

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Kasiteritové pigmenty

Disertační práce

2020

Ing. Jakub Trojan

Prohlašuji:

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 8. 3. 2020

Ing. Jakub Trojan

Děkuji prof. Ing. Petře Šulcové, Ph.D. a Ing. Janě Luxové, Ph.D. za cenné odborné rady, pomoc, podporu a vedení během mého doktorského studia i při zpracování této práce. Děkuji také své přítelkyni za podporu, trpělivost a pochopení.

Tato práce by nikdy nevznikla bez celoživotní podpory, péče, pomoci a obětavosti mého táty, kterému bych jí rád in memoriam věnoval.

ANOTACE

Tato práce se zabývá přípravou keramických pigmentů na bázi SnO₂. Zkoumá možnosti jejich syntézy za využití vhodných chromoforových složek a různých postupů jejich přípravy. Část výzkumu je zaměřena na fialové SnO₂/Cr pigmenty s cílem posílit zastoupení modré barvy ve výsledném zbarvení zejména keramických glazur. Práškové materiály byly zkoumány nejen z hlediska jejich barevných vlastností, ale rovněž fázového složení rentgenovou difrakční analýzou, byla hodnocena velikost jejich částic a termická stabilita pigmentů. Další část výzkumu zkoumá barevné možnosti systémů Sn/Zn/Ta, zejména možnosti jejich použití jako keramických pigmentů, jejich barevné vlastnosti, granulometrické a fázové složení.

KLÍČOVÁ SLOVA

keramické pigmenty, oxid cínčitý, fialové pigmenty, barevné vlastnosti, distribuce velikosti částic

TITLE

Cassiterite pigments

ANNOTATION

This work deals with the preparation of ceramic pigments on the basis of SnO₂. It examines the possibilities of their synthesis using suitable chromophore agents and various methods of their preparation. Part of the research is focused on violet SnO₂/Cr pigments with the aim of strengthening the blue colour appearance especially in the final colouration of ceramic glazes. Powder materials have been examined not only for their colour properties, but also in terms of phase composition by X-ray diffraction analysis, particle size distribution and thermal stability as well. Another part of the research investigates the colour options of Sn/Zn/Ta systems, especially the possibilities of their use as ceramic pigments, their colour properties and both granulometric and phase composition.

KEYWORDS

ceramic pigments, tin dioxide, violet pigments, colour properties, particle size distribution

OBSAH

ÚVOD	10
1 TEORETICKÁ ČÁST	12
1.1 Pigmenty	12
1.1.1 Definice a rozdělení pigmentů	12
1.1.2 Historie pigmentů.....	12
1.1.3 Současné dělení anorganických pigmentů	13
1.1.4 Základní pigmenty.....	14
1.1.5 Speciální anorganické pigmenty	16
1.1.6 Keramické pigmenty	19
1.1.7 Kasiteritové pigmenty	23
1.1.8 Sloučeniny používané k přípravě studovaných SnO ₂ /Cr pigmentů.....	33
1.1.9 Sloučeniny používané k přípravě pigmentů na bázi SnO ₂ -ZnO-Ta ₂ O ₅	37
1.2 Hodnocení barevnosti.....	39
1.3 Měření distribuce velikosti částic.....	43
1.3.1 Měření distribuce velikosti částic pigmentů pomocí laserové difrakce	43
1.4 Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM)	44
1.5 Žárová mikroskopie.....	46
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	48
2.1 Použité chemikálie a zařízení.....	48
2.1.1 Použité chemikálie na syntézu pigmentu	48
2.1.2 Použitý pigment pro srovnávací měření.....	48
2.1.3 Použité materiály na aplikaci pigmentu	48
2.1.4 Použitá zařízení	49
2.2 Příprava pigmentů typu Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂ klasickou keramickou metodou	49
2.3 Příprava pigmentů typu Sn _{0,99} Cr _{0,005} Ln _{0,005} O ₂ klasickou keramickou metodou	50
2.4 Příprava pigmentů typu Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂ a Sn _{0,99} Cr _{0,005} Pr _{0,005} O ₂ s využitím mechanické aktivace	50
2.5 Příprava pigmentů typu Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂ a Sn _{0,99} Cr _{0,005} Pr _{0,005} O ₂ s využitím suspenzního mísení surovin (SMS).....	51
2.6 Příprava pigmentů typu Sn _{1-(x+2y)} Zn _x Ta _{2y} O ₂ klasickou keramickou metodou	52
2.7 Kalcinace reakční směsi a zpracování kalcinátu	53
2.8 Aplikace pigmentů do pojiv	53
2.8.1 Aplikace pigmentů do organického pojivového systému.....	53
2.8.2 Aplikace pigmentů do keramické glazury.....	54

2.9	Měření barevných vlastností aplikovaných pigmentů.....	54
2.10	Měření velikosti částic pigmentů	55
2.11	Rentgenová difrakční analýza připravených pigmentů	56
2.12	Termická analýza	56
2.13	Řádkovací elektronová mikroskopie.....	57
2.14	Žárová mikroskopie vybraných vzorků pigmentů.....	57
3	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	59
3.1	Hodnocení pigmentů typu $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených klasickou keramickou metodou, mechanickou aktivací a SMS metodou	60
3.1.1	Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ po jejich aplikaci v organickém pojivovém systému a v keramické glazuře.....	60
3.1.2	Velikost částic pigmentů $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených klasickou keramickou metodou, mechanickou aktivací a SMS metodou	62
3.2	Hodnocení pigmentů typu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ln}_{0,005}\text{O}_2$ připravených klasickou keramickou metodou.....	64
3.2.1	Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ln}_{0,005}\text{O}_2$ po jejich aplikaci v organickém pojivovém systému.....	64
3.2.2	Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ln}_{0,005}\text{O}_2$ po jejich aplikaci v keramické glazuře	66
3.2.3	Velikost částic pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ln}_{0,005}\text{O}_2$ připravených klasickou keramickou metodou.....	68
3.3	Hodnocení pigmentů typu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených různými metodami	69
3.3.1	Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených různými metodami po jejich aplikaci v organickém pojivovém systému	70
3.3.2	Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených různými metodami po jejich aplikaci v keramické glazuře	72
3.3.3	Velikost částic a morfologie pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených různými metodami.....	74
3.3.4	Fázové složení pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených různými metodami	77
3.3.5	Posouzení termické stability $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů připravených různými metodami pomocí žárové mikroskopie	80
3.3.6	Termická analýza reakční směsi získané suspenzním mísením surovin pro přípravu pigmentu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	82
3.4	Porovnání pigmentu s nejlepšími barevnými vlastnostmi typu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ s komerčním pigmentem K 373 16	83
3.4.1	Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ a K 373 16.....	84
3.4.2	Velikost částic pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ a K 373 16.....	85
3.5	Hodnocení pigmentů typu $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ připravených klasickou keramickou metodou.....	86

3.5.1	Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ po jejich aplikaci v organickém pojivovém systému.....	86
3.5.2	Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ po jejich aplikaci v keramické glazuře	88
3.5.3	Velikost částic pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$	90
3.5.4	Fázové složení pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$	91
4	ZÁVĚR.....	93
5	LITERATURA	99
6	SEZNAM AUTOROVÝCH PUBLIKACÍ.....	113
6.1	Seznam autorových publikací jako hlavního autora.....	113
6.2	Seznam autorových publikací jako spoluautora.....	115
7	PŘÍLOHY - VZORNÍKY	119

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

a*	-	barevná souřadnice (zelená-červená)
a	-	mřížková konstanta
b*	-	barevná souřadnice (žlutá-modrá)
b	-	mřížková konstanta
BSE	-	zpětně odražené a rozptýlené elektrony
c	-	mřížková konstanta
CIE	-	mezinárodní komise pro osvětlení (Commission International de l'Eclairage)
CPMA	-	Color Pigments Manufacturers Association
D65	-	normalizované bílé denní světlo s teplotou barvy 6500 K
d	-	velikost částic [μm]
d_{hkl}	-	mezirovinná vzdálenost
d_{10}	-	mezní velikost částic pro 10 obj. % nejmenších částic
d_{50}	-	mezní velikost částic pro 50 obj. % nejmenších částic
d_{90}	-	mezní velikost částic pro 90 obj. % nejmenších částic
ΔE_{CIE^*}	-	celková barevná diference
EDX	-	energiově disperzní spektroskopie
H°	-	míra barevného tónu v cylindrických souřadnicích
H_c	-	koercivita
KKM	-	klasická keramická metoda
KTR_α	-	koeficient teplotní roztažnosti
L^*	-	souřadnice jasu
LCD	-	Liquid Crystal Display (displej z tekutých krystalů)
Ln	-	příměsi lanthanoidů (pro účely práce je to cer, praseodym a therbium)
MA	-	mechanická aktivace
n	-	index lomu
NIR	-	spektroskopie v blízké infračervené oblasti
$R(\lambda)$	-	odrazivost zakalené a zbarvené vrstvy (remise)

S	-	sytost barvy
SE	-	sekundárně emitované elektrony
SEM	-	řádkovací (skenovací) elektronová mikroskopie
SMS	-	suspenní mísení surovin
T	-	teplota syntézy
TSR	-	Total Solar Reflectance (součinitel celkové sluneční odrazivosti)
T_t	-	teplota tání
TG/DTA	-	termogravimetrie / diferenční termická analýza
US EPA	-	agentura pro ochranu životního prostředí (USA)
UV	-	ultrafialové záření
VIS	-	viditelné záření
XPS	-	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	-	rentgenová difrakční analýza
X, Y, Z	-	trichromatické složky
x, y, z	-	trichromatické souřadnice
β_λ	-	spektrální součinitel odrazu
Δ	-	diference
λ	-	vlnová délka záření [nm]
Θ	-	Braggův difrakční úhel

ÚVOD

Disertační práce vznikla v rámci výzkumu na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, na pigmentářském pracovišti Katedry anorganické technologie. Od jejího založení v roce 1959 bylo vědecké a výzkumné zaměření katedry z počátku směřováno na problematiku krystalizace z vodných roztoků, na chemii sloučenin fosforu, průmyslových hnojiv a krmných doplňků. V 60. letech společně s Katedrou obecné a anorganické chemie spolupracovala na rozvoji nového oboru – Výroba velmi čistých látek. V letech sedmdesátých se začíná postupně formovat oblast výzkumu anorganických pigmentů se zaměřením na směsné oxidické materiály pro keramiku a smalty. Směr speciálních anorganických pigmentů, uvažovaných hlavně pro vysokoteplotní aplikace a antikorozi ochranu se naplno rozvinul v osmdesátých letech 20. století. V posledních desetiletích je výzkum zaměřen převážně na nové vysoce chemicky a termicky odolné pigmenty, u nichž se navíc v důsledku proběhnutých legislativních změn v devadesátých letech, očekává jejich ekologická bezproblémovost. Tyto nově syntetizované práškové materiály mnohdy obsahují prvky vzácných zemin, které jsou netoxické a mají specifické optické vlastnosti.

Poptávka po barevných pigmentech se v současnosti zvyšuje hlavně v oblasti keramiky, nátěrových hmot, plastů a stavebnictví (probarvování betonu a střešních tašek). Významné postavení ve skupině keramických pigmentů zaujímají pigmenty založené na oxidu cíničitém. Známý jsou prakticky již od konce minulého století (1894) [1] a jsou tvořeny termicky stabilní strukturou kasiteritu - SnO_2 , event. perovskitu CaSnO_3 nebo malayaitu CaSnSiO_5 . Vzhledem k tomu, že cín je z hygienicko-ekologických hledisek bezproblémovým prvkem, jeví se pigmenty založené na oxidu cíničitém z dnešního pohledu jako velice aktuální. Nemalou roli pro jejich širší použití mohou hrát i jeho bohaté surovinové zdroje napříč celým světem. Z těchto důvodů se jeví jako aktuální i úkol v oblasti výzkumu pigmentů - vyvinout a aplikačně ověřit další barevné možnosti sloučenin na bázi SnO_2 , s ohledem na možné obohacení barevné škály kasiteritových pigmentů.

Náhradou atomů cínu za vhodné atomy způsobující "poruchu" v matici kasiteritu, lze u těchto sloučenin vyvolat barevnou změnu. Takto modifikovaná látka se od původní liší nejenom svými fyzikálně-optickými vlastnostmi, ale také pigmentově-aplikačními vlastnostmi, jež je předurčují pro jejich konečné použití.

Mezi nejznámější představitele kasiteritových pigmentů patří kasiteritová žluť, kasiteritová šed' a kasiteritová violet'. Kasiteritová žluť získává své charakteristické zbarvení částečnou substitucí iontů Sn^{4+} ionty V^{5+} . Z původně nebarevného pigmentu se tak stává

pigment se žlutým až okrovým barevným odstínem. V případě kasiteritové šedi jako barvicí příměsí vystupují ionty antimonu, které pigmentu dodávají intenzivní šedé, modrošedé až zelenošedé odstíny.

Největší prostor je v této práci věnován kasiteritové violeti, která mezi vysokoteplotními pigmenty představuje v podstatě jedinou možnost k dosažení fialových odstínů. Barvicí příměsí je zde oxid chromitý v různých molárních poměrech (dle požadovaného odstínu). Možnosti změny jejich odstínů vlivem měnícího se zastoupení příměsí, různých teplot syntézy a způsobu přípravy byly předmětem výzkumu v jeho počátku. Ten poté pokračoval posouzením vlivu dalších možných barvicích příměsí ze skupiny vybraných prvků vzácných zemin a přechodných kovů. Jednou ze stěžejních snah bylo dosažení sytějších a tmavších odstínů fialové a přiblížit tak barevné odstíny kasiteritových SnO_2/Cr pigmentů, připravených v laboratorních podmínkách, odstínům průmyslově vyráběných pigmentů, jež mnohdy využívají jako zdroj Cr z ekologického hlediska problematický $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Výsledek této části výzkumu poté nabízí porovnání vybraného syntetizovaného pigmentu s komerčně vyráběným produktem společnosti Glazura s.r.o.

Kromě kasiteritových pigmentů, poskytujících charakteristické, výše zmíněné zbarvení, se výzkum rovněž soustředil na syntézu nových materiálů se základní kasiteritovou maticí, dopovanou vybranými příměsemi přechodných kovů v kombinaci s vhodnými nábojově-kompenzujícími prvky ve snaze obohatit paletu kasiteritových pigmentů o nové odstíny.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Pigmenty

1.1.1 Definice a rozdělení pigmentů

V latinském jazyce je možné nalézt etymologický původ slova "pigment". Konkrétně pochází z výrazu "pigmentum", který lze přeložit jako "látka, která dodává barvu" [2]. Pigmenty jsou jemné práškové látky anorganického nebo organického původu, které rozptýlením ve vhodném prostředí toto prostředí zakalují, vybarvují či mají jinou speciální vlastnost. Prostor, do kterých se pigmenty aplikují, se nazývají pojiva. Pojivem mohou být látky organické (např. nátěrové hmoty, plasty, pryž, celulóza) nebo anorganické (např. sklovina glazur či smaltů, stavební a keramické hmoty). Jelikož se pigmenty v pojivech nerozpouštějí, ale jemně dispergují, tvoří pojivo s aplikovaným pigmentem heterogenní směs [1]. Pigmenty se vyrábějí ve formě prášků, které obsahují samotný pigment nebo pigment již upravený pro aplikaci. Dále ve formě past či barevných koncentrátů. Barviva je možné dle původu dělit na organická a anorganická, která mohou být zároveň přírodního či syntetického původu. Mezi anorganické pigmenty přírodního původu (tzv. minerální pigmenty) se řadí např. přírodní ultramarín, horská rumělka, okry, bolusy, křídly, sieny a umbry. Do skupiny přírodních organických pigmentů se řadí pigmenty rostlinného i živočišného původu. Z barviv rostlinného původu je již od starověku znám alizarin (extrakt z kořene mořeny barvířské), indigo (extrakt z rostlin rodu Indigofera), erocin (extrakt z šafránu) či quercetin (extrakt z řešetlákových dřevin). Ze středomořských šneků byl získáván antický purpur, indická žlut z moče krav krmených mangem. Nejznámějším barvivem živočišného původu je sytě červený karmín, který se připravuje z vysušených těl červce nopálového [3, 4].

1.1.2 Historie pigmentů

Používání barviv sahá až do nejstarších dob, neboť radost z barvy je jedna z nejstarších kulturně-estetických emocí lidstva. Již v nejranějších dobách člověk toužil barvit si oděv, malovat užitkové předměty či označovat vše ve svém okolí. K ozdobě vlastní i svého okolí byly používány nejprve minerální okry, hlinky a černě, které byly míseny s vodou, případně živočišným tukem. Tímto způsobem vznikaly první jeskynní malby, z nichž některé se dochovaly dodnes – malba bizona v jeskyni Altamira ve Španělsku, otisk ruky z Avignonu ve Francii nebo geometrické útvary v jeskyni Blombos v Jihoafrické republice [3, 5]. Výrobou

prvních pigmentů ve větších množstvích se zabývali Egypťané již 4000 let před naším letopočtem. Také představili nové materiály, z nichž nejznámější je Egyptská modř. Egyptská modř $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ se vyráběla smícháním vápenaté soli (uhličitanu, síranu nebo hydroxidu), sloučeniny mědi (oxidu nebo malachitu) a písku (oxidu křemičitého). Směs byla zahřívána pro vytvoření barevného skla nebo frity, která byla následně rozemleta na prášek a připravena k použití. Egypťané hojně využívali jako pigment také zelený malachit nebo modrozelený azurit. Přibližně 2000 let před naším letopočtem byly spalováním okřů, někdy za přítomnosti manganových rud, připravovány načervenalé, nafialovělé a černé pigmenty pro použití na keramiku. Sulfid arsenitý a neapolská žluť ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) byly široce využívány pro své jasně žluté zbarvení. Starověcí Řekové a Římané nepovažovali probarvování výrobků za přínosné a za tzv. vysoké umění a nepřispěli tudíž významně k vývoji nových barvítek. S výjimkou znovuobjevení neapolské žluti a některých barviv pro probarvování textilu, nedošlo k inovacím v oblasti vývoje pigmentů až do rané renesance. V 16. století, v době objevitelských cest, byl Španěly z Mexika dovezen červený pigment přírodního původu, známý jako karmín. Nová epocha ve vývoji anorganických pigmentů nastala v 18. století, kdy byly poprvé uměle připraveny některé pigmenty – berlínská modř $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, kobaltová modř CoAl_2O_4 či Marsova žluť FeOOH . V 19. století se začaly pigmenty vyrábět v průmyslovém měřítku. V tomto století byla připravena chromová žluť (PbCrO_4), hojně využívaná v malířství, následovaly ji chromové oranže a červeně, zelený Cr_2O_3 či chromová zeleň, která je směsí chromové žluti a berlínské modři. Ve 20. století začala průmyslová produkce nejvýznamnějšího anorganického pigmentu – oxidu titaničitého, a to nejprve v jeho anatasové modifikaci, později i v modifikaci rutilové [5, 6]. V současnosti je celosvětově nejprodukovanějším pigmentem právě titanová běloba (TiO_2 v anatasové i rutilové formě), které se ročně vyrobí přes 6 miliónů tun [7].

