny a naměřené hodnoty efuzivit a tepelných vodivostí pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ a TiO_2 .

Veličina	$Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$	TiO_2
Měrná hmotnost [kg/m^3]	4551	4161
Tepelná kapacita [$J/(kg \cdot K)$]	568,6	642,0
Efuzivita [$W \cdot \sqrt{s}/(m^2 \cdot K)$]	362,69	140,12
Tepelná vodivost [$W/(m \cdot K)$]	0,120	0,060

3.6.4 Hodnocení spotřeby lněného oleje a kritické objemové koncentrace pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$

U pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ byla stanovena hodnota olejového čísla. Ta byla získána pomocí metody miska-tlouček. V tabulce 30 jsou uvedeny hodnoty objemů lněného oleje spotřebovaného při analýze a následně i jednotlivé spotřeby lněného oleje, které byly zprůměrovány. Ze získaného čísla byla posléze vypočtena podle vztahu 6 kritická objemová koncentrace pigmentu (KOKP). Její hodnota činí 65,78 %, což znamená, že pigment je poměrně dobře dispergovatelný.

Tabulka 30: Hodnoty navážek pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$, spotřebovaného objemu a spotřeby lněného oleje.

$m_{pig.} [g]$	$V_{oleje} [cm^3]$	$a [g/100 g \text{ pigmentu}]$
2,02	0,20	9,21
2,06	0,25	11,29
2,04	0,25	11,40
Průměr		10,63

3.6.5 Hodnocení chemické odolnosti pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$

Pigment $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ byl podroben zkoušce chemické odolnosti v roztocích HCl a NaOH. Koncentrace HCl i NaOH byly 0,1 a 0,2 mol/l.

Stupně chemické odolnosti pigmentu vyjádřené též procentuálními hmotnostními úbytky, které byly způsobeny působením roztoků HCl a NaOH na pigment a jejich průměrné hodnoty jsou zobrazeny v tabulce 31. Z ní vyplývá, že vzorek $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ v prostředí HCl o koncentraci 0,1 mol/l vykazuje stupeň chemické odolnosti 97,74 %, zatímco u NaOH se

stejnou koncentrací nabývá hodnoty 99,31 %. Zvýšením koncentrace HCl na 0,2 mol/l byla zjištěna nižší odolnost pigmentu vůči této kyselině. Byl zjištěn stupeň odolnosti 96,25 %. I v případě NaOH ($c_{\text{NaOH}} = 0,2 \text{ mol/l}$) byla získána nižší hodnota stupně odolnosti pigmentu vůči koncentrovanějšímu roztoku ($\alpha_{\text{NaOH}} = 97,66 \%$). Z tabulky 31 lze dále vyčíst, že pigment $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ je chemicky odolnější v prostředí NaOH než v HCl, což bylo potvrzeno při obou koncentracích použitých činidel.

Tabulka 31: Hodnoty stupňů chemické odolnosti, procentuálních hmotnostních úbytků a jejich aritmetické průměry pro pigment $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ v prostředí HCl a NaOH.

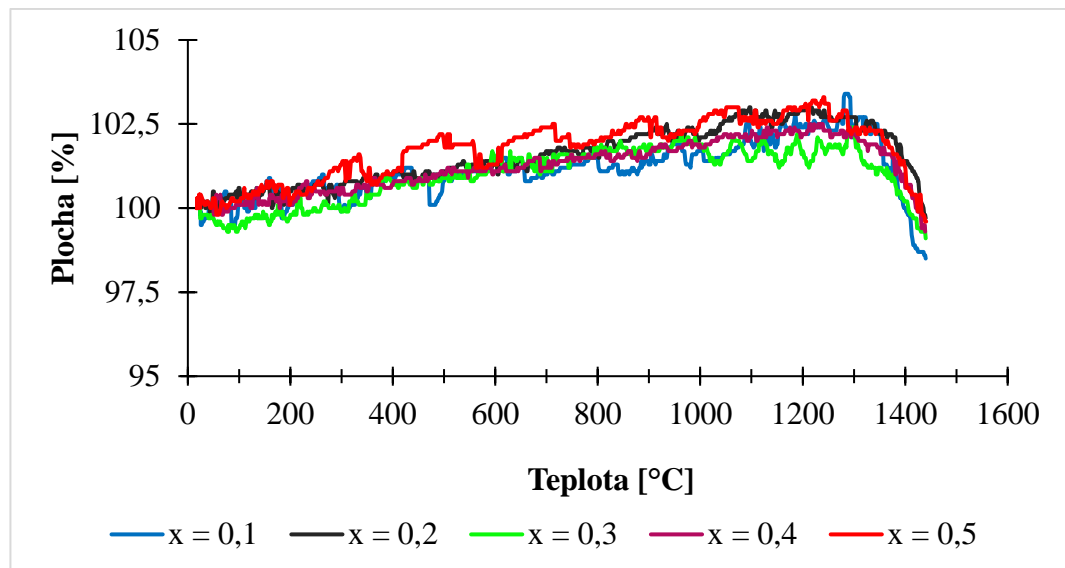
Číslo vzorku	HCl, NaOH [mol/l]	α_{HCl} [%]	$100-\alpha_{\text{HCl}}$ [%]	α_{NaOH} [%]	$100-\alpha_{\text{NaOH}}$ [%]
1	0,1	97,63	2,37	98,13	1,87
2		97,89	2,11	99,82	0,18
3		97,69	2,31	99,98	0,02
Průměr		97,74	2,26	99,31	0,39
1	0,2	96,17	3,83	97,81	2,19
2		96,05	3,95	97,78	2,22
3		96,52	3,48	97,38	2,62
Průměr		96,25	3,75	97,66	2,34

3.6.6 Hodnocení termické stability připravených pigmentů

U spinelových sloučenin s obecným vzorcem $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ byla testována jejich termická stabilita pomocí žárového mikroskopu. Výsledky teplot smršťování jsou shrnuty v tabulce 32. Z ní je patrné, že vzorky jsou termicky stabilní v rozmezí teplot od 1340 °C do 1360 °C a největší stabilitu vykazují pigmenty s $x = 0,3$ a $0,5$. Na základě předložených údajů však nelze definovat žádný trend popisující vliv rostoucího obsahu iontů Co^{2+} ve spinelové mřížce a termickou stabilitou pigmentů. Žárově mikroskopické křivky sledovaných vzorků pigmentů jsou uvedeny na obrázku 23.