1.1.3 Současné dělení anorganických pigmentů

Jak již bylo řečeno v předchozích kapitolách, k dělení pigmentů anorganického původu docházelo na základě toho, zda se jednalo o pigmenty přírodní či uměle připravené, tzv. syntetické. V současnosti se však pigmenty nejčastěji dělí zejména podle toho, zda se jedná o pigmenty základní s krycí, případně vybarvovací schopností nebo o pigmenty speciální, které kromě krycí a vybarvovací schopnosti vynikají dalšími specifickými vlastnostmi [8].

Tabulka 1: Dělení anorganických pigmentů [8]

<i>Základní pigmenty</i>	<i>Speciální pigmenty</i>
<ul style="list-style-type: none">• bílé• barevné• černé	<ul style="list-style-type: none">• luminiscenční• antikorozní• efektní• keramické

1.1.4 Základní pigmenty

Bílé pigmenty se používají nejen pro vytvoření charakteristického bílého zbarvení, ale také pro zesvětlení barevných a černých pigmentů. Mezi významné bílé anorganické pigmenty se řadí především titanová běloba, zinková běloba (ZnO) a litopon (ZnS+BaSO₄). V minulosti hojně využívané bílé pigmenty jako olovnatá běloba (2PbCO₃.Pb(OH)₂) a křída nemají v dnešní době zásadní průmyslový význam. Optické vlastnosti bílých pigmentů jsou výsledkem jejich nízké absorpce světla ve viditelné oblasti a jejich silného neselektivního rozptylu světla [8]. Vzhledem k tomu, že jsou částice těchto pigmentů téměř bezbarvé, rozhoduje o krycí schopnosti kromě síly absorpce také vzdálenost mezi částicemi dispergovaného pigmentu (jejich prostorová koncentrace). Dále má vliv na kryvost také tvar částic a jejich strukturní charakter (krystalické částice mají větší schopnost odrazu než částice amorfnní.) Pro dosažení maximální možné krycí schopnosti je definována tzv. optimální velikost částic. Obecně lze kryvost bílých pigmentů zvyšovat mletím až do dosažení optimální velikost částic. Dalším mletím krycí schopnost prudce klesá [9].

Další skupinou základních pigmentů jsou pigmenty černé, jejichž hlavní funkcí je kryvost, ačkoli funguje na jiném principu než u pigmentů bílých. V případě čistě černých pigmentů, jako jsou například saze, je krycí schopnost způsobena tím, že se dopadající světlo absorbuje a přeměňuje v teplo. K rozptylu světla prakticky nedochází [1, 9]. Patří mezi zástupce černých pigmentů, které jsou hojně využívány jako plnivo v gumárenském průmyslu. Mezi černé pigmenty patří dále burel (MnO₂), který nachází své uplatnění v malířství a železitá čern (Fe₃O₄), nabízející širokou možnost využití (např. v chemickém, plastikářském či textilním průmyslu) [10, 11].

Nejpočetnější skupinu tvoří pigmenty barevné. Princip barevnosti pigmentů spočívá v selektivní absorpci nebo odrazu světla o určité vlnové délce. Absorbuje-li těleso jen určitou část dopadajícího viditelného světla, zachycuje naše oko zbývající část světla tělesem odraženého a těleso se nám jeví jako barvené. Vlastní barva tělesa pak závisí na tom, kterou část světla těleso absorbovalo. Lidské oko vnímá pak odraženou část světla jako komplementární (doplňkovou) barvu odpovídající vlnové délky. Posunuje-li se barva předmětu od žluté k fialové, tedy směrem k větším vlnovým délkám, jedná se o prohlubování barvy neboli o bathochromní posun (tzv. červený posun). Naopak při posunu barvy od fialové ke žluté, tedy směrem k menším vlnovým délkám, nastává tzv. zvýšení barvy neboli hypsochromní posun (tzv. modrý posun). Vedle hloubky barvy má každý pigment určitou intenzitu (sytost). Zvětšování intenzity se nazývá hyperchromní efekt (růst intenzity absorpčního pásu), snižování intenzity hypsochromní efekt (pokles intenzity absorpčního pásu). Výsledná barva pigmentu je také ovlivněna tvarem a velikostí částic a rozdíly indexů lomu mezi pigmentem a prostředím, ve kterém je pigment dispergován [3].

Obecně se uvádí, že existuje patnáct specifických příčin barevnosti, které vycházejí z různých fyzikálních a chemických mechanismů. Pro teorii barevnosti anorganických práškových látek mají význam především následující dvě. První případ nastává, pokud jsou ve sloučeninách přítomny nepárové elektrony. Nejsou tak zcela zaplněny *d* případně *f* orbitaly a k selektivní absorpci světla dochází ve viditelné části spektra. Tento princip se uplatňuje u většiny anorganických pigmentů a u některých minerálů (např. malachit, tyrkys). V druhém případě může být iont (nejčastěji iont přechodného kovu) přítomen v krystalické mřížce jako tzv. nečistota. K zbarvení sloučeniny pak dochází, je-li zastoupení nečistoty i pouze 1 %. Tímto způsobem jsou vybarvena některá skla a široká škála minerálů (např. rubín, smaragd či akvamarín) [12].

V minulosti byly anorganické pigmenty v systémech řazeny a označovány převážně dle jejich barvy. V současnosti je nejpoužívanější pro uspořádání systém americké organizace CPMA (Color Pigments Manufactures Association), který pigmenty třídí primárně dle jejich struktury. Několik desetiletí používaný systém byl v roce 2010 aktualizován a v novějším vydání jsou doplněny některé charakteristiky komplexních anorganických pigmentů. Systém CPMA popisuje pigmenty pomocí číselného kódu ve formátu 1-01-4, kdy první číslo označuje strukturální třídu. Pigmenty jsou zde členěny do 14 tříd, které strukturou odpovídají určitému přírodnímu minerálu (Tabulka 2). Druhé dvojčíslí označuje pořadové číslo pigmentu v systému. Třetí číslo popisuje barvu pigmentu (1 – fialová, 2 – modrá až modrozelená, 3 – zelená, 4 – žlutá, 5 – růžová až korálová, 6 – žlutohnědá, 7 – hnědá, 8 – šedá, 9 – černá).

Zároveň jsou všechny pigmenty zařazeny do tří skupin dle uvažovaného použití. Ve skupině A jsou pigmenty s nejvyšší chemickou a termickou odolností a slouží k vybarvování keramických hmot a glazur. Ve skupině B jsou pigmenty se střední tepelnou stabilitou, jež jsou používány pro probarvování termoplastů, ve skupině C pak pigmenty, které mají nízkou nebo žádnou tepelnou stabilitu. Tento typ pigmentů je aplikován do organických matic a do inkoustů [13, 14].

Tabulka 2: Klasifikace anorganických pigmentů dle CPMA ze strukturního hlediska a možnosti využití pigmentů [13]

Strukturální třída	Krystalová struktura	Použití	Strukturální třída	Krystalová struktura	Použití
1	Baddeleyity	A	8	Fosforečnany	B, C
2	Boritany	B	9	Priderity	A, B, C
3	Korundy, Hematity	A, B	10	Pyrochlory	A
4	Granáty	A	11	Rutily, Kasiterity	A, B, C
5	Olivíny	A	12	Sfény	A
6	Periklasy	A	13	Spinely	A, B, C
7	Fenakity	A	14	Zirkony	A

1.1.5 Speciální anorganické pigmenty

Práškové materiály anorganického původu, které vedle krycí a vybarvovací schopnosti vynikají ještě dalšími užitečnými specifickými vlastnostmi, jsou nazývány pigmenty speciálními. V současnosti by měl vývoj nových speciálních anorganických pigmentů vyhovovat požadavkům tzv. *Three Essential E's*, který zahrnuje 3 základní body:

- *Effectivnes* – větší efektivitu z hlediska technologických a aplikačních vlastností pigmentu (např. vyšší sytost pigmentů, vyšší vybarvovací schopnost, lepší dispergovatelnost)
- *Economy* – vývoj a výrobu ekonomicky výhodných sloučenin s přidanou hodnotou pro zákazníka
- *Ecology* - vývoj a výrobu netoxických sloučenin, jež nemají negativní dopad na životní prostředí [15]

Mezi práškové materiály se speciálními užitečnými vlastnostmi se řadí antikorozi, luminiscenční, magnetické, a tzv. efektní pigmenty.

Antikorozními pigmenty jsou označovány práškové materiály, které po aplikaci do pojiv (nejčastěji nátěrových hmot) vykazují korozně-inhibiční účinky [9]. Inhibitorem koroze je chemická látka, jejíž přítomnost v korozním prostředí ve vhodné koncentraci (obvykle 0,1 – 10 g.l⁻¹) výrazně snižuje korozní rychlost, aniž by podstatně změnila koncentraci stimulantu koroze. Mechanismus inhibice je založen buď na blokování dílčího anodického či katodického děje, nebo spočívá v současném ovlivnění obou. Inhibiční účinek řady látek spočívá v zajištění podmínek pro pasivaci kovu. Tyto látky lze rozdělit do tří skupin:

1. Oxidační látky, které svojí redukcí zvyšují rychlost katodického děje;
2. Látky brzdící anodický proces;
3. Látky umožňující snadnější redukcí složek prostředí.

Do první skupiny lze zařadit kovové kationty vyšších mocností (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ce^{4+}) a pro kyselá prostředí oxoanionty (CrO_4^{2-} , MnO_4^- , MoO_4^{2-} a další), dusitany a dusičnany. Působení těchto látek lze vysvětlovat zesílením dílčího katodického děje a jeho posunutím do potenciálové oblasti pasivity chráněného kovu. Druhou skupinu látek tvoří fosforečnany, chromany a další anionty včetně křemičitanů. Přídavek těchto tzv. anodických inhibitorů má vliv hlavně na průběh potenciálové závislosti dílčího anodického děje. Působením anodických inhibitorů dochází často i k alkalizaci korozního prostředí. Do třetí skupiny látek patří kationty ušlechtilých kovů, které po přidání do prostředí ovlivňují katodický děj nejen tím, že se na povrchu kovu redukují, ale hlavně na místech jejich vyloučení usnadňují redukcí složek prostředí snížením přepětí katodické reakce.

Účinek katodických inhibitorů, jako jsou ionty As^{3+} nebo Sb^{3+} spočívá ve vyloučení kovového As příp. Sb na katodických místech, zatímco působení iontů Ca^{2+} a Zn^{2+} tkví v tvorbě směsných hydroxidů s korodujícím kovem, které následně blokují katodická místa.

Z praktického hlediska je vhodné užívat směsi inhibitorů, neboť kovová zařízení se obvykle skládají z různých kovů a univerzálně působící jednosložkový inhibitor neexistuje. Mimoto je účinnost inhibitorů ve směsi často významně posílena a dochází k tzv. synergickému efektu [16].

Mezi významné zástupce antikorozních pigmentů anorganického původu, jež nalézají uplatnění v průmyslu, se řadí fosforečnanové pigmenty (AlPO_4 , $\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fosfidy (Fe_2P), chromanové pigmenty (ZnCrO_4 , SnCrO_4), metalické oxidy

(ZnO, Pb₃O₄), borosilikátové a borátové pigmenty (např. BaO.B₂O₃.H₂O) a molybdenanové pigmenty (např. ZnMoO₄) [17].

Luminiscenční pigmenty obsahují aktivní látky, tzv. luminofory. Luminofory jsou pevné látky, které po osvětlení zářením z viditelné části spektra (příp. UV oblasti) přechází do vybuzeného stavu a následně se pozvolna vrací do stavu základního, za současného vyzařování sekundárního záření [18]. Chemickou podstatu luminoforů tvoří především sulfidy Ca²⁺ a Sr²⁺ aktivované stopovými příměsemi dalších prvků (Mn, Bi, Ba, Cu). Další typy luminoforů jsou založeny na bázi CaWO₄ nebo ZnS. Luminiscenční pigmenty mohou emitovat záření různých barev. Modré záření poskytuje CaWO₄, ZnS dopovaný Ag⁺, či Eu³⁺ dopovaný Sr₃(PO₄)₅Cl, zelené Cu⁺ dopovaný ZnS či Ce³⁺, Tb³⁺ dopovaný LaPO₄, žluté záření je možné získat dopováním Ce³⁺ do mřížky Y₃Al₅O₁₂ a červené dopováním Y₂O₃ ionty Eu³⁺ [19]. Luminiscenční pigmenty nachází uplatnění v celé řadě odvětví - od oblasti tisku a sítotisku, výroby bezpečnostního značení, přes oblast umění, až po odvětví kosmetického a zábavního průmyslu [20].

Mezi efektní pigmenty se řadí pigmenty perleťové a pigmenty s metalickým efektem. Perleťové pigmenty nachází uplatnění v mnoha aplikacích a jsou využívány buď pro funkční (např. bezpečnostní tisk, optické filtry) nebo pro dekorativní účely (např. kosmetika, plasty, průmyslové nátěry, laky pro automobilový průmysl). Výhodou pigmentů používaných pro účely zabezpečení je, že výsledný barevný efekt je závislý na úhlu pohledu a proto jsou velmi obtížně replikovány kopírovacími stroji a fotografickými technikami. Z tohoto důvodu jsou využívány v bezpečnostním tisku bankovek a v mnoha zemích jsou součástí jejich ochranných prvků. Pigmenty používané pro dekorativní účely mají následující přednosti. První a zřejmou předností perleťových pigmentů je schopnost napodobit optický efekt přírodních perel. Druhou předností je iluze optické hloubky, která je tvořena množstvím poloprůhledných destičkovitých částic perleťového pigmentu. Výsledný vjem je důsledkem odrazu světla na rozhraních mezi pigmentem a pojivem a na hraničních vrstvách samotného pigmentu. Vjem optické hloubky je využíván zejména v automobilovém průmyslu a proto až na 40 % automobilů v USA a 30 % automobilů v Evropě byly použity barevné směsi obsahující perleťové pigmenty. Třetí významnou přednost představuje samotné zobrazení barvy, které je závislé na úhlu pohledu. Pro svou poutavost mají význam zejména pro estetické a propagační účely. Mezi průmyslově nejpoužívanější perleťové pigmenty patří např. BiOCl, slídový oxid železa, vločky polykrystalického TiO₂ či Pb(OH)₂.2PbCO₃ [21, 22].

Magnetické pigmenty jsou jemné práškové materiály, které jsou používány v zařízeních pro ukládání informací, jako jsou např. audiokazety, video pásky, diskety či hard disky. Pigmenty používané pro tato média musí splňovat základní požadavky - musí přímo krystalizovat ve formě malých jehel, musí mít zachovanou intenzitu magnetizace a hodnota koercivity (H_c) musí být natolik vysoká, aby byla udržena vysoká frekvence a hustota záznamu [23]. Magnetické pigmenty také nacházejí uplatnění v laserovém tisku (tonery) a ve speciálních tiskařských technikách (tisk bankovek). Mezi důležité zástupce magnetických pigmentů se řadí např. γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Co-}\gamma$ - Fe_2O_3 , $\text{Co-Fe}_3\text{O}_4$ a Fe^{3+} dopovaný CrO_2 [11].

V posledních letech je pozornost zaměřena také na infračervené (NIR) reflexní pigmenty. Jsou to speciální anorganické pigmenty, které mají vysokou odrazivost pro záření v blízké infračervené oblasti a zároveň selektivně odráží světlo z viditelné části spektra. Tyto pigmenty mají schopnost maximalizovat odrazivost v blízké infračervené oblasti a tím minimalizují nahromadění tepla v podkladové struktuře materiálu. Použití takových pigmentů je velmi vhodné ve stavebnictví (aplikace do střešních krytin a fasádních hmot), neboť vede ke zvyšování odrazivosti záření a k následnému poklesu vnitřní teploty. Tím je možné minimalizovat náklady na chlazení budov. Pro posuzování účinnosti těchto tzv. cool pigmentů, které pracují především s koeficientem celkové světelné odrazivosti, slouží její nově zaváděná hodnota TSR (Total Solar Reflectance) [24, 25]. Vzhledem k vysoké chemické a teplotní stabilitě je možné většinu těchto pigmentů použít i pro jiné aplikace jako např. nátěry tlumičů, kamen, krbů či k dekoraci keramických a smaltovaných výrobků [24].

1.1.6 Keramické pigmenty

Speciálním druhem anorganických pigmentů jsou pigmenty keramické. Keramické pigmenty mají krystalický charakter, vynikají vysokou teplotní stabilitou a velkou chemickou odolností vůči roztaveným sklovinám. Pigmenty jsou tvořeny vysoce teplotně stabilní strukturou (mřížkou), do níž je vhodně včleněna určitá chromoforová složka dodávající pigmentu dané zbarvení. Barevná stabilita do značné míry závisí právě na typu jejich krystalové struktury, výši teploty kalcinace a rychlosti výpalu, chemickém složení vybarvovaného materiálu, způsobu mletí a charakteru pecní atmosféry [26]. Podle klasifikace CPMA patří mezi průmyslově nejvýznamnější vysokoteplotní práškové materiály pigmenty s rutilovou, kasiteritovou, sfénovou, spinelovou a zirkonovou strukturou.

Základ **rutilových pigmentů** tvoří tetragonální mřížka TiO_2 ve své nejstabilnější modifikaci – rutilu. Krystalová struktura rutilu je velmi běžná a typická pro sloučeniny AX_2 ,

tn. oxidy čtyřmocných prvků (např. Ti, V, Nb, Mo, W, Mn, Ru, Ge, Sn, Pb, Te) nebo halogenidy prvků dvojmocných (např. fluoridy Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) [7]. V roce 1962 byl Hundovi vydán patent na přípravu rutilových pigmentů, který popisuje schopnost rutilu utvářet pevné roztoky s vybranými sloučeninami. Pro utváření pevných roztoků byla stanovena tři základní pravidla. Zaprvé substituční atomy musí mít podobné iontové poloměry jako Ti^{4+} (0,069 nm) a O^{2-} (0,140 nm). Zadruhé by měla být zachována elektroneutralita sloučeniny a zatřetí by měl poměr kationt:aniont zůstat v poměru 1:2, jako v případě TiO_2 [27]. U komerčně vyráběných rutilových pigmentů jsou jako chromofory nejčastěji používány ionty chrómu (oranžový odstín), manganu (hnědý odstín), niklu (žlutý odstín) či vanadu (šedý odstín). Vždy je nutné k syntéze použít nábojově – kompenzační prvek, který zajišťuje elektroneutralitu sloučeniny a dosažení požadovaného zbarvení včetně optimálních technologických vlastností [28]. Rutilové pigmenty se běžně používají k barvení plastů a smaltů, některé jsou dostatečně stabilní i pro aplikace do keramických glazur.

Sférové pigmenty mají svou základní mřížku odvozenou od přírodního minerálu titanitu CaTiSiO_5 . Titanit se vyznačuje monoklinickou krystalovou strukturou a tvoří jej oktaedry TiO_6 spojené vrcholy s tetraedry SiO_4 a polyedry CaO_7 . V mřížce titanitu mohou být ionty Ca^{2+} či Ti^{4+} substituovány jinými kationty. Dojde-li k náhradě iontů Ti^{4+} za Sn^{4+} , vzniká sloučenina CaSnSiO_5 , známá jako malayait [29]. V keramickém průmyslu nalézá uplatnění zejména ionty chrómu dopovaný CaSnSiO_5 . Ten podle typu a koncentrace použitých výchozích sloučenin, podmínek výpalu, přítomnosti mineralizátorů a typu použité glazury může poskytovat širokou škálu odstínů – od vínového přes červenofialový až po světle růžový [30]. Malayaitové pigmenty je možné připravit celou řadou metod např. klasickou keramickou metodou [31], sol-gel metodou [32], mechanickou aktivací [33] či koprecipitací [34].