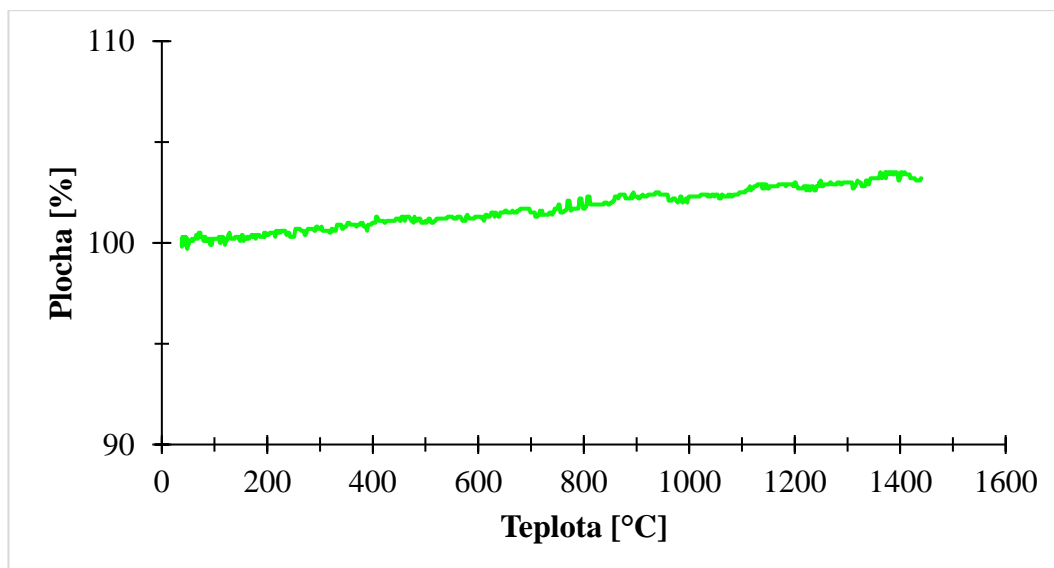
Tabulka 32: Teploty smršťování pro pigmenty vzorce $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$, kde $x \leq 0,5$.

$Mg_{2-x}Co_xSnO_4$	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,3$	$x = 0,4$	$x = 0,5$
Teplota smršťení [°C]	1360	1350	1340	1360	1340



Obrázek 23: Vliv zvyšující se koncentrace Co^{2+} iontů na termickou stabilitu pigmentů s obecným vzorcem $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$ připravených keramickou metodou při teplotě 1300 °C.

Tato analýza byla provedena i u pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$, který byl připraven keramickou metodou s přidavkem mineralizátoru $AlF_3 \cdot 3H_2O$ při teplotě 1300 °C. Z obrázku 24 zobrazujícího žárovou mikroskopickou křivku vzorku je patrné, že nedošlo k jeho smršťování. Pigment se vlivem zvyšující teploty až do 1500 °C rozpínal.



Obrázek 24: Žárově mikroskopická křivka spinelového pigmentu $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ připraveného keramickou metodou s přidavkem mineralizátoru.

Na základě získaných dat o termické stabilitě jednotlivých spinelů s obecným vzorcem $Mg_{2-x}Co_xSnO_4$, kde $x \leq 0,5$, se dá usuzovat, že pigmenty připravené keramickou metodou při teplotě 1300 °C jsou vhodné k aplikaci do keramických glazur nebo do nátěrů, které musí odolat vysokým teplotám.

Naopak vzorek $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$, u kterého dochází vlivem zvyšující se teploty k rozpínání, by mohl poškozovat keramické povrchy, a tak není vhodný k vybarvování celistvých keramických ploch. Pigment je vhodný k vybarvování nátěrových hmot.

4 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo ověřit možnost přípravy barevných spinelových sloučenin odvozených od základní struktury Mg_2SnO_4 , která byla dopována ionty Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} a Zn^{2+} na pozicích Mg^{2+} iontů. Vznikly tedy pigmenty s obecným vzorcem $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$, kde bylo $x \leq 0,5$.

Všechny zmíněné pigmenty byly připraveny klasickou keramickou metodou s kalcinačními teplotami 1200 a 1300 °C po dobu 240 minut s rychlostí ohřevu pece 5 °C/min. Dvě nejzajímavější odstínové řady s obsahem iontů Co^{2+} a Ni^{2+} byly připraveny pomocí metody suspenzního mísení surovin a reakční směsi byly podrobeny jedno-, dvou- a tří- stupňové kalcinaci. Další použitou metodou byla klasická keramická metoda s přidavkem šesti různých mineralizátorů s teplotami výpalu 1100, 1200 a 1300 °C se stejnými podmínkami jako u klasické keramické metody. Takto byl syntetizován vždy pigment se vzorcem $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$.

Po každé kalcinaci bylo pomocí rentgenové difrakční analýzy určeno fázové složení vzniklých pigmentů. Z obdržných dat byl vyhodnocen vliv syntézy a teploty kalcinace na počet fází přítomných ve vzorcích. Z výsledků analýz bylo zjištěno, že byly získány více fázové systémy, u kterých se vlivem zvyšující teploty kalcinace snižoval počet identifikovaných fází. Při zvyšování rozsahu substituce docházelo u pigmentů s obsahem Cu^{2+} a Ni^{2+} iontů ke vzniku jiných sloučenin a lze tedy usuzovat, že pouze část iontů se zabudovala do mřížky spinelu. U pigmentů $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ připravených s přidavkem H_3BO_3 , Na_3AlF_6 a Na_2SiF_6 byly vlivem zvyšující se teploty výpalu identifikovány fáze obsahující prvky ze zmiňovaných mineralizátorů. Nejzajímavějším pigmentem z hlediska fázového složení je spinel $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ syntetizovaný za pomoci mineralizátoru $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ při všech teplotách výpalu (1100, 1200 a 1300 °C). Uvedený pigment při všech teplotách výpalu obsahuje dvě fáze, jmenovitě spinelovou fázi Mg_2SnO_4 a kasiteritovou fázi SnO_2 .