Spinelové pigmenty jsou odvozeny od přírodního minerálu spinelu, který tvoří kubická mřížka MgAl_2O_4 . Spinelové sloučeniny představují poměrně širokou skupinu směsných oxidů obecného vzorce AB_2X_4 , přičemž je možné podle druhu iontů A a B, případně X, je rozdělit na tři následující typy:

Tabulka 3: *Typy spinelových sloučenin* [9]

Typ	Ionty A	Ionty B	Ionty X ²⁻	Zástupci
2-3	A ²⁺ : Mg, Ca, Zn, Fe, Mn, Co, Ni, Cu	B ³⁺ : Al, Fe, Cr, Ga, In, V	O, S, Se, Te	MgAl ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄ , ZnCr ₂ O ₄ , CoAl ₂ O ₄
4-2	A ⁴⁺ : Sn, Ti, Mn, V, Pb	B ²⁺ : Mg, Zn, Mn, Co, Ni, Cu	O, S	TiZn ₂ O ₄ , TiMn ₂ O ₄ , TiCo ₂ O ₄
6-1	A ⁶⁺ : W, Mo	B ⁺ : Li, Na, Ag	O	MoAg ₂ O ₄

U sloučenin vzorce AB₂O₄ lze dosáhnout vyrovnání nábojů třemi kombinacemi oxidačních stavů - A²⁺B₂³⁺X₄, A⁴⁺B₂²⁺X₄, A⁶⁺B₂⁺X₄, aniontem X²⁻ může být O, S, Se nebo Te. Nejčastější je využití kyslíku, poněvadž disponuje dostatečnou termickou a chemickou stabilitou a zároveň je z ekologického hlediska bezproblémový. Nejběžnějším typem spinelových sloučenin je typ 2-3 s aniontem kyslíku. Struktura spinelu je určena seskupením objemných kyslíkových aniontů v plošně centrovaném krychlovém uspořádání. Volné dutiny pro umístění kationtů jsou dvojího typu. Oktaedrické s koordinačním číslem 6 a tetraedrické s koordinačním číslem 4. Vlastnosti spinelových pigmentů závisí na vlastnostech hostitelských mřížek. Důležitou vlastností spinelů je, že mohou vytvářet téměř neomezeně tuhé roztoky. Z jednoduchých spinelů, popř. feritů lze odvodit spinely směsné, tj. substituční tuhé roztoky spinelů jednoduchých. Spinelové sloučeniny se vyznačují vysokým bodem tání a vysokou barevnou stálostí. Vynikají svou vysokou krycí schopností a pro svou stabilní strukturu a odolnost vůči agresivním prostředím nacházejí uplatnění jako vysokoteplotní pigmenty [9]. Mezi významné spinelové pigmenty se řadí modrý CoAl₂O₄, zelený CoCr₂O₄, růžový Zn(Al,Cr)₂O₄ či hnědý Fe₂TiO₄ [13]. Spinelové pigmenty je možné připravit keramickou metodou [35]. V současné době jsou k syntéze využívány spíše nízkoteplotní metody syntézy jako např. koprecipitace či Pechiniho metoda [36].

Zirkonové pigmenty patří k nejkvalitnějším keramickým pigmentům. Vynikají svojí vysokou tepelnou, barevnou i chemickou stabilitou. Jejich základem je syntetický ZrSiO₄ se strukturou odpovídající minerálu zirkonu. V čisté podobě je nebarevný, při jeho syntéze lze však do něj zachytit příměsi způsobující jeho zbarvení. Mohou to být některé ionty v podobě barevných poruch ve struktuře křemičitanu nebo může být vybarvení zirkonových krystalků docíleno částicemi některých barevných sloučenin, které se do nich při jejich syntéze zachycují jako tzv. vměstky [37]. Zirkonové pigmenty se připravují kalcinací oxidu

zirkoničitého, oxidu křemičitého, mineralizátoru a dopantu, který dodává pigmentu charakteristické zbarvení. Při reakci je oxid křemičitý atakován mineralizátorem a transportován do mřížky oxidu zirkoničitého, kde se transformuje na zirkon $ZrSiO_4$. Zirkonové pigmenty je možné připravit jak klasickou keramickou metodou, tak celou řadou nekonvenčních metod přípravy jako např. sol-gel metodou [38], koprecipitací [39] či aerosolovou metodou [40]. Komerčně vyráběné jsou tyrkysové $Zr_{1-x}V_xSiO_4$ pigmenty, žluté $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$ pigmenty a růžové $Zr_{1-x}Fe_xSiO_4$ pigmenty [9, 41].

Mezi další vysokoteplotní práškové materiály používané v keramickém průmyslu patří pigmenty s baddeleyitovou či granátovou strukturou. Baddeleyitové pigmenty jsou tvořeny oxidem zirkoničitým, který je disperzním nosičem, na němž je povrchově vázán (adsorbován) barvicí oxid. Je-li barvicím oxidem např. koloidní oxid vanadičný, vzniká pigment žlutého zbarvení [8]. Tento žlutý vysokoteplotní pigment byl syntetizován ve 40. letech 20. století a byl jednou z prvních ekologických alternativ k dříve využívaným pigmentům na bázi olova (dzubiak). Pigmenty granátového typu jsou odvozeny od přírodních křemičitanů $3M^{II}O.M_2^{III}O_3.3SiO_2$, které se nazývají granáty. Granátové pigmenty obsahují jako M^{II} např. ionty Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Cu a jako M^{III} např. ionty Al a Cr. Tento typ pigmentů lze připravit z odpovídajících výchozích oxidů kalcinací za použití mineralizátorů, při teplotách 1100 - 1200 °C [9].

Speciální typy keramických pigmentů mohou být také využívány k probarvení keramických náhrad zubů ve stomatologii. Základ dentálních keramických hmot tvoří živec (70 - 80 %), křemen (10 - 20 %) a další látky jako např. tavidla, barviva či plnidla (10 - 20 %). Jako barviva keramických dentálních hmot jsou nejčastěji používány oxidy kovů - TiO_2 , NiO , Fe_2O_3 či Cu_2O . Aplikovaný pigment by měl po výpalu keramické hmoty (cca 800 °C) poskytovat bílé, žluté či žlutohnědé zbarvení a měl by být rezistentní vůči působení prostředí dutiny ústní. Aby byl zajištěn jednotný vzhled umělé náhrady při denním i umělém světle, tak se kromě uvedených barviv přidávají do směsi v malém množství také fluoreskující barviva [42].

V posledních letech je značná část výzkumů nejen z ekonomických ale i ekologických důvodů zaměřena na využití recyklovaných a odpadních materiálů. Toho je možné využít i pro ovlivnění výsledné barvy keramického střepe. Potenciálními zdroji tak mohou být [43]:

1. Hutní železité odpady;
2. Železité konvertorové kaly;
3. Elektrolytické kaly;
4. Kaly z úpraven podzemních vod;
5. Odprašky z výroby nerezové oceli;
6. Červený kal;
7. Glaukonit.

1.1.7 Kasiteritové pigmenty

1.1.7.1 Minerál kasiterit

Důležitou skupinou keramických pigmentů, kterou se zabývá tato disertační práce, jsou pigmenty kasiteritové. Tyto sloučeniny mají svou základní mřížku odvozenou od přírodního minerálu kasiteritu (cínovce). Kasiterit tvoří tetragonální mřížka oxidu cíničitého a hojně krystalizuje v krátkých sloupečcích zakončených pyramidou. Jednoduché krystaly jsou vzácné, většinou srůstají ve dvojčata (tzv. vezírovací dvojčata) nebo složitěji cyklicky v cínovcové kroupy. Agregáty bývají zrnité, zřídka stébelnaté. V náplavech bývá kasiterit v podobě malých zaoblených zrn, na některých žilách bývají vzácně nalezeny krystaly velké až 14 cm. Barva se pohybuje v různých odstínech od bezbarvého přes hnědý, šedý až po černý. Obvykle však bývá černohnědý [44]. Zbarvení minerálu je závislé na přítomnosti množství Fe, Nb, Ta, Ti, W nebo Si, které jsou téměř vždy v malém množství přítomny v struktuře minerálu [45]. Kasiterit se taví při teplotě 1625 °C a kromě vysoké hustoty (6,3 - 7,19 g.cm⁻³) má i vysokou tvrdost (6 - 7). Kasiterit je přítomný v granitických horninách, vysokoteplotních hydrotermálních rudných žilách či v jejich rýžovištích a je nejdůležitější cínovou rudou. Hlavní výskyty tohoto minerálu jsou v Číně, odkud pochází téměř polovina světové produkce, dále také v jihovýchodní Asii (Indonésie, Malajsie, Thajsko), Austrálii, Bolívii či Mexiku [46, 47]. V České republice se tento minerál vyskytoval v obcích Cínovec, Krupka a Horní Slavkov, kde byl od středověku až do roku 1990 těžen a následně dále zpracováván [48].

1.1.7.2 Oxid cíničitý

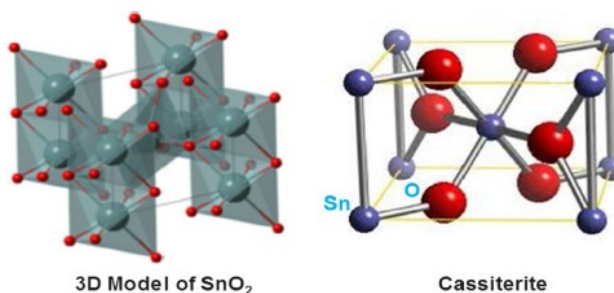
Oxid cíničitý vystupuje v přírodě jako hlavní cínová ruda. Vlastní výroba cínu spočívá v obohacení rudy rozdučováním a flotací, pražením, redukcí při tavení v plamenných pecích a v pyrometalurgické nebo elektrometalurgické rafinaci [49]. Čistý SnO₂ se připravuje

spalováním práškového cínu nebo nástřikem roztaveného cínu do proudu horkého vzduchu [50]. Oxid cíničitý je nerozpustný ve vodě a ve zředěných kyselinách a hydroxidech avšak snadno se rozpouští v roztavených hydroxidech alkalických kovů za vzniku cíničitanů $M_2[Sn(OH)_6]$. Vodné roztoky cíničitých solí hydrolyzují za vzniku bílé sraženiny hydratovaného SnO_2 , který je snadno rozpustný jak v kyselinách, tak v roztocích hydroxidů, což dokazuje, že Sn^{4+} má amfoterní povahu. Sušením hydratovaného gelu SnO_2 při $110\text{ }^\circ\text{C}$ je možné získat reprodukovatelné produkty o empirickém vzorci $SnO_2 \cdot H_2O$. Další případná dehydratace při teplotách do $600\text{ }^\circ\text{C}$ poskytuje krystalický SnO_2 [51].

Krystalová mřížka kasiteritu SnO_2 je obdobná krystalové struktuře rutilu TiO_2 (s mřížkovými parametry $a = b = 0,47374\text{ nm}$, $c = 0,31864\text{ nm}$) a řadí se do prostorové skupiny č. 136 $P4_2/mnm$. V jednotkové mřížce je iont Sn^{4+} obklopen šesti ionty kyslíku a každý kyslík je ohraničen třemi ionty Sn^{4+} (Obr. 1) [52]. Díky relativně velkému iontovému poloměru Sn^{4+} ($0,069\text{ nm}$) je možné poměrně jednoduše zabudovávat ionty chromoforů do krystalové mřížky SnO_2 [53].

Oxid cíničitý je důležitým polovodičem typu n a nachází tak široké uplatnění v mnoha oblastech, jako jsou solární články, senzory plynů a optoelektronické přístroje. Nanomateriály tvořené SnO_2 mají vynikající optické i elektrické vlastnosti a velký poměr povrchu vůči objemu. Ty poskytují jedinečné výhody v mnoha oblastech a používají se jako materiály pro elektrody, fotovoltaická zařízení, fotokatalýzu a adsorpci povrchu [53]. Oxid cíničitý se často používá v keramickém průmyslu jako kalivo glazur a emailů. Vzhledem k jeho pomalé rozpustnosti ve sklech a glazurách slouží také jako základ některých pigmentů jako např. kasiteritová žlut', kasiteritová šed' či kasiteritová violet' [50].

Oxid cíničitý je ekologicky a zdravotně téměř nezávadný. Dlouhodobé vdechování prachových částic oxidu cíničitého však může vést k onemocnění zvané stanóza. Jedná se o profesní onemocnění a způsobuje rentgenologicky patrné změny na plicích. Stav je benigní a není doprovázen limitující funkcí plic. Onemocnění lze předcházet volbou vhodných ochranných pomůcek [54, 55].



Obr. 1: Tetragonální krystalová struktura oxidu cíničitého [52]

1.1.7.3 Kasiteritová žlut'

Keramický pigment, známý jako kasiteritová žlut' (Tin Vanadium Yellow) je reakčním produktem vysokoteplotní kalcinace SnO_2 a optimálního množství V_2O_5 . Tento pigment poskytuje žluté až žlutooranžové barevné odstíny a používá se pro vybarvování hliněných výrobků a glazur. Po smíchání pigmentu s vodou či fritami je možné žlut' natřít na keramické výrobky a lze ji použít jak pro naglazurové dekorace, tak i podglazurové. Sloučeniny jako Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , NiO , SiO_2 nebo TiO_2 bývají používány jako modifikátory syntézy tohoto žlutého pigmentu a pozitivně ovlivňují výsledné zbarvení [56].

Žluté zbarvení pigmentu je způsobeno ionty V^{5+} , které v krystalové mřížce substituují ionty Sn^{4+} . Kasiteritová žlut' se nejčastěji připravuje keramickým způsobem, výchozími sloučeninami pro syntézu tohoto pigmentu jsou SnO_2 a V_2O_5 [13]. Během výpalu, který probíhá za relativně vysokých teplot (1100 - 1500 °C), dochází k nábojové kompenzaci iontu V^{5+} tím, že část iontů Sn^{4+} přejde na Sn^{2+} . Je-li množství nezreagovaného V_2O_5 nízké, je dosaženo jasně žlutého zbarvení pigmentu. Naopak je-li množství V_2O_5 vyšší než 6,8 hmot. %, pigment je zbarven do oranžova. Tuto skutečnost způsobuje vyšší množství nezreagovaného V_2O_5 , který je vedle hlavní krystalické fáze (SnO_2) rentgenovou difrakční analýzou prokázán jako druhá (minoritní) krystalická fáze [57, 58].

Kasiteritová žlut' bývá často srovnávána se žlutým Pr-ZrSiO_4 , oproti kterému vyniká vyšší vybarvovací schopností a výrazně nižší cenou, za to sytost barvy a jasová složka je nižší. Kromě toho, žlutá barva má nízkou trvanlivost zejména je-li reakční směs vypalována v redukční atmosféře. V oxidační atmosféře naopak může pigment získávat oranžové případně nazelenalé zbarvení [59]. Aby bylo dosaženo jasnějších odstínů kasiteritové žluti, byl vědci z Jihokorejské republiky zkoumán vliv malého množství TiO_2 na barevné vlastnosti práškových materiálů. Pigmenty vzorce $\text{Sn}_{0,93}\text{V}_{0,07}\text{Ti}_x\text{O}_2$ (kde $x = 0,005 - 0,03$) byly připravovány keramickou metodou při teplotách výpalu 1200, 1300 a 1400 °C. Získané pigmenty byly aplikovány do keramické glazury (v množství 6 hmot. %) a byly hodnoceny z hlediska barevnosti. Studie prokázala, že jako optimální se pro syntézu jeví složení $\text{Sn}_{0,93}\text{V}_{0,07}\text{Ti}_{0,005}\text{O}_2$ a teplota kalcinace 1300 °C. Tento pigment dosáhl jasnějšího a žlutějšího odstínu než pigment, kde příměs TiO_2 nebyla použita [59].

V rámci diplomové práce autora byly zkoumány barevné možnosti kasiteritové žluti dopované ionty lanthanoidů. Cílem této práce bylo syntetizovat žlutý pigment za předem ověřených teplot 1400 a 1450 °C. Snahou bylo pokusit se v průběhu syntézy vnést do pigmentu příměsi v podobě oxidů jednotlivých lanthanoidů včetně oxidů yttria a lanthanu.

Pigmenty obecného vzorce $\text{Sn}_{0,95-x}\text{Ln}_x\text{V}_{0,05}\text{O}_2$ byly připraveny keramickou metodou. Koeficient x označoval molární podíl lanthanoidu (z kationtové části pigmentu), pro který byl navržen rozsah od 0 až do 0,15. Připravené pigmenty byly v práškové podobě nespečené. Hodnoty střední velikosti částic d_{50} syntetizovaných pigmentů se pohybovaly v rozmezí 5 - 10 μm a narůstaly se zvyšující se teplotou syntézy. Další hodnoty - d_{10} a d_{90} prokázaly, že distribuce velikosti částic pigmentů se pohybuje v poměrně úzké oblasti, příhodné pro uvažované použití (keramické glazury, smalty). Získané práškové materiály byly rovněž hodnoceny rentgenovou difrakční analýzou. Ta potvrdila přítomnost dominantní fáze, odpovídající tetragonálnímu SnO_2 . U pigmentů s dopanty oxidů Y, Er, Ho, Yb a Tb byla prokázána pouze tato krystalická fáze. U pigmentů s dopanty oxidů Tm, Sm, Lu, Eu, Gd a Dy byla zjištěna přítomnost sekundárních fází, které však výrazně neovlivňovaly barevnost. Ostatní dopanty – oxidy La, Ce, Pr, a Nd vykazovaly přítomnost sekundárních fází, jež ovlivňovaly barevnost získaných práškových materiálů negativně. Docházelo k poklesu sytosti a příspěvku žluté složky.

Připravené pigmenty byly hodnoceny z hlediska barevnosti po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické transparentní glazury v množství 10 hmot. %. Stěžejní výsledky poskytovaly pigmenty aplikované do keramické glazury. Nejpriznivěji se v tomto případě projeví příměsi oxidů Tb, Yb a Ho. U těchto pigmentů došlo k mírnému posílení žluté složky b^* a výraznému nárůstu červené složky a^* v porovnání se vzorkem kasiteritové žluti bez příměsi lanthanoidů. Vzhledem k vysoké hodnotě žluté složky je i přes nárůst složky červené výsledný barevný odstín žlutooranžový. Jako důležitý faktor se ukázal obsah zmíněných příměsí x v pigmentu. S rostoucí hodnotou x se zvyšoval jejich příznivý vliv na barevnost až do hodnoty $x = 0,12$. Poté již docházelo ke zhoršení barevných vlastností.

Jako nejlepší pigment z hlediska barevných vlastností byl vyhodnocen pigment o složení $\text{Sn}_{0,83}\text{Tb}_{0,12}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$, kalcinovaný při teplotě 1450 °C ($L^* = 70,58$; $a^* = 22,13$; $b^* = 54,98$). U tohoto pigmentu docházelo k nárůstu červeného odstínu, současně však docházelo k mírnému posílení odstínu žlutého [60].