Nejdůležitější hodnotící vlastností všech spinelových pigmentů byla barevnost. Objektivně byla barevnost měřena spektrofotometricky po aplikaci pigmentů do organického pojivového systému v plném a ředěném tónu s TiO_2 v hmotnostním poměru 1:1. Byl sledován vliv teploty výpalu a koncentrace barvicích iontů vnesených do hostitelské struktury Mg_2SnO_4 na výslednou barvu. Z výsledků bylo zjištěno, že všechny pigmenty obsahující Co^{2+} , Cu^{2+} a Ni^{2+} ionty byly barevné, zatímco pigmenty s Zn^{2+} ionty byly bílé. Z hlediska barevnosti lze shrnout, že nejzajímavější odstínovou řadou byly pigmenty obsahující ionty Co^{2+} , které byly připraveny keramickou metodou při teplotě výpalu 1300 °C. Modřejší odstín

vykazovaly pigmenty s nižší koncentrací Co^{2+} ($x = 0,1$ a $0,2$), což je z ekonomického hlediska výhodné. Lepší modrý odstín vzorku $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ lze podpořit přidavkem mineralizátoru do reakční směsi, konkrétně Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6 , $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nebo Na_2SO_4 a následnou kalcinací při teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Nejméně vhodnou metodou k přípravě spinelů typu $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{SnO}_4$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$ a Ni^{2+} a $x \leq 0,5$) z hlediska barevnosti je suspenzní mísení surovin.

Pigmenty obecného vzorce $\text{Mg}_{1,8}\text{M}_{0,2}\text{SnO}_4$, kde za M byly vneseny ionty Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} a Zn^{2+} , připravené keramickou metodou při teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$ byly aplikovány i do keramických glazur s označeními G07016, G05016 a P07410. Získané keramické povrchy vykazovaly defekty a pigmenty v nich byly málo kryvé. Lze proto konstatovat, že pigmenty nejsou vhodné k aplikaci do uvedených keramických glazur.

Pomocí granulometru MasterSizer 2000/MU byla u všech připravených spinelových sloučenin zkoumána distribuce velikosti částic v závislosti na kalcinační teplotě a koncentraci přítomných barvicích iontů. Vlivem zvyšující se teploty kalcinace dochází u pigmentů k rozšiřování distribuce velikosti částic. Největší částice vykazovaly pigmenty s obsahem Cu^{2+} iontů připravených keramickou metodou při teplotě kalcinace $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Rozsah substituce nemá na velikost částic připravených pigmentů žádný pozorovatelný vliv.

U zajímavých pigmentů obsahující Co^{2+} ionty, konkrétně připravené keramickou metodou a vypálených při teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$, bylo provedeno měření efuzivity. Ta vlivem zvyšujícího se množství vnesených barvicích iontů roste. Výjimku tvoří pigment $\text{Mg}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{SnO}_4$, jehož hodnota efuzivity byla srovnatelná s $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$. U uvedených spinelů byla testována i termická stabilita. Ze získaných dat byla určena jejich stabilita v rozmezí teplot 1340 až $1360\text{ }^\circ\text{C}$. Vzhledem k výsledkům lze tyto pigmenty aplikovat do keramických glazur a do nátěrů odolávajícím vysokým teplotám.

Nejzajímavějším pigmentem z hlediska fázového složení i barevných vlastností je modrý pigment $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$. Doporučenou metodou přípravy pigmentu je reakce v pevné fázi s použitím mineralizátoru $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a následná kalcinace při teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Tento pigment byl blíže charakterizován. Byla stanovena jeho měrná hmotnost, jejíž hodnota je $4,551 \pm 0,032\text{ g/cm}^3$. Dále byla měřena jeho tepelná kapacita ($568,6\text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$) a efuzivita ($362,69\text{ W}\cdot\sqrt{\text{s}}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$), ze kterých byla určena hodnota tepelné vodivosti a to $0,120\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Dalšími zjišťovanými veličinami byla spotřeba lněného oleje ($10,68\text{ cm}^3$) a kritická objemová koncentrace pigmentu (KOKP = $65,78\%$). Na základě hodnoty KOKP lze konstatovat, že je pigment dobře dispergovatelný. Z hlediska chemické odolnosti v kyselině či zásadě je pigment $\text{Mg}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SnO}_4$ odolnější vůči prostředí NaOH, kde dosahuje stupeň chemické odolnosti až $97,66\%$ pro koncentraci NaOH $0,2\text{ mol/l}$. Stupeň chemické odolnosti

vůči působení HCl se stejnou koncentrací je 96,25 %. Z hlediska termické stability je spinel odlišný od pigmentové řady připravené keramickou metodou při 1300 °C. Vlivem zvyšující se teploty dochází u něj k zvětšování objemu (rozpíná se). Tato zjištění ovlivňuje jeho použití k vybarvování keramických glazur, kde by mohl poškozovat celistvé vznikající povrchy. Pigment lze aplikovat do organického pojivového systému, ve kterém dosahuje skvělých výsledků.

Na základě předložených dat lze tvrdit, že za pomoci tří syntézních metod byly připraveny nové spinelové pigmenty. Z hlediska barevnosti byly získány spinely s různou škálou barev, které mohou obohatit svět kolem nás.

5 LITERATURA

- [1] BUXBAUM G. Industrial inorganic pigments. 3., completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. ISBN 35-273-0363-4.
- [2] ŠULCOVÁ P. Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-057-6.
- [3] LHOTKA M. Úvod do anorganické technologie. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-841-2.
- [4] ŠOLC Z., TROJAN M. Speciální anorganické pigmenty I: podklady pro přednášky, semináře a laboratorní cvičení z předmětů: Teoretické základy výroby pigmentů a práškových materiálů a Technologie výroby pigmentů a práškových materiálů. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1987.
- [5] DOHNALOVÁ Ž., GORODYLOVA N., ŠULCOVÁ P., VLČEK M. Synthesis and characterization of terbium-doped SrSnO_3 pigments. *Ceramics International*. 2014, 40(8), 12637-12645. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.04.110. ISSN 02728842.
- [6] GARGORI C., CERRO S., GALINDO R., GARCÍA A., LLUSAR M., BADENES J., MONRÓS G. New vanadium doped calcium titanate ceramic pigment. *Ceramics International*. 2011, 37(8), 3665-3670. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.06.027. ISSN 02728842.
- [7] MARTINÁKOVÁ B. Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi – Ln – Ce. Pardubice, 2018. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [8] PAILHÉ N., GAUDON M., DEMOURGUES A. $(\text{Ca}^{2+}, \text{V}^{5+})$ co-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ yellow pigment. *Materials Research Bulletin*. 2009, 44(8), 1771-1777. DOI: 10.1016/j.materresbull.2009.03.009. ISSN 00255408.
- [9] ČIČMANEC P., HÁJEK M., DROBNÁ H., FROLICH K. Fyzikální chemie pro bakalářské studium. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016. ISBN 978-80-7560-006-6.
- [10] KE S., WANG Y., PAN Z. Synthesis of $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ceramic pigment with LiCl as a mineralizer and its color property. *Dyes and Pigments*. 2014, 108, 98-105. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.04.031. ISSN 01437208.
- [11] GARGORI C., CERRO S., FAS N., LLUSAR M., MONRÓS G. Red-brown ceramic pigments based on chromium doped ferrian armalcolite, effect of mineralizers. *Ceramics International*. 2017, 43(7), 5490-5497. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.01.065. ISSN 02728842.

- [12] BOLDYREV V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Solid State Ionics*. 1993, 63-65, 537-543. DOI: 10.1016/0167-2738(93)90157-X. ISSN 01672738.
- [13] CANNIO M., BONDIOLI F. Mechanical activation of raw materials in the synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ inclusion pigment. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, 32(3), 643-647. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.008. ISSN 09552219.
- [14] ZHANG S., PAN Z., WANG Y. Synthesis and characterization of (Ni, Sb)-co-doped rutile ceramic pigment via mechanical activation-assisted solid-state reaction. *Particuology*. 2018, 41, 20-29. DOI: 10.1016/j.partic.2017.12.016. ISSN 16742001.
- [15] KIKERLOVÁ S. Multimodální T_2 kontrastní látky na bázi fluorescenčně značených magnetických jader spinelového typu pro zobrazování magnetickou rezonancí. Praha, 2018. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze.
- [16] MARKOVÁ D. Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Mg-Ce. Pardubice, 2017. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [17] TEŠITELOVÁ K. Anorganické pigmenty ve farmacii. Pardubice, 2012. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [18] ALMAJDALAWI S. A. A. Solvotermální syntéza pokročilých kompozitních materiálů. Zlín, 2009. Disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [19] RAO B. G., MUKHERJEE D., REDDY B. M. Novel approaches for preparation of nanoparticles. *Nanostructures for novel therapy* [online]. Elsevier, 2017, 2017, 1-36 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1016/B978-0-323-46142-9.00001-3. ISBN 9780323461429.
- [20] LI Y., YAO S., WEN W., XUE L., YAN Y. Sol-gel combustion synthesis and visible-light-driven photocatalytic property of perovskite LaNiO_3 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, 491(1-2), 560-564. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.10.269. ISSN 09258388.
- [21] EL HADRI M., AHAMDANE H., EL IDRISSE RAGHNI M. A. Sol gel synthesis of forsterite, M-doped forsterite (M=Ni, Co) solid solutions and their use as ceramic pigments. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, 35(2), 765-777. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.024. ISSN 09552219.
- [22] HUÍZAR-FÉLIX A. M., HERNÁNDEZ T., DE LA PARRA S., IBARRA J., KHARISOV B. Sol-gel based Pechini method synthesis and characterization of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite $0.1 \leq x \leq 0.5$. *Powder Technology*. 2012, 229, 290-293. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.06.057. ISSN 00325910.

- [23] DE LA LUZ V., PRADES M., BELTRÁN H., CORDONCILLO E. Environmental-friendly yellow pigment based on Tb and M (M=Ca or Ba) co-doped Y₂O₃. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, 33(15-16), 3359-3368. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.021. ISSN 09552219.
- [24] BAO W., MA F., ZHANG Y., HAO X., DENG Z., ZOU X., GAO W. Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped Co_{0,5}Mg_{0,5}Al₂O₄ inorganic pigments with high near-infrared reflectance. *Powder Technology*. 2016, 292, 7-13. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.01.013. ISSN 00325910.
- [25] CHAMYANI S., SALEHIRAD A., OROUJZADEH N., FATEH D. S. Effect of fuel type on structural and physicochemical properties of solution combustion synthesized CoCr₂O₄ ceramic pigment nanoparticles. *Ceramics International*. 2018, 44(7), 7754-7760. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.205. ISSN 02728842.
- [26] IANOȘ R., MUNTEAN E., PĂCURARIU C., LAZĂU R., BANDAS C., DELINESCU G. Combustion synthesis of a blue Co-doped zinc aluminate near-infrared reflective pigment. *Dyes and Pigments*. 2017, 142, 24-31. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.03.016. ISSN 01437208.
- [27] PAREKH K., UPADHYAY R. V., BELOVA L., RAO K. V. Ternary monodispersed Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ ferrite nanoparticles: preparation and magnetic characterization. *Nanotechnology*. 2006, 17(24), 5970-5975. DOI: 10.1088/0957-4484/17/24/011. ISSN 0957-4484.
- [28] MONFARED A. H., ZAMANIAN A., BEYGZADEH M., SHARIFI I., MOZAFARI M. A rapid and efficient thermal decomposition approach for the synthesis of manganese-zinc/oleylamine core/shell ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, 693, 1090-1095. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.253. ISSN 09258388.
- [29] LEE Y., LEE J., BAE C. J., PARK J. G., NOH H. J., PARK J. H., HYEON T. Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions. *Advanced Functional Materials*. 2005, 15(3), 503-509. DOI: 10.1002/adfm.200400187. ISSN 1616-301X.
- [30] SOBOLEVSKIJ V. I., BOUŠKA V. *Klenoty přírody: drahé kovy, kameny a šperky*. Praha: Lidové nakladatelství, 1990. Planeta (Lidové nakladatelství). ISBN 80-702-2063-5.
- [31] PELLANT Ch. *Horniny a minerály*. Vyd. 3., (V Euromedia Group 1.). V Praze: Knižní klub, 2005. Příroda v kostce. ISBN 80-242-1416-4.