1.1.7.4 Kasiteritová šed'

Kasiteritová šed' (Tin Antimony Grey Cassiterite) je modrošedým, šedým až šedočerným pigmentem, komerčně známým pod označením C. I. Pigment Black 23. Tento pigment se nejčastěji připravuje keramickou metodou, kde výchozími sloučeninami jsou SnO_2 a Sb_2O_3 ,

případně Sb_2O_5 . V malém množství jsou k výchozím surovinám přidávány další sloučeniny jako např. CaO , CeO_2 , MnO , TiO_2 , SiO_2 , které v pigmentu plní funkci modifikátoru barvy a jsou používány pro jeho zesvětlení [13]. Šedé, případně modrošedé zbarvení je způsobeno příměsemi antimonu. Atomy Sb se poměrně jednoduše včleňují do mřížky SnO_2 , kde nahrazují atomy Sn [61]. Následkem je změna mřížkových parametrů SnO_2 , neboť iontový poloměr Sb^{3+} (0,080 nm) je větší než iontový poloměr Sn^{4+} (0,069 nm) a iontový poloměr Sb^{5+} (0,060) je naopak menší [62, 63]. Samotná mřížka SnO_2 má katalytický účinek na oxidaci Sb^{3+} a ionty antimonu tak mohou vstupovat do tetragonální mřížky oxidu cíničitého jak v mocenství Sb^{3+} tak v mocenství Sb^{5+} . Při vyšších teplotách kalcinace je možné připravit sloučeninu, kde převažuje mocenství Sb^{5+} . Modrošedé zbarvení je zapříčiněno přenosem náboje mezi Sb^{3+} a Sb^{5+} , a to pouze v případě jsou-li oba ionty blízko sebe a v obdobném geometrickém uspořádání [13, 61].

Kasiteritová šed' $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ (kde $x = 0 - 0,5$) byla připravena klasickou keramickou metodou. V rámci výzkumu byl zkoumán vliv výchozí reakční sloučeniny (Sb_2O_3 či Sb_2O_5) na barevné vlastnosti kasiteritové šedi. Oxid cíničitý byl homogenizován s vybraným oxidem antimonu a jednotlivé reakční směsi byly vypalovány v elektrické peci při teplotě 1000 °C a 1300 °C po dobu 6 hodin. Vybrané pigmenty byly následně aplikovány do $\text{K}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ glazury v množství 3 hmot. %. Rentgenovou difrakční analýzou kasiteritové šedi bylo zjištěno, že při teplotě kalcinace 1000 °C vznikaly vedle majoritní fáze odpovídající SnO_2 také sekundární fáze monoklinického Sb_2O_4 a v závislosti na složení rovněž terciární fáze (orthorombického Sb_2O_4 či kubického Sb_6O_{13}). Rostoucí teplota syntézy měla za následek pokles jasové složky L^* a nepatrný nárůst barevných souřadnic a^* a b^* . Jako nejvhodnější se prokázalo použití iontů oxidu Sb_2O_5 jako výchozí reakční sloučeniny. Ideálně zvolená teplota syntézy je 1300 °C, jelikož pouze při této teplotě vznikal jednofázový produkt. Modrošedého zbarvení bylo dosaženo u pigmentu se složením $0,3 \leq x < 0,5$ [61].

Rovněž byla zkoumána možnost přípravy kasiteritové šedi pomocí Pechiniho metody. Pechiniho metoda je založena na polymeraci citrátu kovu za použití etylenglykolu. Pro chelatování kationtů ve vodném roztoku byla použita kyselina citronová a jako přídavek k tvorbě organického esteru byl použit ethylenglykol. Polymerace, která byla podporována zahříváním směsi, vedla ke vzniku homogenní pryskyřice, ve které byly kovové ionty rovnoměrně rozloženy po celé matici. V případě přípravy kasiteritové šedi byl příslušný citrát připraven z $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, použitou dopující příměsí byl Sb_2O_3 . Pro zlepšení rozpustnosti některých látek byla použita kyselina dusičná. Připravené směsi byly kalcinovány v rozmezí teplot 250 - 1200 °C s cílem nalézt rozmezí teplot, během kterého se začíná formovat

kasiteritová struktura a také, během kterého je získán šedý, případně modrošedý odstín pigmentu. Rentgenovou difrakční analýzou a termickou analýzou bylo potvrzeno, že kasiteritová struktura se začíná formovat při teplotách nad 500 °C, prvního barevného zbarvení pigmentu je dosaženo při teplotách nad 800 °C. Připravené práškové materiály byly aplikovány do keramické glazury v množství 12 hmot. % a hodnoceny z hlediska barevnosti (Tabulka 4). Nejvýrazněji se projevoval pigment připravený při teplotě 1000 °C, u kterého bylo pozorováno nejmarkantnější modrošedé zbarvení.

Tento výzkum ukazuje, že Pechiniho metoda je z hlediska intenzity barvy, homogenity a tepelného zpracování pro tento typ pigmentů lepší než konvenční keramická metoda. Využití této metody vede k vysokému stupni homogenity na molekulární úrovni [64].

Tabulka 4: Barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,91}\text{Sb}_{0,09}\text{O}_2$ pigmentů připravených Pechiniho metodou, aplikované do keramické glazury [64]

Teplota [°C]	L^*	a^*	b^*
800	36,59	-1,99	-1,31
900	29,29	-2,95	-5,08
1000	21,38	-7,33	-17,70
1100	27,74	-7,14	-14,68
1200	33,67	-5,99	-5,99

Největším světovým výrobcem kasiteritové šedi je americká společnost Ferro Corporation. Tento pigment vyniká vysokou teplotní odolností, světlostálostí, odolává dobře povětrnostním podmínkám, působení kyselin a alkálií. Tyto jeho přednosti ho předurčují pro použití v plastikařském průmyslu (polyolefiny, PVC, technické polymery, silikony, pryž), pro nátěry (architektonické, průmyslové) a pro použití v keramickém a sklářském průmyslu [65]. Aplikace kasiteritové šedi v praxi si je možné povšimnout na trase londýnského metra, konkrétně na obkladových dlaždicích ve stanici Victoria Line. Pro dosažení modrošedého odstínu obkladů byla použita kasiteritová šed' s příměsí V_2O_5 (1 hmot. %), pomocí které bylo regulováno namodralé zbarvení dlaždic [51].

1.1.7.5 Kasiteritová violet'

Kasiteritová violet' (Chrome Tin Orchid Cassiterite), známá rovněž pod označením C. I. Pigment Red 236, je nejčastěji připravována vysokoteplotní kalcinací zhomogenizované směsi SnO_2 a odpovídajícího množství Cr_2O_3 . V minulosti se předpokládalo, že sytých

fialových odstínů je možné dosáhnout pouze za předpokladu, je-li výchozí surovinou chrómu $K_2Cr_2O_7$. V současnosti, jsou-li správně nastaveny podmínky syntézy, a pokud je zvoleno vhodné množství příměsi chrómu, je možné připravit syté fialové odstíny i za použití Cr_2O_3 . Vzhledem k tomu, že je na současném trhu nedostatek keramických pigmentů s fialovým odstínem, představují sloučeniny na bázi kasiteritové violeti jednu z mála možných alternativ k ekologicky nevyhovujícím vínovým kademnatým pigmentům. [13, 66].

Výsledné odstíny kasiteritové violeti závisí z velké části na množství příměsi iontů chrómu. Připravené pigmenty mohou mít šeríkově růžové, vínové, světle fialové až tmavě fialové zbarvení. Skutečnost, za jakých koncentrací je možné dosáhnout výše uvedených odstínů, popisuje Hurdova teorie. Podle ní je dosaženo typického zbarvení kasiteritové violeti pouze v úzkém rozsahu koncentrací iontů chrómu, přičemž barevný odstín závisí na poměru $Cr_2O_3:SnO_2$. Při koncentracích nad 8 hmot. % Cr_2O_3 se vytrácí fialový odstín a barva přechází do zelena. Je-li obsah vyšší než 10 hmot. % je barva pigmentu již zcela zelená. Tato skutečnost souvisí s omezeným množstvím iontů chrómu, které jsou schopné se v SnO_2 rozpouštět na intersticiální pevný roztok [1, 67]. Barevný odstín lze také ovlivnit pomocí modifikačních a mineralizačních příměsí. Těmi mohou být v případě kasiteritové violeti např. SiO_2 , který zvyšuje jasovou složku pigmentu, také CaO , jenž umožňuje stabilizovat pigment a zvyšuje podíl červené složky či B_2O_3 , který je používán jako mineralizační přísada [1].

Diskuse o oxidačních stavech v jakých jsou přítomny ionty chrómu v mřížce SnO_2 se vedou už celá desetiletí. Původní teorie vycházela z představ jemně (koloidně) vyloučeného Cr_2O_3 na povrchu zrn SnO_2 [68]. Podle Tumanova je fialového zbarvení dosaženo, vstupují-li ionty Cr^{3+} do intersticiálních poloh mřížky SnO_2 [69]. Později byl přijat předpoklad, že v mřížce SnO_2 jsou ionty Sn^{4+} substituovány ionty Cr^{3+} za tvorby tuhého roztoku [70]. Ren a kolektiv elektronovou spinovou rezonancí, reflexní spektroskopií a pomocí měření magnetické susceptibility potvrdili, že fialové zbarvení kasiteritové violeti je způsobeno současnou přítomností Cr^{4+} a Cr^{3+} iontů, přičemž Cr^{4+} ionty jsou zabudovány v mřížce SnO_2 a Cr^{3+} ionty jsou přítomny jako Cr_2O_3 [71]. Stejněho tvrzení jsou i Lopéz-Navarrete a kolektiv, kteří tuto teorii potvrdili rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií, difúzně-reflexní spektroskopií a rovněž také pomocí měření magnetické susceptibility. Podle těchto autorů byla prokázána přítomnost iontů chrómu ve formě klastrů Cr_2O_3 , nanočástic CrO_2 a v malém množství jsou ionty Cr^{4+} zabudované do mřížky SnO_2 [72]. Oproti tomu Pavlov a kolektiv dospěli k závěru, že chróm v kasiteritové violeti je přítomen v oxidačním stavu 3^+ . Výsledky z elektronové absorpční spektroskopie podporují tuto tezi [73]. S dalším tvrzením přichází Julián a kolektiv, kteří pomocí elektronové spinové rezonance zjistili, že chrómové ionty jsou

v systému Cr-SnO₂ přítomny v oxidačních stavech 3+, 4+ a dokonce i 5+ a to v různých množstvích [74]. Přítomnost Cr⁴⁺ a Cr⁵⁺ iontů při studii kasiteritových pigmentů prokázala i voltametrická metoda [75].

Z uvedených studií je patrné, že se chrómové ionty v tomto keramickém pigmentu mohou nacházet v různých oxidačních stavech. Je také zřejmé, že pomocí výše uvedených technik je poměrně složité přesně určit oxidační stav, ve kterém jsou ionty chrómu přítomny.

Kasiteritová violet' je obvykle syntetizována konvenční keramickou metodou. Reakční komponenty, kterými jsou SnO₂ a Cr₂O₃ jsou homogenizovány v planetárním mlýnu a připravené reakční směsi jsou následně kalcinovány v peci za poměrně vysokých teplot (1200 - 1500 °C) [74]. Použití vysokých teplot však může být ekonomicky a energeticky velmi nevýhodné, je však nutné k překonání mřížkové energie pro difúzi iontů [76]. Aby došlo k urychlení průběhu reakce, je nutné snížit vzdálenosti difúzních drah. Dojde-li ke snížení velikosti částic výchozích sloučenin (např. mletím, mechanickou aktivací), zkracují se vzdálenosti difúzních drah a dochází k efektivnějším reakcím mezi reakčními komponentami [77].

Aby se zabránilo výše uvedeným nevýhodám tradiční keramické metody, byla testována nová metoda syntézy kasiteritové violeti. Při využití této metody jsou reakční komponenty rozpuštěny a začínají reagovat při velmi nízkých teplotách (70 °C). Tento způsob syntézy zajišťuje vysoký stupeň homogenity, malé částice a rovněž dochází ke snížení kalcinační teploty. Jako výchozí reakční komponenty byly při syntéze zvoleny následující organické sloučeniny - roztok Cr(acac)₃ a roztok Sn(OiPr)₄·iPrOH, které byly zahřívány pod refluxem při 70 °C po dobu 4 hodin. Během záhřevu vznikla směs sloučenin Sn⁴⁺ a Cr³⁺, které spolu reagovaly za vzniku blíže nespecifikovaného amorfního meziproductu. Tento meziproduct byl následně kalcinován v elektrické peci při teplotách 800, 1000, 1200 a 1400 °C, po dobu 6 hodin, s rychlostí ohřevu 10 °C.min⁻¹. Připravené Sn_{0,98}Cr_{0,02}O₂ pigmenty byly hodnoceny z hlediska fázového složení. Rentgenová difrakční analýza u všech připravených pigmentů prokázala přítomnost jediné krystalické fáze – tetragonálního SnO₂. Co se barevných vlastností týká, intenzivního fialového zbarvení ($L^* = 61,06$; $a^* = 15,95$; $b^* = -12,48$) bylo dosaženo již při teplotě syntézy 800 °C. Při té bylo zbarvení nejvýraznější, s nárůstem kalcinační teploty nedocházelo již ke zlepšení barevných vlastností [74].

Další nekonvenční metodou, kterou je možné připravit kasiteritovou violet', je tzv. pyrolýza kapalných aerosolů. Mezi výhody této metody patří její jednoduchost, možnost kontroly složení vícesložkových systémů během syntézy a za jistých podmínek také kontrola velikosti vznikajících částic. Výchozími sloučeninami pro syntézu pigmentu byly vodné

roztoky $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $\text{SnCl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Koncentrace $\text{SnCl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ byla pro všechny připravované pigmenty pevně stanovena ($c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a koncentrace $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ byla určena tak, aby se molární poměr Cr/Sn pohyboval v rozmezí 0,03 - 0,1. Koncentrace sloučeniny chromu je variabilní proto, aby bylo možné analyzovat vliv množství příměsi na barevné vlastnosti pigmentu. Syntéza pigmentů připravovaných pyrolýzou kapalných aerosolů spočívala v rozprašování roztoků $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $\text{SnCl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pomocí trysek do proudu horkého vzduchu, kde došlo ke vzniku aerosolů. Aerosoly byly poté transportovány do pece, kde při teplotě 250 °C došlo k odpaření těkavých složek. Následně jsou vedeny do další pece, kde se při teplotě 600 °C rozkládaly kovové prekurzory. Připravený béžový meziprodukt byl převeden do platinových kelímků a syntetizován v rozmezí teplot 700 - 1300 °C po dobu 3 hodin s rychlostí ohřevu 10 °C.min⁻¹. Získané práškové materiály byly nejprve podrobeny rentgenové difrakční analýze. Tou bylo zjištěno, že všechny vzorky obsahují jedinou krystalickou fázi a to tetragonální SnO_2 . Vybraný vzorek o složení $\text{Sn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_2$ byl zkoumán pomocí EDX analýzy. Tato analýza potvrdila, že skutečný molární poměr Cr/Sn není 0,04, nýbrž 0,038, neboť bylo ve vzorku detekováno i nepatrné množství zbytkového chlóru. K prvním barevným změnám u pigmentu docházelo již při teplotě syntézy 700 °C, kdy měnil svůj odstín z béžové na červenofialovou. Červenofialový odstín lze přičíst přítomnosti Cr^{6+} na povrchu připravených pigmentových částic. XPS analýza potvrdila přítomnost Cr^{6+} iontů v rozmezí teplot 700 - 1200 °C. Nad touto teplotou červenofialové zbarvení zaniká a pigment je fialový. Z hlediska barevnosti se jako nejzajímavější jeví pigmenty o složení $\text{Sn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_2$ syntetizované při teplotě 1300 °C, neboť se u nich nejvýrazněji projevuje příspěvek modré a červené složky [78].

Následující výzkum se zaměřoval na posouzení vlivu příměsi TiO_2 na barevné vlastnosti kasiteritové violeti. Tento výzkum byl rozdělen na tři etapy. V první etapě byly keramickou metodou syntetizovány práškové materiály o složení $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$. Se záměrem zjistit, při jakých teplotách dochází ke vzniku fialového zbarvení, byly reakční směsi jednotlivě kalcinovány v rozmezí teplot 600 - 1600 °C s výdrží 1h na maximální teplotě. Všechny připravené práškové materiály byly podrobeny rentgenové difrakční analýze, jež prokázala, že všechny získané systémy byly jednofázové, korespondující s tetragonální strukturou SnO_2 . Výsledky z měření barevnosti prokázaly, že světle žlutých odstínů bylo dosaženo v rozmezí kalcinačních teplot 600 - 700 °C, růžové odstíny byly prokazatelné v rozmezí 800 - 1300 °C a nad 1400 °C bylo pozorováno požadované fialové zbarvení. Teplota 1400 °C byla vyhodnocena jako vhodná teplota syntézy pro další etapu výzkumu. V druhé etapě výzkumu byly keramickou metodou připraveny sloučeniny o složení $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ (kde $x = 0 - 0,06$).

Reakční směsi zhomogenizovaných výchozích sloučenin byly kalcinovány za tří různých podmínek kalcinace (1400 °C/24 h, 1400 °C/1 h a 1600 °C/1 h). Cílem této etapy bylo zjistit, jaké je optimální množství příměsi chrómu a jaké jsou optimální podmínky syntézy s ohledem na barevné vlastnosti vzniklého pigmentu. Fázové složení pigmentů bylo ovlivněno nejen množstvím příměsi, ale také právě podmínkami syntézy. Za všech podmínek byla prokázána přítomnost sekundární fáze - Cr₂O₃ již od složení $x = 0,04$. Vypálené práškové směsi byly aplikovány do keramické glazury v množství 5 hmot. % a hodnoceny z hlediska barevnosti. Jako nejvhodnější se pro syntézu těchto pigmentů ukázalo složení Sn_{1-x}Cr_xO₂, kde $x = 0 - 0,03$. Aby bylo dosaženo sytých fialových odstínů, bylo nutné tyto pigmenty syntetizovat při 1600 °C. Ve třetí etapě výzkumu byl zkoumán vliv příměsi TiO₂ na barevné vlastnosti Sn_{0,97-y}Cr_{0,03}Ti_yO₂ (kde $y = 0 - 0,97$). Výchozí suroviny v odpovídajících množstvích byly homogenizovány v planetárním mlýnu a kalcinovány za dvou různých podmínek syntézy (1000 °C/24 h a 1400 °C/1 h). Rentgenová difrakční analýza prokázala u pigmentů s $y \geq 0,07$ jedinou fázi a to tetragonální SnO₂. Zbarvení těchto pigmentů bylo fialové. Bylo-li $y = 0,27$ a $0,475$, vedle hlavní fáze SnO₂ se projevovaly slabé difrakční píky TiO₂. Tyto látky poskytovaly modrofialové zbarvení s nízkou sytostí. Pokud bylo $y \leq 0,77$, dominantní fází byl tetragonální TiO₂ a struktura SnO₂ byla vykázána jako vedlejší fáze. Práškové materiály tohoto složení poskytovaly nevýrazné hnědé odstíny. Pro dosažení nejsytějších fialových odstínů je nutné práškové materiály o složení Sn_{0,90}Cr_{0,03}Ti_{0,07}O₂ syntetizovat při teplotě 1400 °C s dobou zadržet 24 h na této teplotě [79].

Tato disertační práce se zabývá alternativními způsoby přípravy kasiteritové violeti (Sn_{1-x}Cr_xO₂) a možnostmi ovlivnění barevných vlastností pomocí vhodných příměsí. Kromě tohoto pigmentu, se výzkum rovněž soustředil na syntézu nových materiálů se základní kasiteritovou maticí, dopovanou vybranými příměsemi přechodných kovů v kombinaci s vhodnými nábojově-kompenzujícími prvky ve snaze obohatit paletu kasiteritových pigmentů o nové odstíny.



Obr. 2: Aplikace kasiteritové violeti produkované firmou Glazura s.r.o. do transparentní keramické glazury (vpředu) a do bílé krycí glazury (vzadu) [80]

1.1.8 Sloučeniny používané k přípravě studovaných SnO₂/Cr pigmentů

Základ kasiteritové violeti tvoří mřížka SnO₂ odpovídající minerálu kasiteritu. Vlastnosti a obecné charakteristiky oxidu cínitého byly popsány v kapitole 1.1.7.2.

1.1.8.1 Oxid chromitý

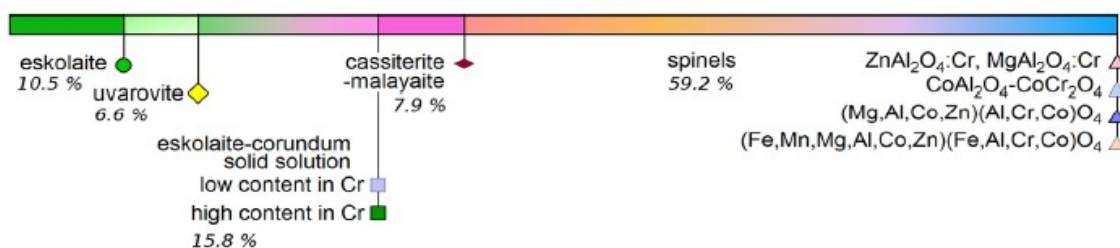
Oxid chromitý se v přírodě vyskytuje v podobě minerálu eskolaitu. Základ tohoto tmavě zeleného až černého minerálu tvoří hexagonální krystalová struktura korundového typu, která obsahuje až 94,1 % Cr₂O₃. Naleziště tohoto minerálu se nacházejí zejména ve Finsku, Irsku a Guyaně [81]. Průmyslově se tento oxid připravuje tepelným rozkladem dichromanu amonného nebo redukcí dichromanu draselného (příp. sodného) sírou. Oxid chromitý je možné rovněž připravit termickým rozkladem CrO₃, rovněž vzniká jako konečný produkt spalování chrómu [51]. Výrobou Cr₂O₃ z dichromanů dochází ke vzniku nemalého množství odpadu obsahujícího ionty Cr⁶⁺, které jsou škodlivé nejen pro životní prostředí, ale i pro lidské zdraví. Šestimocným sloučeninám se přičítají alergenní, mutagenní, teratogenní a také karcinogenní účinky. Karcinogenní účinky Cr⁶⁺ sloučenin byly pozorovány již na konci 19. století, kdy byly ve Skotsku popsány nádory nosu u zaměstnanců pracujících s pigmenty na bázi sloučenin chrómu.

Ve 40. letech 20. století byly provedeny epidemiologické studie, které potvrdily zvýšený výskyt rakoviny plic, žaludku, prostaty a kostí u osob pracujících v chromovém průmyslu [82]. Z tohoto důvodu byly zkoumány alternativní možnosti přípravy Cr₂O₃ jako např. sonochemický proces [83], sol-gel metoda [84] a srážení [85]. Při nich však vznikají i šestimocné sloučeniny chrómu, navíc jsou tyto způsoby přípravy složité, tudíž je velmi obtížné přenést tyto výroby do průmyslového měřítko. V současné době je tak hledán účinný a ekologický způsob přípravy Cr₂O₃, který by eliminoval přítomnost šestimocné sloučeniny chrómu [86]. Toxicita Cr³⁺ je nižší než u ostatních esenciálních prvků mědi, jódu, zinku, manganu a zvláště selenu, toxické účinky Cr³⁺ sloučenin se projevují až při mimořádně vysokých dávkách. Pro příklad limitní hodnota US EPA pro Cr⁶⁺ a rozpustné soli je 0,003 mg/kg/den, za to pro Cr³⁺ je vyšší - 1,5 mg/kg/den [82]. Z důvodu toxicity Cr⁶⁺ sloučenin společnosti vyrábějící Cr₂O₃ pečlivě kontrolují a dodržují limity pro rozpustný Cr⁶⁺ tak, aby byl produkt vhodný pro různé aplikace, včetně kosmetického průmyslu, výroby barev, plastů a stavebních materiálů [87].

Oxid chromitý nachází uplatnění v celé řadě aplikací např. jako katalyzátor, elektrodový materiál pro superkondenzátory, solární absorbér nebo jako pigment [86]. Využívá se také

k maskování ve vojenství, neboť dokáže odrážet infračervené světlo stejně jako chlorofyl obsažený v rostlinách. Oxid chromitý může mít v závislosti na velikosti částic světle zelené až tmavě zelené zbarvení s kovovým leskem. Je vysoce teplotně stabilní ($T_f = 2435\text{ }^\circ\text{C}$), nerozpouští se ve vodě ani v alkoholech a je vysoce rezistentní vůči působení kyselin a alkálií. Jelikož vyniká výbornou světlostálostí a dobře odolává atmosférickým vlivům, bývá používán jako pigment k probarvování cementu či střešních krytin [88]. Oxid chromitý je abrazivní a může být rovněž použit k leštění drahých kovů [7, 88].

Oxid chromitý používaný jako pigment obsahuje 99,1 - 99,5 % Cr_2O_3 a malé množství dalších sloučenin jako Al_2O_3 a SiO_2 . Jeho částice jsou kulovité a střední velikost částic se pohybuje okolo $0,3\text{ }\mu\text{m}$ [88]. Tento oxid může být využíván také k syntéze celé řady dalších pigmentů. V závislosti na množství, podmínkách syntézy, typu základní mřížky (do které ionty chrómu vstupují jako chromofor) a v závislosti na typu použitých sekundárních příměsí je možné připravit pigmenty s celou řadou barevných odstínů (Obr. 3) [89].



Obr. 3: Možné barvené odstíny pigmentů, obsahujících Cr_2O_3 včetně procentuálního zastoupení tohoto typu pigmentů produkovaných firmou Manufacture de Sèvres [89]

1.1.8.2 Oxidy vybraných lanthanoidů

V rámci této disertační práce bylo k syntéze použito oxidů vzácných zemin - ceru, praseodymu a terbia. Z minerálů, které obsahují lanthanoidy, mají průmyslově největší význam monazit (směsný fosforečnan lanthanu, thoria a dalších lanthanoidů) a bastnezit (fluorid - uhličitan lanthanu a lanthanoidů $\text{M}^{\text{III}}\text{CO}_3\text{F}$). Významná naleziště monazitu se nacházejí v Indii, Jihoafrické republice, Brazílii, Austrálii a Malajsii. Důležitá naleziště bastnezitu jsou v americké Nevadě. Úpravou rud jsou získávány koncentráty, které se rozkládají kyselou nebo zásaditou cestou. Oxidy lanthanoidů, kterými se zabývá tato práce, tj. oxidy ceru, praseodymu a terbia jsou konečným produktem spalování kovů nebo žhání hydroxidů, uhličitanů či dusičnanů. Nejstabilnějšími oxidy těchto lanthanoidů jsou CeO_2 , Pr_6O_{11} a Tb_4O_7 [51].

Nejstabilnějším oxidem ceru je **oxid ceričitý CeO₂**, který svou strukturou odpovídá minerálu fluoritu. Jsou-li soli ceru kalcinovány ve vzduchu nebo je-li přítomen kyslík, vzniká tento čtyřmocný oxid ceru. Seskvioxid ceru Ce₂O₃, může být připraven za silně redukujících podmínek, je ale velmi nestabilní na vzduchu a ve vodě se snadno přeměňuje na CeO₂. Oxid ceričitý je sice rozpustný v minerálních kyselinách, ale může být obtížné jej rozpustit, pokud k němu není přidána stopa redukčního činidla, jako je peroxid vodíku. Za určitých okolností může vykazovat velké odchylky od stechiometrie CeO_{2x}, kde *x* může být až 0,3. Barva oxidu je citlivá nejen na stechiometrii, ale také na přítomnost dalších lanthanoidů. Čistý CeO₂ je velmi světle žlutý, avšak i jen mírná stopa Pr iontů (cca 0,02 hmot. %) má za následek zbarvení do žlutohnědé, které lze připsat přechodům Ce⁴⁺ - Pr³⁺. Silně nestechiometrické vzorky oxidu ceričitého mohou být až modré [7]. Oxid ceričitý se používá pro leštění skleněných zrcadel, skleněných desek, televizních trubíc, oftalmologických čoček a přesné optiky. Chrání také sklo před sluneční energií, před zhnědnutím a změnou barvy způsobenou ozářením. Bývá proto součástí skla pro čelní strany televizních obrazovek, které jsou pod neustálým bombardováním elektronovými paprsky. Oxid ceričitý dokáže účinně vstřebávat ultrafialové záření, pro viditelné světlo je však propustný. Částečně pohlcuje vlhkost a je také schopen na sebe vázat malá množství CO₂ z atmosféry [88]. Vzhledem ke své vysoké teplotní stabilitě (*T*_t = 2600 °C) [90], je možné CeO₂ využít jako vysokoteplotní pigment. Pigmenty na bázi CeO₂ se vyznačují tepelnou stabilitou, intenzivní barvou a velkou krycí schopností. Vzhledem k vysoké odolnosti vůči vysokým kalcinačním teplotám a vůči atakům roztavených sklovin v glazurách a smaltech, patří tyto pigmenty do skupiny keramických pigmentů. Jsou vhodné pro všechny typy keramických glazur [91].

Oxid praseodymu se nejčastěji vyskytuje ve své nejstabilnější formě - jako Pr₆O₁₁. Ionty praseodymu jsou ve sloučenině Pr₆O₁₁ dostupné ve dvou oxidačních stavech (4PrO₂.Pr₂O₃). V teplotním rozmezí od 260 do 300 °C se smíšený oxid Pr₆O₁₁ redukuje na Pr₂O₃ dle rovnice:



V rozmezí teplot 300 – 400 °C v oxidačním prostředí dochází k oxidaci dle rovnice:



Při přípravě vysokoteplotních pigmentů lze tedy předpokládat, že se ionty praseodymu do hostitelské mřížky zabudovávají v mocenství Pr⁴⁺ [91].

Tento tmavě zelený, hnědočerný až černý oxid má vysoký bod tání ($T_i = 2500 \text{ }^\circ\text{C}$). Používá se k přípravě keramických pigmentů a pigmentů používaných k probarvování skla. Pro získání Pr_6O_{11} ve vyšší čistotě je nutné tento oxid rozpustit v kyselině chloristé. Vysráží se jako oxalát a sůl a následně se vypaluje při teplotě $650 \text{ }^\circ\text{C}$ [92]. Komerčně nejpoužívanějším pigmentem, k jehož přípravě bylo využito Pr_6O_{11} je žlutý Pr-ZrSiO_4 (C. I. Pigment Yellow 159). Tento pigment obsahuje přibližně 55,8 hmot. % ZrO_2 , 35,2 hmot. % SiO_2 , 5 hmot. % Pr_6O_{11} a zbytek tvoří Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O a HfO_2 . Používá se převážně k probarvování keramických glazur a hliněných výrobků [13, 93]. Studované jsou rovněž Pr-CeO_2 pigmenty. Ty mohou mít v závislosti na použitém množství výchozích surovin a na podmínkách syntézy v glazuře načervenalé až červenohnědé odstíny [94].

Oxid terbia Tb_4O_7 je hnědý až černohnědý, ve vodě nerozpustný prášek, který se za zvýšených teplot rozkládá na Tb_2O_3 , jež se zvyšující se teplotou oxiduje až na ne příliš stabilní formu TbO_2 . Při syntéze vysokoteplotních pigmentů tak lze předpokládat, že se ionty terbia převážně zabudovávají do hostitelské mřížky jako Tb^{4+} . Směsný oxid terbia se používá k přípravě dalších sloučenin terbia, jako aktivační činidlo pro fluorescenční pigmenty a k výrobě optických a laserových skel. Kompozit $\text{CeO}_2\text{-Tb}_4\text{O}_7$ se používá jako katalyzátor pro automobilové výfuky [95]. V keramickém průmyslu je Tb_4O_7 zkoumán jako dopant pro výrobu některých pigmentů jako např. červenooranžový až hnědočervený Tb-CeO_2 [96], žlutý $\text{Y}_{1,86-x}\text{M}_x\text{Tb}_{0,14}\text{O}_{3-x/2x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Ba}$) [97] nebo jako NIR reflektující $\text{Tb-SrM}_2\text{O}_4$ (kde $M = \text{Sn}, \text{Zr}$) [98].

1.1.8.2.1 NEOLOR™ pigmenty

V současnosti existuje pouze málo tzv. *High Performance Pigments* v barevném rozsahu od žluté po červenou, které by byly termicky a chemicky stabilní, rovněž odolné vůči povětrnostním vlivům a také vůči slunečnímu záření. Hlavní zdroje žlutých, oranžových a žlutých pigmentů představovaly vždy pigmenty na bázi kadmia (žlutý CdS , vínový CdS.CdSe), chromanové pigmenty (žlutý PbCrO_4 , oranžový PbO.PbCrO_4 , červený $2 \text{ Pb(OH)}_2.\text{PbCrO}_4$) a žlutý BiVO_4 . S cílem nalézt produkty, které by disponovaly současně vysokou barvivostí, krycí schopností, termickou stabilitou, světlostálostí a zároveň by byly ekologicky bezproblémové, byly vyvinuty pigmenty založené na prvcích vzácných zemin souhrnně označujících se jako NEOLOR™ pigmenty. Tyto sloučeniny získaly v posledních letech značnou pozornost díky svým zajímavým optickým a magneto-optickým vlastnostem.

Lanthanoidy spolu se sírou tvoří širokou škálu sloučenin, jako jsou sulfidy či oxysulfidy. Mezi nimi se zdají být potenciálně barevně nejzajímavější seskvisulfidy (sulfidy, jež v molekule obsahují tři atomy síry). Nejvyšší pozornost je věnována sulfidům ceru Ce_2S_3 , který se zdá být nejstabilnější z hlediska intenzity a čistoty barvy. Sulfid ceru je znám ve třech modifikacích α , β a γ , které jsou stabilní za rozdílných teplot a vykazují různá zbarvení. V modifikaci α - Ce_2S_3 je tento pigment černohnědý, stabilní do $900\text{ }^\circ\text{C}$ a z hlediska barevnosti nemá velký význam. V modifikaci β - Ce_2S_3 se v podstatě jedná o oxysulfid, neboť obsahuje malé množství kyslíku, který substituuje atomy síry. Jeho barva je červenofialová a odstín významně ovlivňuje množství kyslíku ve sloučenině. Teplotně nejstabilnější modifikací je γ - Ce_2S_3 , který je tmavě červený a lze ho připravit při teplotách vyšších než $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Dopováním kationty alkalických kovů lze dosáhnout změny barvy na oranžovou v závislosti na typu dopantu a jeho množství. Světle oranžový odstín lze získat částečnou substitucí Ce iontů za ionty jiných lanthanoidů. Materiály Ce_2S_3 jsou chemicky odolné, dobře absorbují UV záření, fotokatalytický účinek u nich nebyl pozorován. Používají se primárně pro barvení plastů a polymerních materiálů. Dají se použít rovněž i do nátěrových hmot, kde byly testovány pro automobilovou úpravu (akrylátovo-isokyanátová pojiva), jako architektonické nátěry na bázi olejů a barvy na bázi vody. Také je možné je zařadit mezi NIR reflektující pigmenty (tzv. cool pigmenty) [15].

1.1.9 Sloučeniny používané k přípravě pigmentů na bázi SnO_2 - ZnO - Ta_2O_5

1.1.9.1 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý se v přírodě vyskytuje jako minerál zinkit, který obsahuje malé množství manganu a jiných příměsí, díky nimž může být barva minerálu žlutooranžová až červená. Pro použití v průmyslu je používán synteticky vyráběný ZnO. Tento bílý jemnozrnný krystalický materiál s hexagonální strukturou wurtzitového typu je nejdůležitější sloučeninou zinku [99]. Vyrábí se spalováním par zinku v proudu vzduchu, a to buď rovnou po pražení rudy, nebo, má-li se vyrobit čistější a bělejší produkt, z par získaných z předem vyčištěného zinku. Žloutnutí ZnO během zahřívání je způsobeno odpařováním části atomů kyslíku z krystalové mřížky za vzniku nestechiometrické fáze Zn_{1+x}O ($x \leq 70\text{ ppm}$). Nadpočetné atomy Zn způsobují mřížkové poruchy, které zachycují elektrony a ty mohou být excitovány absorpcí viditelné části spektra [51]. Celosvětová produkce oxidu zinečnatého překračuje v současné době milion tun. Rozsah použití tohoto oxidu je velmi pestrý. Používá se jako přísada při

výrobě pryže, kde zkracuje dobu vulkanizace (více než 50 % z celkového vyrobeného množství), dále je aplikován do cementů a betonů. Oxid zinečnatý je hojně využívaným bílým pigmentem do barev a nátěrů, používá se ve výrobě speciálních skel, emailů a glazur. Důležitý je také ve výrobě feritů, spinelů typu $Zn_xM_{1-x}Fe_2O_4$, které obsahují ještě další dvojmocný kationt ($M = Mn, Fe$). ZnO nalézá své uplatnění rovněž v elektronice (varistory, transparentní elektrody v LCD, tenkovrstvé tranzistory, světlo emitující diody), sensorice (vodivostní senzory pro sledování redukčních – H_2, CO, CH_4 nebo oxidačních – O_2, O_3, NO_x složek v plynné fázi), jako katalyzátor některých organických reakcí, jako UV absorpční přísada do kosmetických přípravků či jako složka léčiv a potravinových doplňků [51, 100]. Pro člověka je oxid zinečnatý obecně považován za bezpečnou látku, avšak vykazuje vysokou akutní i chronickou toxicitu pro vodní organismy. Se stále se zvyšující produkcí nano-ZnO se však znovu otevřela otázka jeho potenciální toxicity i pro další buněčné organismy [101].