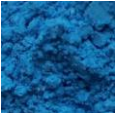
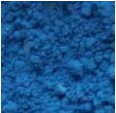













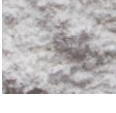
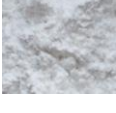
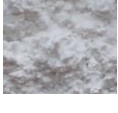
- [32] KORBEL P., NOVÁK M. Kompletní encyklopedie minerálů: přehled více než 600 nerostných druhů a variet. 2. vyd. Čestlice: Rebo, 2004. ISBN 80-723-4339-4.
- [33] HILL R. J., CRAIG J. R., GIBBS G. V. Systematics of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1979, 4(4), 317-339. DOI: 10.1007/BF00307535. ISSN 0342-1791.
- [34] KREISBERG V. A., IVAKIN Y. D., DANCHEVSKAYA M. N. Content and diffusion of water and gases in MgAl_2O_4 spinel crystals synthesized to produce ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019, 39(2-3), 508-513. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.031. ISSN 09552219.
- [35] BOUHEMADOU A., ALLALI D., BOUDIAF K., AL QARNI B., BIN-OMRAN S., KHENATA R., AL-DOURI Y. Electronic, optical, elastic, thermoelectric and thermodynamic properties of the spinel oxides ZnRh_2O_4 and CdRh_2O_4 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, 774, 299-314. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.338. ISSN 09258388.
- [36] KUMAR R., RAYAPROL S., SIRUGURI V., XIAO Y., JI W., PAL D. Magneto-structural correlation in $\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_2\text{O}_4$ cubic spinel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018, 454, 342-348. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.01.072. ISSN 03048853.
- [37] MINDRU I., GINGASU D., MARINESCU G., PATRON L., DIAMANDESCU L., FEDER M., CALDERON-MORENO J. M., STANICA N. Tartarate precursors to $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$ spinel oxides. *Materials Chemistry and Physics*. 2012, 134(1), 478-483. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.03.019. ISSN 02540584.
- [38] DOMINGUES E. M., TSIPIIS E. V., YAREMCHENKO A. A., FIGUEIREDO F. M., WAERENBORGH J. C., KOVALEVSKY A. V., FRADE J. R. Redox stability and electrical conductivity of $\text{Fe}_{2,3}\text{Mg}_{0,7}\text{O}_{4+\delta}$ spinel prepared by mechanochemical activation. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, 33(7), 1307-1315. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.014. ISSN 09552219.
- [39] LEE J. H., DO J. Y., PARK N. K., RYU H. J., SEO M. W., KANG M. Hydrogen production on $\text{Pd}_{0,01}\text{Zn}_{0,29}\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinel catalyst by low temperature ethanol steam reforming reaction. *Journal of the Energy Institute*. 2018. DOI: 10.1016/j.joei.2018.06.010. ISSN 17439671.
- [40] ATCHUTA S. R., SAKTHIVEL S., BARSHILIA H. C. Transition metal based $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{z-x-y}\text{O}_4$ spinel composite solar selective absorber coatings for concentrated

- solar thermal applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019, 189, 226-232. DOI: 10.1016/j.solmat.2018.09.033. ISSN 09270248.
- [41] OBEID M. M., MOGULKOC Y., EDREES S. J., CIFTCI Y. O., SHUKUR M. M., AL-MARZOOQEE M. M. H. Analysis of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of CuAl_2X_4 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) spinel structure. *Materials Research Bulletin*. 2018, 108, 255-265. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.09.013. ISSN 00255408.
- [42] TAMAYO A., RODRÍGUEZ M. A., C. ARROYO C., BELTRAN-HEREDIA J., RUBIO F. Dependence of the synthetic strategy on the thermochemical energy storage capability of $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinels. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018, 38(4), 1583-1591. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.038. ISSN 09552219.
- [43] QIAO X., HUANG Y., SEO H. J. Optical property and visible-light-driven photocatalytic activity of inverse spinel LiNiVO_4 nanoparticles prepared by Pechini method. *Applied Surface Science*. 2014, 321, 488-494. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.10.029. ISSN 01694332.
- [44] RUIZ-LEÓN D., MOMPEAN F., PRADO-GONJAL J., MARCO J. F., GARCÍA-HERNANDEZ M., SCHMIDT R. Structural, magnetic and dielectric properties of the novel magnetic spinel compounds ZnCoSnO_4 and ZnCoTiO_4 . *Journal of the European Ceramic Society*. 2018, 38(15), 4986-4993. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.031. ISSN 09552219.
- [45] KAPLAN S. S., KURAMA S., GUNKAYA G. Spinel nitrides transparent ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, 35(12), 3255-3262. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.033. ISSN 09552219.
- [46] MEBREK A., ALLEG S., BENAYACHE S., BENABDESLEM M. Preparation and characterization of spinel type Zn_2TiO_4 nanocomposite. *Ceramics International*. 2018, 44(9), 10921-10928. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.03.153. ISSN 02728842.
- [47] KHATTAB R. M., SADEK H. E. H., GABER A. A. Synthesis of $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ nanospinel pigments by microwave combustion method. *Ceramics International*. 2017, 43(1), 234-243. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.09.144. ISSN 02728842.
- [48] BUVANESWARI G., ASWATHY V., RAJAKUMARI R. Comparison of color and optical absorbance properties of divalent ion substituted Cu and Zn aluminate spinel oxides synthesized by combustion method towards pigment application. *Dyes and Pigments*. 2015, 123, 413-419. DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.08.024. ISSN 01437208.