1.1.9.2 Oxid tantaličný

V přírodě se tantal vyskytuje jako minerál tantalit či coltan. Coltan je černá ruda kolumbitu-tantalitu, ze které se získávají vzácné kovy niob a tantal. Až osmdesát procent světových zásob této rudy se nachází v Konžské demokratické republice [102]. Ruda se alkalicky taví nebo vyluhuje kyselinami. Poté se převede na oxidy Nb_2O_5, Ta_2O_5 a provádí se redukce sodíkem nebo uhlíkem [103]. Oxid tantaličný je bílá amorfnní či polykrystalická látka, která je nerozpustná ve většině rozpouštědlech. Vyskytuje se ve dvou modifikacích jako nízkoteplotní $\alpha-Ta_2O_5$ a vysokoteplotní $\beta-Ta_2O_5$. Přechod mezi těmito formami je pomalý a reverzibilní a probíhá v rozmezí teplot 1000 - 1300 °C. Ta_2O_5 má vysoký index lomu a nízkou absorpci viditelného světla, díky čemuž nachází uplatnění v tenkých antireflexních povlacích [104]. Tento oxid má dále velký význam především v mikroelektronickém průmyslu. Pro svou vysokou relativní permitivitu se používá jako dielektrikum pro výrobu tenkovrstvých kondenzátorů. Díky vysokému indexu lomu ($n = 2,2$) je využíván v optickém průmyslu pro výrobu optických filtrů a jiných zařízení. Systém $SnO_2-Ta_2O_5-ZnO$ je zkoumán zejména jako materiál pro přípravu elektronických součástí (tzv. varistorů) s definovaným elektrickým odporem, který se mění s použitým napětím [105].

1.2 Hodnocení barevnosti

Dle uspořádání valenčních elektronů lze atomy či ionty dělit na čtyři skupiny. Do první skupiny patří atomy, jejichž orbitály jsou elektrony zcela obsazeny. Nedochází tak k jejich zbarvení, poněvadž neabsorbují ve viditelné části spektra (např. ZnO, BaSO₄, litopon). Ve druhé skupině jsou atomy, jež nemají zcela zaplněný jen poslední orbital. Obvykle bývají bezbarvé. Třetí skupinu tvoří atomy s ne zcela zaplněnými *d*-orbitály. Do této skupiny patří prvky a jejich ionty, které vytvářejí energetické možnosti pro absorpci ve viditelné části spektra, jejich ionty jsou obvykle barevné (např. NiO, Cr₂O₃). Poslední, avšak neméně důležitou skupinou jsou atomy a ionty s ne zcela zaplněnými *f*-orbitály. Sem patří prvky vzácných zemin (lanthanoidy), které také mohou způsobovat barevnost [1, 9]. Umístění atomů v krystalové mřížce však vymezuje hladiny energie, které jsou k dispozici elektronům. Z tohoto důvodu může mít chromofor odlišnou barvu v jiném krystalu či v jiné krystalové mřížce v témže krystalu [7].

V současnosti je možné barevnost hodnotit několika způsoby. Starší, méně přesné metody využívají hodnocení barev vizuálním způsobem. Hodnocení je výrazně ovlivněno citlivostí oka pozorovatele a je nutné předem definovat zdroj osvětlení, úhel pozorování a pozadí za hodnoceným předmětem. Pro účely subjektivního hodnocení a vzájemného porovnávání barev byly vypracovány tištěné atlasy (vzorníky) barev [106].

Aby bylo možné popsat barevnost vzorků nezávisle na subjektivním dojmu jednotlivého pozorovatele, bylo nutné nahradit lidské oko vhodnými přístroji, neboť vnímání barvy lidským okem je velmi ovlivněno použitým zdrojem osvětlení, úhlem měření a pozorování, velikostí vzorku a pozadím za měřeným objektem. Pro objektivní hodnocení barev a jejich následný numerický popis je nutné především charakterizovat osvětlení (zdroj světla) a úhel pozorování vzorku. Světelné zdroje (světlo A, B, C, D) jsou normované a jejich spektrální rozdělení je odlišné. Standardní osvětlení D65 (kde číslo 65 odpovídá teplotě barvy 6500 K) se používá k výpočtu barevnosti v denním světle včetně UV oblasti. Rovněž musí být charakterizován úhel pohledu, poněvadž barva předmětu se liší, pokud je vzorek pozorován zblízka či z dálky. U zorného pole do 4° se pro výpočty využívá 2° standardní pozorovatel (barevný pohled z dálky); pro zorné pole nad 4° se používá 10° doplňkový (barevný pohled zblízka) [107, 108, 109].

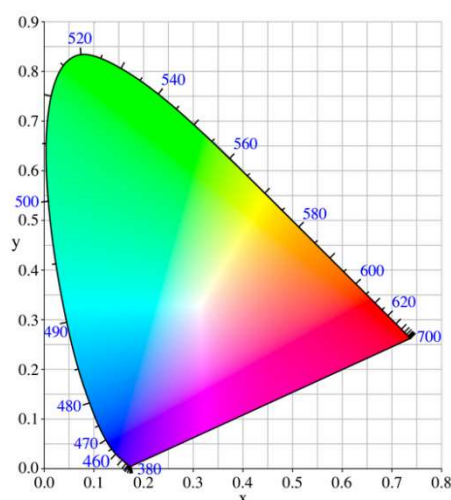
V kolorimetrii je kvantifikace barvy založena na tzv. trojkomponentní teorii barevného vidění, která uvádí, že lidské oko obsahuje receptory pro tři primární barvy (červenou, zelenou a modrou) a všechny barvy jsou považovány primárně za směsi těchto tří barev.

V kolorimetrii jsou tyto komponenty označovány jako souřadnice X , Y , Z [107, 108]. Jeden z prvních matematicky vytvořených barevných systémů je prostor $CIE XYZ$ (1931). V tomto systému lze složku X považovat za míru červené barvy, složku Y za míru zelené barvy a složku Z za míru barvy modré.

Znázorňování trichromatických složek v tomto systému je značně nepraktické, z tohoto důvodu byly do kolorimetrického trojúhelníku vynášeny trichromatické souřadnice x , y , z , které lze jednoduše určit z následujících vztahů:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (a)$$

Jelikož se trojrozměrné zobrazení jeví rovněž jako velmi nepraktické, využívá se pouze rovinného zobrazení barevnosti pomocí souřadnic x a y . Hodnoty x , y , příp. Y je možné zobrazit v tzv. chromatickém diagramu. Ten umožňuje ilustrativní náčrt veškerých viditelných barev a vyjadřuje vztahy mezi nimi. Převedením čistých spektrálních barev na souřadnice x , y , získáme v chromatickém diagramu tvar podkovy, známý jako spektrální locus. Protože jsou všechny viditelné barvy definované jako směs čistých spektrálních barev, musí se nacházet uvnitř této křivky. Uprostřed diagramu je umístěn bod, jehož přesné souřadnice závisí na volbě smluvního světla a odpovídá bílé barvě. Úsečka spojující koncové body podkovy je nazývána purpurová linie nebo purpurová hranice. Barvy na této linii jsou složeny ze směsi čistého fialového světla o vlnové délce 380 nm a čistého červeného světla o vlnové délce 700 nm [108 - 110].



Obr. 4: Chromatický CIE diagram (1931) [111]

Protože mezi značné nevýhody předchozích systémů patří vizuální nerovnoměrnost a nerovnoměrné odstupňování barev, začal se od roku 1976 používat prostor tzv. stejných barevných diferencí *CIE L*a*b**. Hodnoty pravoúhlých souřadnic L^* , a^* , b^* byly získány převodem naměřených složek X , Y , Z dle následujících vztahů:

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

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

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

$$X/X_0, Y/Y_0, Z/Z_0 > 0,01$$

kde X , Y , Z , jsou trichromatické složky pozorovaného objektu, X_0 , Y_0 , Z_0 jsou trichromatické složky použitého smluvního světla s $Y_0 = 100$.

V barevném prostoru tzv. stejných barevných diferencí *CIE L*a*b** odpovídá souřadnice L^* jasu a nabývá hodnot od 0 (černá) do 100 (bílá). Hodnoty souřadnic a^* i b^* ve své podstatě nemají numerický limit a vyjadřují barevný tón ($+a^*$ – červená, $-a^*$ – zelená; $+b^*$ – žlutá, $-b^*$ – modrá). Pro lepší a přesnější popis barvy bývá vedle pravoúhlých souřadnic L^* , a^* , b^* využíváno cylindrických souřadnic L^* , S a H° , pro které platí:

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

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

$$H^\circ = \text{arc tg } (b^*/a^*) \quad (g)$$

Souřadnice L^* odpovídá jasu a souřadnice S vyjadřuje sytost, popřípadě čistotu barvy a určuje, jak moc se barva liší od šedé. Čím je hodnota sytosti vyšší, tím čistější je výsledný odstín barvy. Další neméně důležitou cylindrickou souřadnicí je úhel barvy H° . Je to úhel, který svírá přímka procházející místem vzorku v a^* , b^* diagramu a bodem $a^* = b^* = 0$ s kladnou osou a^* a kde jednotlivé barvy jsou umístěny pod následujícími úhly: červená ($350 - 35^\circ$), oranžová ($35 - 70^\circ$), žlutá ($70 - 105^\circ$), zelená ($105 - 195^\circ$), modrá ($195 - 285^\circ$) a fialová ($285 - 350^\circ$) [112 - 114].

Hodnota celkové barevné difference ΔE_{CIE}^* umožňuje kvantitativní popis vnímatelné difference mezi barevným standardem a vzorky. Tato hodnota poskytuje možnost vzájemně

mezi sebou připravené předměty porovnávat. To je obzvláště důležité v průmyslu, kde je dbán důraz na reprodukovatelnost, stabilitu či případně neměnnost barevného odstínu. Hodnotu celkové barevné difference ΔE_{CIE}^* je možné učit z rovnice:

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

kde pro barevnou diferenci mezi dvěma pigmenty platí:

$$\Delta L^* = L_S^* - L_T^* \quad (i)$$

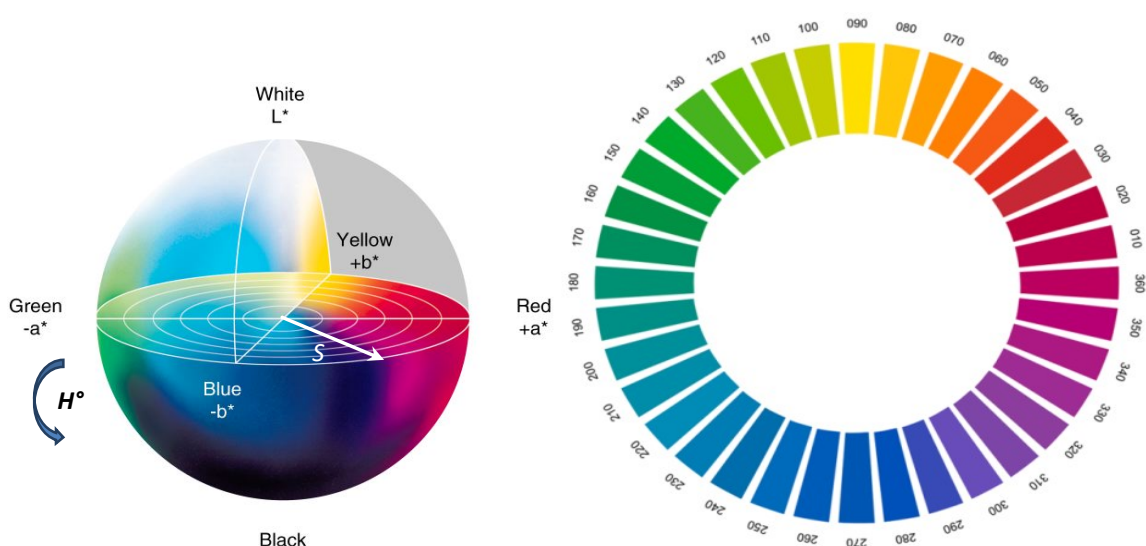
$$\Delta a^* = a_S^* - a_T^* \quad (j)$$

$$\Delta b^* = b_S^* - b_T^* \quad (k)$$

L_S^*, a_S^*, b_S^* barevné souřadnice vzorku

L_T^*, a_T^*, b_T^* barevné souřadnice standardu

Hodnoty celkové barevné difference ΔE_{CIE}^* do 0,5 je možné popsat jako difference, které nejsou rozpoznatelné lidským okem. Hodnoty v rozmezí od 0,5 do 1,5 definujeme jako stěží postřehnutelnou barevnou diferencí a hodnoty do 3 jako postřehnutelnou diferencí. Nad hodnotou $\Delta E_{CIE}^* > 3$ se dá hovořit o velké barevné diferencí. Celková barevné difference ΔE_{CIE}^* však neidentifikuje povahu difference. Proto je vhodné zároveň s celkovou hodnotou barevné difference určit i jednotlivé odchylky v jasové složce ΔL^* a rozdíly mezi barevnými souřadnicemi $\Delta a^*, \Delta b^*$ [107, 108, 115].



Obr. 5: CIE $L^*a^*b^*$ barevný prostor (vlevo), barevné odstíny dle hodnot H° (vpravo) [116, 117]

1.3 Měření distribuce velikosti částic

Velikost částic pigmentů je důležitým parametrem, neboť má vliv na povrchové vrstvy, do nichž jsou pigmenty aplikovány. Při výrobě je tedy nutné sledovat nejen střední velikost částic pigmentu ale také její distribuci. Tyto vlastnosti poté rozhodují o možnostech jeho technologického použití. Rovněž úzce souvisí s optickými vlastnostmi – s mechanismem rozptylu světla v nátěrovém filmu či glazuře. Je tedy možné obecně konstatovat, že velikost a distribuce částic souvisí také s barvivostí a kryvostí pigmentu.

Práškové materiály jsou často tvořeny částicemi s poměrně širokou distribucí a to především díky přítomnosti sekundárních částic. Tyto sekundární částice mnohdy vznikají již při přípravě materiálu (např. při kalcinaci, sušení či mletí). Jsou-li sekundární částice k sobě poutány pouze slabými elektrostatickými či magnetickými silami (tzv. aglomeráty), je možné tyto částice od sebe oddělit pomocí ultrazvukových generátorů. Pokud by k rozrušení částic nedošlo, mohlo by docházet ke zkreslenému a nepřesnému vyhodnocení distribuce velikosti částic [118].

1.3.1 Měření distribuce velikosti částic pigmentů pomocí laserové difrakce

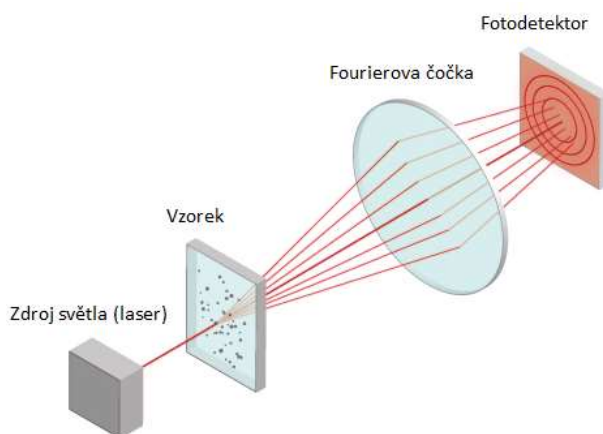
V současné době je laserová difrakce nejvíce využívaná metoda pro analýzu velikosti částic. Mezi výhody této metody patří její jednoduchost, rychlost měření, široký rozsah použití (částice s velikostí od nm po mm) a také vysoká reprodukovatelnost měření. Při využití metody laserové difrakce je velký počet částic osvětlen současně a difrakční obraz, snímáný fotodetektořem představuje superpozici interferenčních obrazů jednotlivých částic. Koncentrace částic v připravené suspenzi tak musí být natolik nízká, aby nedošlo k překryvu částic a k zabránění mnohonásobnému odrazu. Zároveň však musí být koncentrace dostatečně vysoká k tomu, aby se docílilo přijatelného poměru signálu k šumu [119].

Metoda využívající laserové difrakce je založena na měření změn intenzity rozptýleného světla při průchodu laserového paprsku dispergovaným vzorkem. Dopadem laserového paprsku na povrch částice, dojde k částečné absorpci světla a zbylé světlo se rozptýlí do prostoru kolem částice. Přítomností částic ve vzorku tak dochází k difrakci laserového paprsku a vzniklé difrakční úhly tak jsou nepřímo úměrné velikosti částic. Malé částice poskytují velké difrakční úhly a intenzita záření klesá v závislosti na velikosti částice. Velké částice naopak rozptylují světlo v malých difrakčních úhlech, zato s větší intenzitou. Množství

rozptýleného světla v různých směrech je následně využito k výpočtu distribuce velikosti částic. Vše je snímáno detektorem a následně vyhodnoceno pomocí Mieho či Fraunhoferovy teorie [120].

Fraunhoferova difrakční teorie byla vyvinuta pro velké neprůhledné částice, jejichž průměr je větší než vlnová délka dopadajícího záření ($d > 0,1 \mu\text{m}$). Tato teorie nevyžaduje znalost optických vlastností zkoumaných materiálů. Většina starších přístrojů využívá ke stanovení distribuce velikosti částic Teorii Fraunhoferovy aproximace. V dnešní době jsou přístroje založeny na možnosti měření velikosti částic jak pomocí Fraunhoferovy teorie, tak pomocí teorie Mieho, která je v současnosti upřednostňována, neboť bere v potaz optické vlastnosti materiálů a poskytuje tak přesnější výsledky měření [121].

Přístroj pro měření velikosti částic pomocí laserové difrakce obsahuje světelný zdroj (nejčastěji He-Ne laser), průtokovou optickou celou, tzv. Fourierovu čočku, která zajišťuje, aby světlo rozptýlené v určitém úhlu dopadalo na určitý segment fotodetektoru a fotodetektor, který převádí optický signál na elektrický, jenž je dále transformován do počítače a použit ke generaci dat. Vzdálenost mezi světelným zdrojem, optickou průtokovou celou a detektorem signálu (stejně tak i poloha a rozlišení detektoru) určuje rozsah měření, kterého je možné docílit [119].



Obr. 6: *Uspořádání laserového difraktometru [122]*

1.4 Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM)

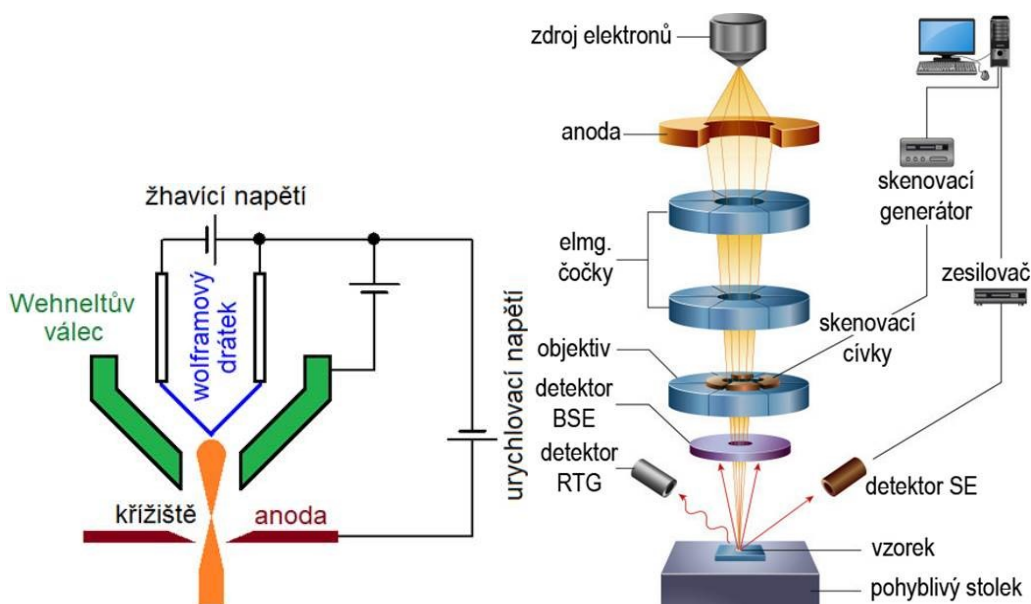
Mezi nejznámější elektronové mikroskopické metody, nabývající stále na větším významu zejména pro svou univerzálnost a jednoduchost přípravy preparátu k pozorování, patří řádkovací mikroskopie (Scanning Electron Microscopy). Pomocí této metody je možné

získat snímky povrchů širokého spektra materiálů (včetně morfologie nanostruktur) [123]. Řádkovací elektronový mikroskop dovoluje pozorovat a charakterizovat organické i neorganické materiály. Zdrojem elektronového svazku je elektronová tryska (katoda, Wehneltův válec a urychlovací elektroda - anoda). Používané urychlovací napětí je 50 V - 30 kV. Elektromagnetické čočky a objektiv soustřeďují elektrony do úzké stopy na preparát, tomu napomáhá i aperturní clona. Bod, do něhož jsou paprsky soustředěny, se posunuje po preparátu systémem řádkovacích cívek.