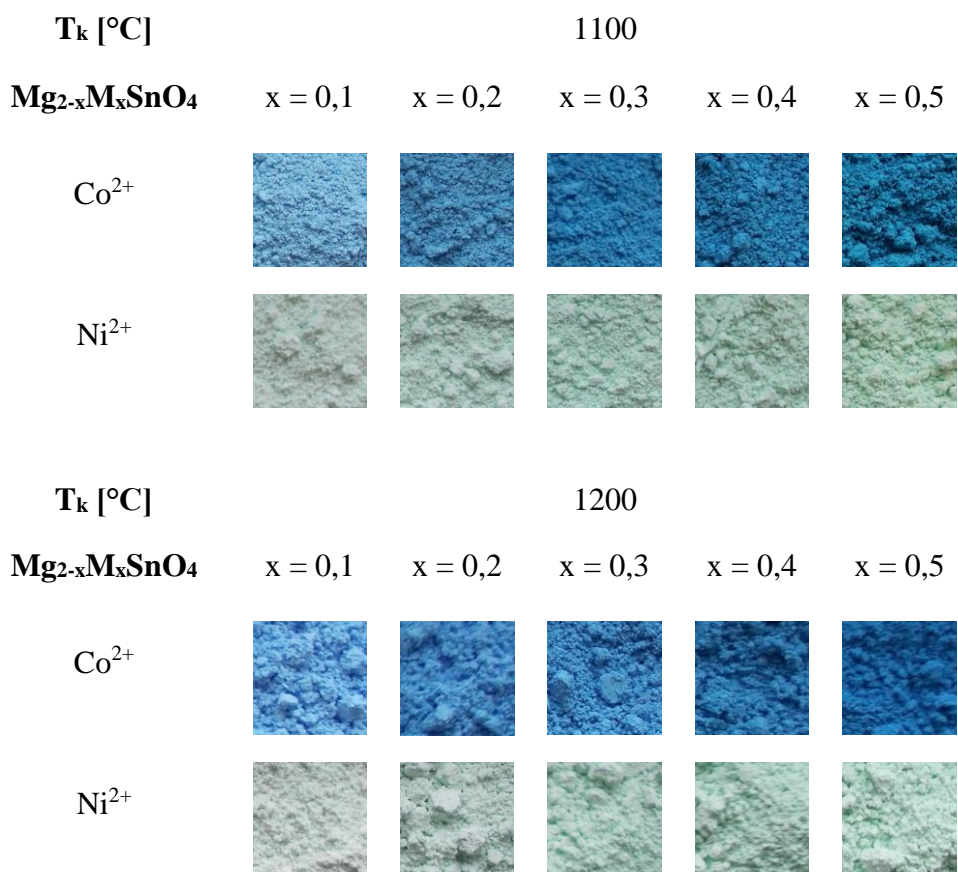
- [49] SADEK H. E. H., KHATTAB R. M., GABER A. A., ZAWRAH M. F. Nano $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ spinel pigments for advanced applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, 125, 353-358. DOI: 10.1016/j.saa.2014.01.115. ISSN 13861425.
- [50] AHMED I. S., DESSOUKI H. A., ALI A. A. Synthesis and characterization of $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ nano ceramic pigments via a combustion route. *Polyhedron*. 2011, 30(4), 584-591. DOI: 10.1016/j.poly.2010.11.034. ISSN 02775387.
- [51] PRIM S. R., GARCÍA A., GALINDO R., CERRO S., LLUSAR M., FOLGUERAS M. V., MONRÓS G. Pink ceramic pigments based on chromium doped $M(Al_{2-x}Cr_x)O_4$, $M = Mg, Zn$, normal spinel. *Ceramics International*. 2013, 39(6), 6981-6989. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.02.035. ISSN 02728842.
- [52] DESOUZA L., ZAMIAN J., DAROCHAFILHO G., et al. Blue pigments based on $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$ spinels synthesized by the polymeric precursor method. *Dyes and Pigments*. 2009, 81(3), 187-192. DOI: 10.1016/j.dyepig.2008.09.017. ISSN 01437208.
- [53] COSTA A. F., PIMENTEL P. M., AQUINO F. M., MELO D. M. A., MELO M. A. F., SANTOS I. M. G. Gelatin synthesis of $CuFe_2O_4$ and $CuFeCrO_4$ ceramic pigments. *Materials Letters*. 2013, 112, 58-61. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.08.044. ISSN 0167577X.
- [54] CANDEIA R. A., SOUZA M. A. F., BERNARDI M. I. B., MAESTRELLI S. C., SANTOS I. M. G., SOUZA A. G., E. LONGO. $MgFe_2O_4$ pigment obtained at low temperature. *Materials Research Bulletin*. 2006, 41(1), 183-190. DOI: 10.1016/j.materresbull.2005.07.019. ISSN 00255408.
- [55] DOHNALOVÁ Ž., ŠULCOVÁ P., TROJAN M. Effect of Er^{3+} substitution on the quality of Mg-Fe spinel pigments. *Dyes and Pigments*. 2009, 80(1), 22-25. DOI: 10.1016/j.dyepig.2008.04.003. ISSN 01437208.
- [56] GRAZENAITE E., JASULAITIENE V., RAMANAUSKAS R., KAREIVA A. Sol-gel synthesis, characterization and application of lanthanide-doped cobalt chromites ($CoCr_{2-x}Ln_xO_4$; $Ln = Tm^{3+}$ and Yb^{3+}). *Journal of the European Ceramic Society*. 2018, 38(9), 3361-3368. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.038. ISSN 09552219.
- [57] YANG G., HAN B., SUN Z., YAN L., WANG X. Preparation and characterization of brown nanometer pigment with spinel structure. *Dyes and Pigments*. 2002, 55(1), 9-16. DOI: 10.1016/S0143-7208(02)00056-6. ISSN 01437208.
- [58] FROTA R. E. G., SPINELLI A., DA SILVA R. S., DA N. R., SOUZA S., JUNKES J. A., DELLA V. P. Synthesis of phosphorescent ceramic pigment $BaAl_{1.7}B_{0.3}O_4$ doped