Řádkování elektronového paprsku po povrchu preparátu řídí řádkovací generátor synchronně s řádkováním obrazovky displeje. Odražené, případně sekundárně emitované elektrony od preparátu, zachycuje detektor (kolektor). V detektoru se vzniklý proud zesiluje a moduluje se jím jas stopy na obrazovce displeje. Tak vzniká obraz povrchu preparátu. Řádkovací mikroskopy využívají k zobrazování vzorku obvykle sekundárně emitované elektrony (SE) či zpětně odražené a rozptýlené elektrony (BSE). V zobrazení povrchu pomocí sekundárně emitovaných a zpětně odražených elektronů je rozdíl. Množství sekundárně emitovaných elektronů je ovlivněno hlavně nerovnostmi povrchu, množství zpětně odražených elektronů pak hlavně chemickou povahou (atomovým číslem - Z) vzorku v daném místě povrchu. Proto se někdy oba způsoby kombinují nebo využívají současně. Rozlišovací schopnost u těchto mikroskopů bývá obvykle 10 - 20 μm .

Dalším typem emitovaného záření je tzv. charakteristické rentgenové záření, které vzniká, pokud místo po uvolnění elektronu z dané energetické hladiny obsadí elektron, který se původně nacházel na vyšší energetické hladině. Při přeskoku na nižší energetickou hladinu se toto záření uvolňuje a rovněž přispívá k celkovému obrazu analyzovaného vzorku. Je-li elektronový mikroskop vybaven vhodným detektorem, lze toto rentgenové záření, jež dosahuje pro každý prvek určité specifické energie, využít k identifikaci prvků obsažených ve vzorku. Hovoříme pak o tzv. energiově disperzní analýze paprsků X (Energy Dispersive X-ray Analysis - EDX) [123, 124].

Velká výhoda SEM spočívá v přípravě vzorků. Jeho velikost je omezena pouze rozměry komory, případně držáku vzorku. Základním předpokladem je, aby vzorek byl elektricky vodivý. Na nevodivé materiály či biologické vzorky se nanáší velmi tenká vrstvička vodivého materiálu (10 - 20 nm), většinou zlata [125, 126].



Obr. 7: Schéma mikroskopu SEM [127]

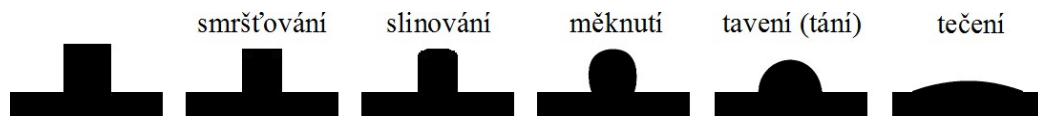
1.5 Žárová mikroskopie

Tato metoda sleduje změny vlastností analyzovaného vzorku, jež je vystaven ohřevu pomocí řízeného teplotního programu a spadá do širokého souboru metod termické analýzy. Své uplatnění nachází hlavně ve výzkumu materiálů – sklářství, keramika, hutnictví atd. S využitím této metody je možné přímo opticky sledovat rozdíly v chování materiálu při ohřevu a následně stanovit nebo vyhodnotit v závislosti na teplotě tvarové a modifikační přeměny, tavení, strukturní změny, mechanické a tepelné vlastnosti či žáruvzdornost a odolnost keramických materiálů vůči chemikáliím [128]. Tyto děje lze sledovat žárovými mikroskopy, které jsou vybaveny speciálními objektivy s dlouhou ohniskovou vzdáleností pracujícími se zvětšením 12,5x, 16x, 20x a 25x, dále elektrickými odporovými pískami s platinovým vinutím a intenzivním zdrojem osvětlení. Závislost relativní změny plochy, objemu, výšky, šířky, různých úhlů vzorku na teplotě vyjadřuje žárová mikroskopická křivka.

Při studiu tepelného chování, jsou u vzorku definovaných rozměrů, vylisovaného do tvaru tablety, v řízeném teplotním režimu standardně určovány pro daný materiál charakteristické teplotní body [129]:

- teplota smršťování je teplota, při které se tableta poprvé zmenší (žárová mikroskopická křivka poprvé klesne);
- teplota slinování je teplota, při které se tablety zakulacují rohy (žárová mikroskopická křivka prudce klesne);
- teplota měknutí je teplota, při které má tableta tvar koule (žárová mikroskopická křivka přestane klesat a roste);
- teplota tavení (tání) je teplota, při které má tableta tvar polokoule (její výška klesne na polovinu) – žárová mikroskopická křivka přestane růst a prudce klesá;
- teplota tečení je teplota, při které se tableta rozteče a rozprostře po podložce (její výška klesne na šestinu) – žárová mikroskopická křivka klesá pomaleji.

Moderní žárové mikroskopy jsou vybaveny kamerovým snímáním vzorku, přičemž na snímku jsou zachyceny příslušné tvary tablety odpovídající dané teplotě.



Obr. 8: *Jednotlivé teplotní body vzorku vylisovaného do tablety*

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a zařízení

2.1.1 Použité chemikálie na syntézu pigmentu

Oxid cíničitý	SnO ₂	99 %; Shepherd Color Company, USA
Oxid chromitý	Cr ₂ O ₃	99,8 %; Lachema, a.s., ČR
Oxid praseodymu	Pr ₆ O ₁₁	99,5 %; Indian Rare Earth Ltd., IND
Oxid ceru	CeO ₂	99,5 %; Indian Rare Earth Ltd., IND
Oxid terbia	Tb ₄ O ₇	99,5 %; Indian Rare Earth Ltd., IND
Oxid zinečnatý	ZnO	99,9 %; Shepherd Color Company, USA
Oxid tantaličný	Ta ₂ O ₅	>99 %; Sigma-Aldrich s.r.o., ČR
Síran chromitý	Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O	99%; Lachema, a.s., ČR
Uhličitan sodný	Na ₂ CO ₃	≥99,9 %; Merck Chemicals GmbH, SRN
Kyselina fumarová	C ₂ H ₂ (COOH) ₂	>99 %; Acros Organics, USA
Močovina	CO(NH ₂) ₂	čistý; PENTA s.r.o., ČR
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Cukrovary a lihovary TTD, a.s., ČR

2.1.2 Použitý pigment pro srovnávací měření

K 373 16	SnO ₂ /Cr ₂ O ₃	Glazura, s.r.o., ČR
----------	--	---------------------

2.1.3 Použité materiály na aplikaci pigmentu

Akrylátový lak	Balacom, a.s., ČR
Titanová běloba (TiO ₂ RG-15)	>99 %; Precheza, a.s., ČR
Transparentní glazura G 07091	Glazura, spol. s.r.o., ČR
Neglazovaný keramický střepek	Rako, a.s., ČR
Lesklý bílý neabsorbující papír	Silueta, spol. s.r.o., ČR
Na ₄ P ₂ O ₇	Sigma-Aldrich Co., USA
Běžné laboratorní vybavení	

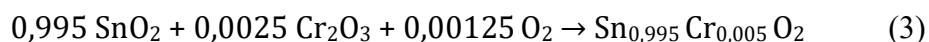
2.1.4 Použitá zařízení

Elektrická pec 0517S	Clasic CZ, spol. s.r.o., ČR
Elektrická pec 1013L	Clasic CZ, spol. s.r.o., ČR
Spektrofotometr ColourQuest XE	Hunter Lab, Inc., Reston, USA
Granulometr MasterSizer 2000/MU	Malvern Instruments, Ltd., VB
Elektronový mikroskop JEOL JSM-7500F	JEOL GmbH, SRN
Žárový mikroskop EM-201	Hesse Instruments, SRN
Laboratorní váhy KERN EG 420	KERN & Sohn, GmbH, SRN
Birdův aplikátor (100 µm)	Cerdec Corp., USA
Vertikální difraktometr D8 Advance	Bruker AXS, VB
Jupiter STA 449/C	Netzsch GmbH, SRN
Planetární laboratorní mlýn Pulverisette 5	FRITSCH GmbH, SRN
Mlecí tělíska SiLibeads Typ ZY	Sigmund Linder GmbH, SRN
Laboratorní sušárna G-100/250	Memmert GmbH, SRN
Ultrazvuková lázeň Bandelin	Maneko, spol. s. r. o., ČR

2.2 Příprava pigmentů typu $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ klasickou keramickou metodou

Na základě předešlých studií pigmentů typu $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ bylo jako optimální množství příměsi Cr v kasiteritových pigmentech shledáno $x = 0,005$ [130]. Pigmenty složení $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ poté posloužily jako základ pro přípravu nových typů pigmentů a pro vzájemné porovnání jejich barevných a pigmentově aplikačních vlastností.

Pro přípravu pigmentů byly zvoleny čtyři kalcinační teploty: 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C a 1500 °C. Syntéza $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů probíhá jako reakce v tuhé fázi dle rovnice:



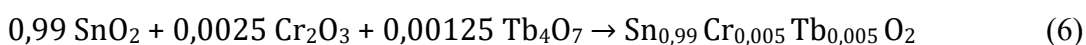
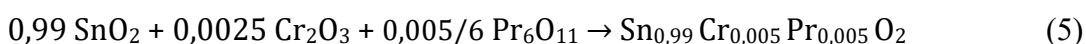
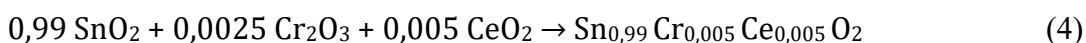
Výchozí reaktanty (SnO_2 , Cr_2O_3) byly použity ve formě jemných práškových látek a naváženy v množstvích určených stechiometrií reakce na laboratorních vahách s přesností na tři desetinná místa. Navážky poté byly vneseny do třecí misky a v ní byly homogenizovány po

dobu 15 - 20 minut. Výchozí směsi připravené tímto způsobem, byly převedeny do korundových kelímků, ve kterých byly kalcinovány v elektrické laboratorní peci při různých teplotách.

2.3 Příprava pigmentů typu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ln}_{0,005}\text{O}_2$ klasickou keramickou metodou

Pro potenciální možnost substituce Sn^{4+} iontů byly jako příměsi vybrány sloučeniny, u nichž je předpoklad vzniku stabilních sloučenin ve čtyřmocném oxidačním stavu: CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 (značené jako *Ln*). Jejich zastoupení bylo zvoleno jako ekvimolární k příměsi Cr.

Pigmenty s příměsemi byly připraveny dle následujících rovnic:



Výchozí reaktanty (SnO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7) byly použity ve formě jemných práškových látek a naváženy v množstvích určených stechiometrií reakce na laboratorních vahách s přesností na tři desetinná místa. Navážky poté byly vneseny do třecí misky a v ní byly homogenizovány po dobu 15 - 20 minut. Výchozí směsi připravené tímto způsobem, byly převedeny do korundových kelímků, ve kterých byly kalcinovány v elektrické laboratorní peci při různých teplotách.

2.4 Příprava pigmentů typu $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ s využitím mechanické aktivace

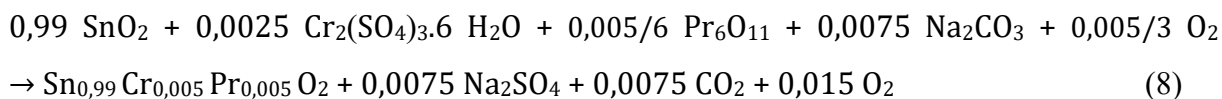
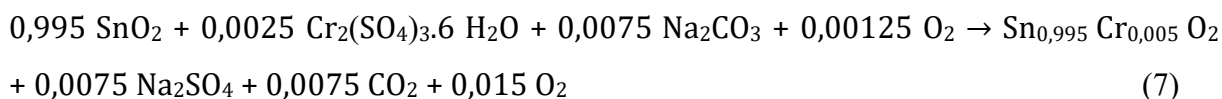
Oba typy pigmentů byly syntetizovány s využitím dalších metod přípravy. Metoda mechanické aktivace představuje reakci v tuhé fázi modifikovanou účinkem třecích a rázových sil mlecích těles, jímž je vystavena výchozí reakční směs před samotnou kalcinací. Tím dochází k lokálnímu zvýšení teploty v blízkém okolí zrn. Takto aktivovaná výchozí směs se poté stává reaktivnější a samotná reakce tvorby pigmentu může probíhat s vyšší mírou

efektivitu. Pod vlivem mechanického zpracování totiž není reakční látka pouze dispergována, ale dochází rovněž ke změnám v její atomové struktuře. Následkem těchto strukturních změn, které jsou spojeny převážně se vznikem vysoké koncentrace mřížkových defektů, se mění základní fyzikální, chemické i fyzikálně chemické vlastnosti mechanicky namáhané částice pigmentu. Mechanickou aktivaci je možné provádět v různých zařízeních, tzv. triboreaktorech.

Výchozí suroviny (SnO_2 , Cr_2O_3 , příp. Pr_6O_{11}) v množstvích určených stechiometrií reakce byly důkladně zhomogenizovány v porcelánové třecí misce. Poté byla reakční směs převedena do achátových mlecích misek a bylo k ní přidáno dané množství achátových mlecích kuliček o průměru 10 mm. Hmotnostní podíl výchozích surovin v mlecí směsi činil 15,3 hmot. %. Mletí probíhalo v planetárním mlýnu Pulverisette 5 po dobu 5 hodin s rychlostí 200 otáček za minutu. Po mechanické aktivaci byla směs převedena do korundových kelímků a postupně kalcinována.

2.5 Příprava pigmentů typu $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ s využitím suspenzního mísení surovin (SMS)

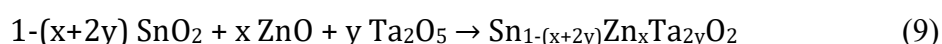
Kromě klasické keramické metody a metody mechanické aktivace byly pigmenty uvedeného složení připraveny rovněž metodou suspenzního mísení surovin (SMS). Tento dvoustupňový proces je založen na mísení výchozích reakčních komponent ve formě suspenze. V prvním stupni byl získán meziprodukt mísením výchozích látek se zpěňovacími činidly - kyselinou fumarovou a močovinou ve formě vodní suspenze při střední teplotě. Rozkladem kyseliny fumarové a močoviny dochází k lepšímu proreagování reakčních komponent a ze vzniklé pěnivé hmoty k uvolnění amoniaku a oxidu uhličitého. V průběhu ohřevu vzniká zároveň síran sodný, který ve směsi plní funkci mineralizátoru. Druhý stupeň představuje klasickou vysokoteplotní kalcinaci meziproduktu v elektrické odporové peci. V případě využití této metody lze chemickou reakci popsat následujícími rovnicemi:



Ze stechiometrie rovnic pro přípravu pigmentu byly vypočteny navážky výchozích surovin. Použité suroviny, SnO_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , (příp. Pr_6O_{11}), byly naváženy s přesností na tři desetinná místa a po homogenizaci bylo ke směsi přidáno 7 g močoviny a 2 g kyseliny fumarové na 60 g produktu (zpeňovací činidla). Do této směsi byla postupně přidávána destilovaná voda až do vytvoření suspenze, která byla následně převedena na předem vyhřátou ocelovou plotnu (cca 400 °C). Suspenze byla zahřívána za stálého mísení a rozměňování objemnějších částic až do doby, než došlo k odpaření veškeré vlhkosti. Po vychladnutí byla směs znovu zhomogenizována v třecí misce, poté byla převedena do korundových kelímků a kalcinována v elektrické peci při jednotlivých teplotách.

2.6 Příprava pigmentů typu $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ klasickou keramickou metodou

Pigmenty se základní krystalovou mřížkou SnO_2 byly dále studovány vzhledem k jejich dalším barevným možnostem. Pro tento účel bylo využito dopování základní mřížky kasiteritu příměsí vybraných přechodných kovů (*d*-prvky). Pro zachování elektroneutality sloučenin tak bylo nutno využít, jako sekundárních dopantů, iontů výšemocných prvků. Jako příměs přechodného kovu byl k tomuto účelu konkrétně zvolen ZnO v kombinaci s nábojově-kompenzujícím Ta_2O_5 . Pigmenty obecného složení $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ byly připraveny klasickou keramickou metodou, zastoupení obou příměsí bylo zvoleno jako $x = y = 0,01$; $0,03$ a $0,05$.



Výchozí suroviny (SnO_2 , ZnO , Ta_2O_5) byly použity ve formě práškových látek, naváženy byly v množstvích určených stechiometrií reakce s přesností na tři desetinná místa. Poté byly převedeny do třecí misky a po dobu 15 - 20 minut homogenizovány. Výchozí směsi připravené tímto způsobem, byly převedeny do korundových kelímků, ve kterých byly kalcinovány v elektrické laboratorní peci při teplotách 1400, 1450 a 1500 °C.

2.7 Kalcinace reakční směsi a zpracování kalcinátu

Pro přípravu pigmentů je kalcinace reakční směsi procesem nejdůležitějším, rovněž však energeticky nejnáročnějším. Reakční teplota kasiteritových pigmentů bývá poměrně vysoká. Směsi výchozích surovin byly vypalovány v elektrické superkanthalové peci (typ 0517S, Clasic CZ, spol. s.r.o., ČR) při teplotách 1350, 1400, 1450 a 1500 °C v případě SnO₂/Cr pigmentů s příměsemi. U pigmentů typu Sn_{1-(x+2y)}Zn_xTa_{2y}O₂ to bylo při teplotách 1400, 1450 a 1500 °C. Rychlost ohřevu byla vždy 10 °C.min⁻¹ s výdrží 3 hodiny na dané teplotě. Po ukončení kalcinace a zchladnutí pece, byly korundové kelímky se vzorky vyjmuty k dalšímu zpracování.

Po výpalu byly všechny pigmenty v práškovém stavu a nejevily známky spečení. Bylo proto možné připravené pigmenty bez problémů z kelímků vyjmout a rozmělnit v porcelánové třecí misce. Pigmenty připravené SMS metodou byly promývány vroucí destilovanou vodou, aby došlo k odstranění síranů a dalších vodorozpustných složek z pigmentů. Jednotlivé pigmenty připravené tímto způsobem byly převedeny do 200 ml destilované vody a přivedeny k varu po dobu deseti minut. Povařená směs byla zfiltrována pomocí Büchnerovy nálevky a vzniklý filtrační koláč byl promyt takovým množstvím vroucí destilované vody, dokud nebyla prokázána neutrální hodnota pH filtrátu. Pigmenty byly poté vysušeny v laboratorní sušárně při teplotě 105 °C.