- with Eu^{2+} and Dy^{3+} . *Ceramics International*. 2015, 41(3), 5005-5009. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.12.067. ISSN 02728842.
- [59] WANG Q., CHANG Q., WANG Y., WANG X., ZHOU J. Ultrafine CoAl_2O_4 ceramic pigment prepared by Pechini-sacrificial agent method. *Materials Letters*. 2016, 173, 64-67. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.03.014. ISSN 0167577X.
- [60] ZHANG A., MU B., LI H., AN X., WANG A. Cobalt blue hybrid pigment doped with magnesium derived from sepiolite. *Applied Clay Science*. 2018, 157, 111-120. DOI: 10.1016/j.clay.2018.02.032. ISSN 01691317.
- [61] ALI A. A., EL FADALY E., AHMED I. S. Near-infrared reflecting blue inorganic nano-pigment based on cobalt aluminate spinel via combustion synthesis method. *Dyes and Pigments*. 2018, 158, 451-462. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.05.058. ISSN 01437208.
- [62] GAUDON M., ROBERTSON L. C., LATASTE E., DUTTINE M., MÉNÉTRIER M., DEMOURGUES A. Cobalt and nickel aluminate spinels: Blue and cyan pigments. *Ceramics International*. 2014, 40(4), 5201-5207. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.10.081. ISSN 02728842.
- [63] ELIZIÁRIO S. A., DE ANDRADE J. M., LIMA S. J. G., et al. Black and green pigments based on chromium–cobalt spinels. *Materials Chemistry and Physics*. 2011, 129(1-2), 619-624. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.05.001. ISSN 02540584.
- [64] FERNÁNDEZ-OSORIO A., JIMÉNEZ-SEGURA M. P., VÁZQUEZ-OLMOS A., SATO-BERRU R. Turquoise blue nanocrystalline pigment based on $\text{Li}_{1,33}\text{Ti}_{1,66}\text{O}_4$: Synthesis and characterization. *Ceramics International*. 2011, 37(5), 1465-1471. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.11.015. ISSN 02728842.
- [65] FERNÁNDEZ-OSORIO A., RIVERA C. E., VÁZQUEZ-OLMOS A., CHÁVEZ J. Luminescent ceramic nano-pigments based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance. *Dyes and Pigments*. 2015, 119, 22-29. DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.03.021. ISSN 01437208.
- [66] Glazura [online]. Dobříň: Glazura, ©2018 [cit. 2019-03-25]. Dostupné z: <https://www.glazura.cz>.

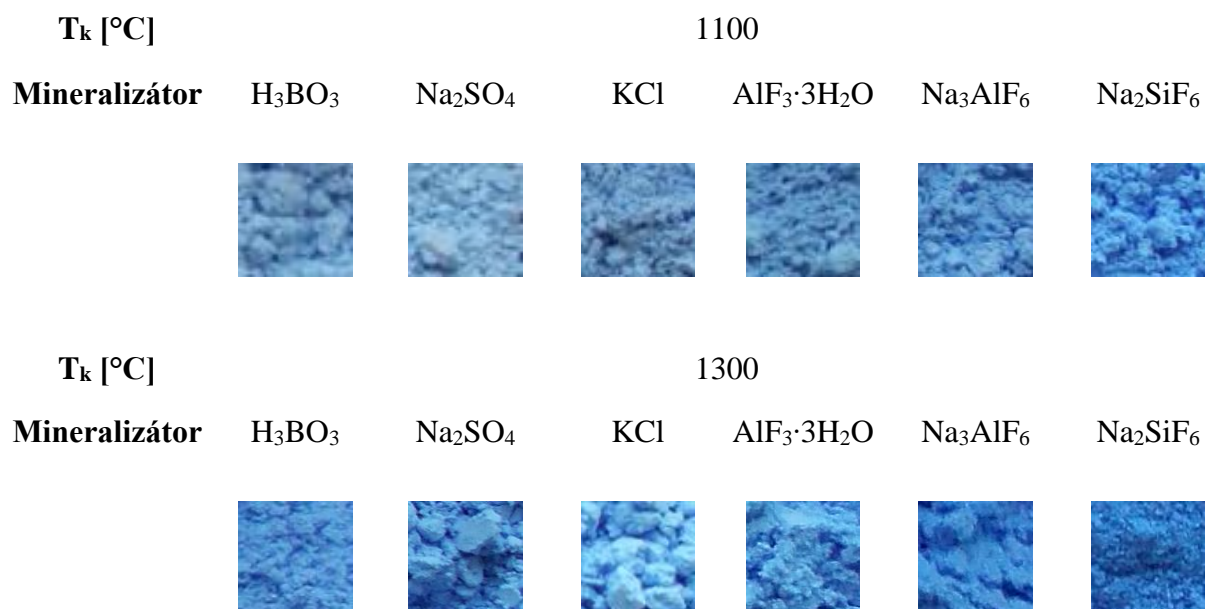
6 PŘÍLOHY

T_k [°C]	1200				
$Mg_{2-x}M_xSnO_4$	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Co^{2+}					
Cu^{2+}					
Ni^{2+}					
Zn^{2+}					
T_k [°C]	1300				
$Mg_{2-x}M_xSnO_4$	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Co^{2+}					
Cu^{2+}					
Ni^{2+}					
Zn^{2+}					






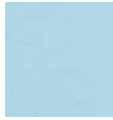








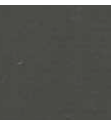
















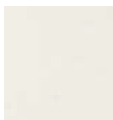

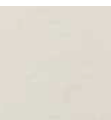

Obrázek 25: Barevné možnosti pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených keramickou metodou.

















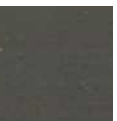
















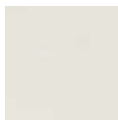
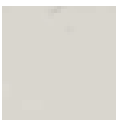


Obrázek 26: Barevné možnosti pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin s následnou dvoustupňovou kalcinací.



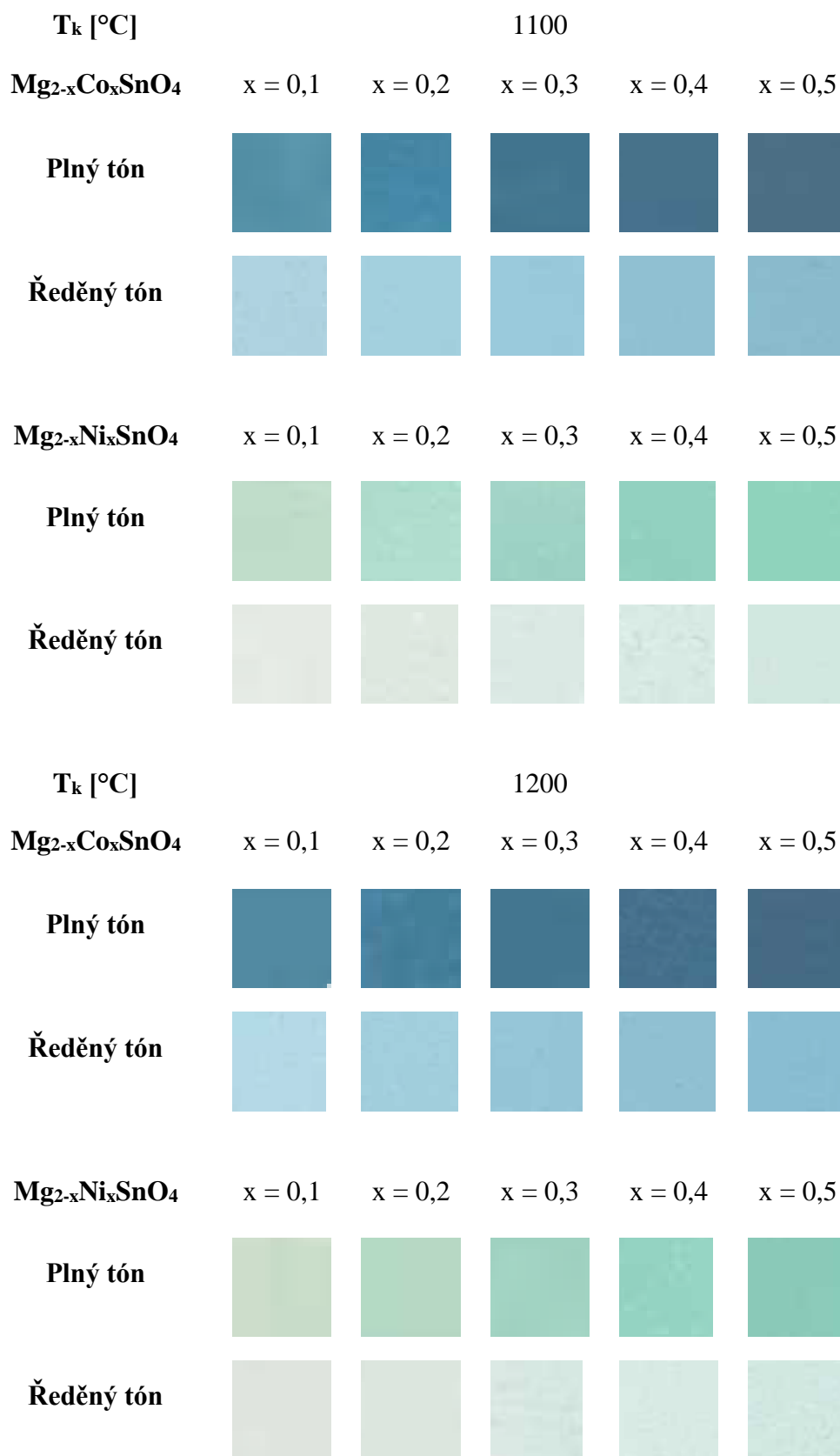
Obrázek 27: Barevné možnosti pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ připravených keramickou metodou s přidavkem mineralizátorů.

T_k [°C]	1200				
$Mg_{2-x}Co_xSnO_4$	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Plný tón					
Ředěný tón					
$Mg_{2-x}Cu_xSnO_4$	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Plný tón					
Ředěný tón					
$Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Plný tón					
Ředěný tón					
$Mg_{2-x}Zn_xSnO_4$	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Plný tón					




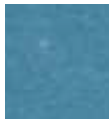




















Obrázek 28: Barevné možnosti pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených keramickou metodou při teplotě kalcinace 1200 °C a aplikovaných do pojivového systému v plném a ředěném tónu s TiO_2 v poměru 1:1.

T_k [°C]	1300				
$Mg_{2-x}Co_xSnO_4$	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Plný tón					
Ředěný tón					
$Mg_{2-x}Cu_xSnO_4$	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Plný tón					
Ředěný tón					
$Mg_{2-x}Ni_xSnO_4$	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Plný tón					
Ředěný tón					
$Mg_{2-x}Zn_xSnO_4$	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Plný tón					

Obrázek 29: Barevné možnosti pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených keramickou metodou při teplotě kalcinace 1300 °C a aplikovaných do pojivového systému v plném a ředěném tónu s TiO_2 v poměru 1:1.



Obrázek 30: Barevné možnosti pigmentů typu $Mg_{2-x}M_xSnO_4$ připravených metodou suspenzního mísení surovin s následnou dvoustupňovou kalcinací a aplikovaných do pojivového systému v plném a ředěném tónu s TiO_2 v poměru 1:1.

T_k [°C]		1100					
Mineralizátor		H_3BO_3	Na_2SO_4	KCl	$AlF_3 \cdot 3H_2O$	Na_3AlF_6	Na_2SiF_6
Plný tón							
Ředěný tón							
T_k [°C]		1300					
Mineralizátor		H_3BO_3	Na_2SO_4	KCl	$AlF_3 \cdot 3H_2O$	Na_3AlF_6	Na_2SiF_6
Plný tón							
Ředěný tón							

Obrázek 31: Barevné možnosti pigmentů $Mg_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$ připravených keramickou metodou s přidavkem mineralizátorů a aplikovaných do pojivového systému v plném a ředěném tónu s TiO_2 v poměru 1:1.