2.8 Aplikace pigmentů do pojiv

2.8.1 Aplikace pigmentů do organického pojivového systému

Pro objektivní zhodnocení barevnosti a krycích schopností pigmentu se provádí tzv. stahovací zkouška. Vzorky nátěrů lze provést na vybrané druhy podkladů (skleněné desky, ocelové plechy, dřevěné desky, bílý lesklý neabsorbující papír) nanášecím pravítkem, které zajišťuje rovnoměrnou tloušťku nátěru v celé ploše. Nanášecí pravítka jsou konstruována v různém provedení (šestihránná, čtyřhranná, krabicová, válečková) [131, 132].

Za tímto účelem byl navážen přibližně 1 g pigmentu, jež byl důkladně rozetřen v achátové třecí misce. K rozetřenému pigmentu bylo přidáno 1,5 ml akrylátového disperzního laku. Tento systém byl pomocí tloučku homogenizován až vytvořil pastu optimální konzistence, která by měla být hustá, ale schopná tečení. Pasta byla převedena pomocí ocelové špachtle na lesklý bílý neabsorbující papír (o rozměrech 7 x 8,5 cm) tak, aby vytvořila tenkou linii na okraji tohoto papíru. Pomocí Birdova aplikátoru (o šířce štěrbin)

100 μm) byla následně rozetřena po celé ploše papíru tak, aby se vytvořila rovná hladká vrstva nátěrového filmu. Po vyschnutí za laboratorní teploty na vzduchu byl získán nátěr v tzv. plném tónu. Takto přichystaný nátěr byl připraven k objektivnímu měření barevných vlastností.

Barevný odstín pigmentů v nátěru v tzv. ředěném tónu charakterizuje barvu pigmentů v nátěrové hmotě obsahující dva pigmenty v určitém hmotnostním poměru - zkoumaný a standardní. Tímto způsobem se stanovuje tzv. barvivost pigmentů, což je schopnost pigmentu změnit barevný odstín jiné látky, eventuálně jí určitý odstín dodat. Stanovuje-li se barvivost barevných pigmentů, přidává se k nim standardní titanová běloba. Po zaschnutí se opět hodnotí objektivně spektrofotometricky barevné vlastnosti pigmentu v nátěru v ředěném tónu. Nátěry se zhotovují za konstantních podmínek, tj. ideálně při laboratorní teplotě $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu $50 \pm 5 \%$ [6, 132].

2.8.2 Aplikace pigmentů do keramické glazury

K posouzení termické a chemické stability pigmentu a zároveň pro posouzení barevnosti a krycích schopností pigmentu, se využívá jeho aplikace do vhodné keramické glazury. V rámci tohoto výzkumu byla použita transparentní keramická glazura s označením G 07016, jež je charakterizována koeficientem teplotní roztažnosti $\text{KTR}_\alpha = 80,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$

Do porcelánové třecí misky bylo naváženo 1,8 g glazury a 0,2 g pigmentu s přesností na dvě desetinná místa tak, že celkové množství pigmentu odpovídalo 10 hmot. %. Tato směs byla důkladně zhomogenizována. Následně k ní bylo přidáno 2,5 ml destilované vody a směs byla dále důkladně promísena. Takto vytvořená homogenní suspenze byla poté nanášena štětcem (podélnými a příčnými tahy) na suchý keramický neglazovaný stěp o rozměrech 2,5 x 2,5 cm. Keramický stěp s nanesenou vrstvou suspenze byl vysušen na vzduchu při laboratorní teplotě a poté vypálen v elektrické peci za teploty $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Náběh teploty činil $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ a výdrž na teplotě glazování 15 minut. Po výpalu a následném zchladnutí byly pigmenty aplikované v keramické glazuře připraveny k měření barevných vlastností.

2.9 Měření barevných vlastností aplikovaných pigmentů

Barevnost vzorků nátěrů a glazur s připravenými pigmenty byla měřena pomocí spektrofotometru ColorQuest XE. Měřicí otvor přístroje je 16 mm, geometrie měření $d/8^\circ$. Měřený vzorek byl tedy snímán difúzně rozptýleným světlem a odražené paprsky byly

pozorovány pod úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice. Jako smluvní bílé světlo bylo použito mezinárodně doporučené normalizované denní světlo s označením D65. Pro měření byl zvolen 10° doplňkový pozorovatel a barevný prostor $CIE L^*a^*b^*$ (1976).

Před každým měřením je nutné přístroj ColorQuest XE pro zajištění přesnosti měření kalibrovat. Pro ni se jako standard používá bílá kachle (bílý standard) s cejchovanými hodnotami X , Y , Z (dodaná výrobcem) a tzv. světelná past (černé těleso). Pro zajištění správnosti měření musela být záběrová plocha spektrofotometru rovnoběžná s plochou vzorku (tj. s natřeným lesklým papírem či s glazovaným keramickým střepem). Každý vzorek byl proměřen třikrát, hodnoty barevných souřadnic L^* , a^* , b^* byly vypočteny jako průměry z naměřených hodnot.



Obr. 9: Spektrofotometr ColorQuest XE (HunterLab, USA) [133]

2.10 Měření velikosti částic pigmentů

Velikost částic kasiteritových pigmentů a distribuce jejich velikosti byla hodnocena přístrojem MasterSizer 2000/MU. Jedná se o kompaktní, vysoce integrovaný měřicí systém pro analýzu velikosti částic. Přístroj využívá rozptylu případně ohybu dopadajícího záření na částice. Velikost částic je vyhodnocována pomocí tzv. červeného světla (He-Ne laser) o vlnové délce 633 nm a tzv. modrého světla (laserová dioda) o vlnové délce 466 nm. Měřený signál je následně vyhodnocován pomocí teorie Mieho rozptylu nebo Fraunhoferova ohybu. Zařízení dovoluje měřit částice o velikosti 0,02 až 2000 μm . Částice měřeného vzorku jsou rozptýleny v destilované vodě za přídavku dispergačního činidla. Měření je prováděno v průtočném systému. K důkladné dispergaci částic vzorku v kapalině se využívá ultrazvuku.

Pro potřebu vlastního měření bylo naváženo vždy 0,2 - 0,5 g vzorku pigmentu. Ten byl převeden do kapalně disperze rozptýlením vzorku ve 40 ml $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (o koncentraci 0,15 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Dispergace probíhala v ultrazvukové lázni po dobu dvou minut, následně byla

disperze dávkována do prostředí s 800 ml destilované vody, v němž bylo 4,8 ml $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (o koncentraci 3 g.l^{-1}), které plní funkci smáčedla. Vhodnou koncentraci vzorku pigmentu v dispergační kapalině vyhodnocuje přístroj automaticky. Disperze kapaliny se vzorkem byla poté pomocí čerpadla přiváděna do měřící cely, kde dochází k vlastnímu měření. To probíhalo ve třech cyklech po dobu jedné minuty. Přístroj je propojen s počítačem a ihned tak poskytuje informace o velikosti částic v systému a to buď v podobě hodnot d_{10} , d_{50} , d_{90} nebo jako frekvenční či kumulativní funkci.

2.11 Rentgenová difrakční analýza připravených pigmentů

Vybrané vzorky pigmentů byly podrobeny studii jejich fázového složení pomocí rentgenové difrakční analýzy. Měření bylo prováděno jako servisní měření doc. Ing. L. Benešem, CSc. na Katedře obecné a anorganické chemie. Vzorky pigmentů byly měřeny pomocí difraktometru D8 Advance s poloměrem goniometru 17 cm. Využito bylo při tom rentgenového záření mědi a sekundárního monochromátoru. Vlnová délka použitého záření $K_{\alpha 1} = 0,15418 \text{ nm}$ pro úhly $2 \theta < 35^\circ$ a vlnová délka $K_{\alpha 2} = 0,15405 \text{ nm}$ pro úhly $2 \theta > 35^\circ$. Rozsah měření činil od 10° do 80° (pro úhel 2θ) při nulovém pohybu vzorku. K detekci použitého záření byl využit scintilační detektor a jako vnější standard polykrystalický křemen [107].

2.12 Termická analýza

K posouzení dílčích dějů, jež probíhají během kalcinace reakční směsi pigmentu, byly sledovány změny vlastností studovaného vzorku v závislosti na změně teploty. K tomuto účelu byl použit přístroj pro simultánní termickou analýzu STA Jupiter 449/C (Netzsch, SRN).

Analýza vybrané směsi probíhala v teplotním intervalu od 30 do 1400 °C. Vzorek výchozí reakční směsi pigmentu, který byl předem navážen na analytických vahách v rozmezí 0,1 - 0,6 g (s přesností $\pm 0,0001 \text{ g}$), byl umístěn do korundového kelímku. Ten byl napojen na vrchol měřícího modulu, kde byl rovněž napojen termočlánek (Pt 10 %, Rh-Pt). Celý modul byl zaveden do pícky, kde docházelo k ohřevu vzorku za dynamických podmínek s lineárním nárůstem teploty $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. Vlastní ohřev pícky byl zajišťován rhodiovým vinutím. Testovaný vzorek byl průběžně vážen na mikrovahách, jež jsou v tomto analyzátoru umístěny pod píckou. Mikrováhy jsou udržovány na konstantní teplotě a proudem inertního plynu jsou

chráněny před zplodinami z pece. Jako standard pro měření byl použit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [107, 134, 135].

2.13 Řádkovací elektronová mikroskopie

Pro porovnávání morfologických vlastností barevně nejzajímavějších pigmentů syntetizovaných za využití jednotlivých způsobů příprav, byly pořízeny snímky pigmentů s využitím řádkovací elektronové mikroskopie. Pozorování bylo prováděno jako servisní měření Ing. M. Vlčkem, Ph.D. ve Společné laboratoři pevných látek Univerzity Pardubice. Vzorky pigmentů byly analyzovány pomocí elektronového mikroskopu JEOL JSM-7500F. Tento typ elektronového mikroskopu pracuje standardně v režimu vysokého vakua (tlak v komoře mikroskopu 10^{-5} Pa), dokáže však pracovat i v nízkovakuovém režimu (1 - 270 Pa). Z pohledu anorganických materiálů to znamená, že nevodivé vzorky není nutné pokrývat tenkou vodivou vrstvou kovu, neboť plyn přítomný v komoře mikroskopu odvádí náboj ze vzorku k uzemněným stěnám komory. Pozorování je prováděno ve zpětně odražených elektronech a lze ho provádět až při 10^6 násobném zvětšení s garantovaným rozlišením 1 nm [136].



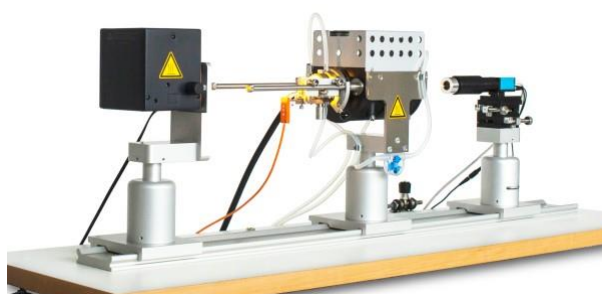
Obr. 10: Elektronový mikroskop JEOL JSM-7500F [137]

2.14 Žárová mikroskopie vybraných vzorků pigmentů

Za účelem ověření termické stability byly barevně nejzajímavější pigmenty podrobeny analýze prostřednictvím žárové mikroskopie. Na Katedře anorganické technologie je k dispozici žárový mikroskop s automatickou obrazovou analýzou EM-201 s maximální teplotou pece $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Maximální rychlost ohřevu pece činí $80\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do teploty $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$,

do teploty 1600 °C je to 50 °C.min⁻¹. Elektrické topné těleso je vyrobeno ze superkantalu (MoSi₂). Přístroj je dále vybaven kamerou, zdrojem osvětlení a chlazením pece vodou. Automatické rozpoznání obrysů a vyhodnocování siluety testovaného vzorku slouží k identifikaci charakteristických teplot podle příslušných norem [138, 139]. Charakteristické teplotní body jsou vypočítány pomocí pevných algoritmů [140].

Přístroj je kalibrován pomocí Sn, In, Al a Zn standardů. Pro potřeby vlastního měření byla vylisována tableta ve tvaru válce o výšce 6 mm a průměru 3 mm. Podmínky měření byly zvoleny následovně: rychlost ohřevu 20 °C.min⁻¹ do teploty 1000 °C a 10 °C.min⁻¹ do konečné teploty v peci 1600 °C (1500 °C na sledovaném vzorku).



Obr. 11: Žárový mikroskop EM-201 s automatickou obrazovou analýzou [140]

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Následující kapitola je věnována hodnocení jednotlivých pigmentů připravených v rámci této disertační práce.

Počáteční fáze výzkumu byla zaměřena na přípravu pigmentů o složení $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$, neboť právě při tomto složení bylo předchozími studiemi dosaženo tmavých sytě-fialových až modrofialových odstínů, zejména pokud jde o jejich aplikace v keramické glazuře [130]. U těchto sloučenin byl nejprve zkoumán vliv způsobu přípravy a podmínek syntézy na jejich barevné a pigmentově-aplikační vlastnosti. Tyto práškové materiály byly připraveny klasickou keramickou metodou, metodou mechanické aktivace a SMS metodou v rozmezí kalcinačních teplot 1350 - 1500 °C. V další fázi se výzkum soustředil na posouzení vlivu příměsí na barevné vlastnosti SnO_2/Cr pigmentů. Jako barvicí příměsí byly zvoleny ionty prvků vzácných zemin (lanthanoidů) v molárním poměru 1:1 k příměsí chrómu. Sloučeniny $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ln}_{0,005}\text{O}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$) byly připraveny klasickou keramickou metodou v teplotním rozmezí 1350 - 1500 °C a byly hodnoceny z hlediska jejich pigmentově-aplikačních vlastností, barevných vlastností a granulometrického složení. Barevně nejzajímavější pigmenty (s nejvyšší sytostí a nejvýraznějším podílem modrého odstínu) typu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ byly podrobeny další fázi výzkumu.

V této fázi bylo snahou docílit dalšího zlepšení barevných vlastností těchto pigmentů. K tomuto účelu byla zvolena již výše zmíněná metoda mechanické aktivace a metoda suspenzního mísení surovin. Pigmenty byly syntetizovány opět za stejných podmínek kalcinace. Vliv způsobu přípravy a teploty syntézy byl zkoumán jednak z pohledu změny barevných vlastností oproti SnO_2/Cr pigmentům, ale i vzhledem ke změně jejich granulometrického a fázového složení. Vzorek vybrané výchozí reakční směsi pigmentu byl studován metodou termické analýzy.

S využitím elektronové mikroskopie (SEM) byla posuzována morfologie vzorku pigmentu s nejlepšími vlastnostmi a jeho termická stabilita pomocí žárové mikroskopie. Z hlediska barevnosti byl tento pigment porovnáván s komerčně vyráběným pigmentem s obchodním označením K 373 16.

Poslední fáze této disertační práce byla zaměřena na syntézu nových cíničitých pigmentů se základní mřížkou kasiteritu. Ta byla dopována vybranými příměsemi přechodných kovů. S cílem posoudit vliv dopujících iontů v kombinaci s vhodnými nábojově-kompenzujícími ionty, byly připraveny pigmenty typu $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ se zastoupením obou příměsí

$x = y = 0,01; 0,03$ a $0,05$. Pro syntézu pigmentů byla zvolena klasická keramická metoda. Výpál reakčních směsí probíhal při třech teplotách: 1400, 1450 a 1500 °C. U pigmentů byly hodnoceny jejich barevné vlastnosti po aplikaci do organického pojivového systému, vhodnost jejich použití do prostředí keramické glazury, velikost částic včetně jejich distribuce a u vybraných vzorků také fázové složení.

3.1 Hodnocení pigmentů typu $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených klasickou keramickou metodou, mechanickou aktivací a SMS metodou

3.1.1 Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ po jejich aplikaci v organickém pojivovém systému a v keramické glazuře

Vliv teploty syntézy, stejně tak použité metody přípravy na barevné vlastnosti základního pigmentu $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ po jeho aplikaci do organického pojivového systému a transparentní keramické glazury je demonstrován v Tabulkách 5 a 6. Ze získaných výsledků vyplývá, že kalcinační teplota a způsob přípravy do značné míry ovlivňovaly barvu pigmentů. V obou systémech způsobovala rostoucí teplota tmavnutí pigmentů (nižší jasová složka L^*) u všech zvolených metod příprav. Zároveň s ní docházelo také ke zvyšování sytosti S . Nejsytější odstíny tak byly získány při teplotě syntézy 1500 °C. Pokud byly porovnávány jednotlivé metody mezi sebou, prokázalo se, že vedou k zisku různě sytých odstínů.

Úprava výchozích surovin **mechanickou aktivací** před výpalem vedla k zisku sytějších barev než v případě klasické keramické metody.

U pigmentů aplikovaných do organického pojiva je zřejmé, že sytost zvyšovaly obě rostoucí barevné souřadnice a^* a $-b^*$. Tento nárůst byl nejvíce patrný u pigmentů syntetizovaných za vyšších teplot (1450 a 1500 °C), u nichž se rovněž pozitivně uplatňoval převládající příspěvek žádoucího modrého tónu (při 1500 °C, $b^* = -20,99$; $S = 32,51$). Ten se projevoval výrazněji téměř u všech pigmentů, které byly aplikovány do organického pojiva v porovnání s klasickou keramickou metodou. To je zřejmé rovněž z veličiny vyjadřující barevný odstín H° , která se pohybovala v nižších hodnotách, značících posun blíže směrem k modrofialovému odstínu. Poměrně značným nedostatkem mechanické aktivace se však jevily vyšší hodnoty jasové složky L^* u všech vzorků nátěrů.

Situace se poněkud změnila při aplikaci pigmentů v keramické glazuře. V porovnání s klasickou keramickou metodou byly získány při všech teplotách odstíny vyšších sytostí. Té nejvyšší bylo dosaženo u pigmentu připraveného při nejvyšší teplotě syntézy 1500 °C ($S = 22,49$). Výrazněji se však na tom podílel příspěvek červené barevné souřadnice a^* , jež vzrůstal s rostoucí kalcinační teplotou. Naproti tomu modrý odstín vykazoval v porovnání s klasickou keramickou metodou pouze mírný nárůst, při teplotě 1500 °C jeho příspěvek dokonce mírně poklesl ($b^* = -9,96$ oproti $b^* = -10,42$). Totéž je zřejmé z mírně vyšších hodnot H° , jež svědčí spíše o převládající červenofialové barvě. Pokud jde o jas pigmentů, stejně jako v případě organického pojiva, byly získány u všech vzorků světlejší odstíny.

Pokud byly pigmenty syntetizovány s využitím **suspenzního mísení surovin**, došlo v porovnání s klasickou keramickou metodou téměř u všech vzorků v organickém pojivu k jistému nárůstu sytosti a podílu modrého tónu na úkor červeného. Hodnoty barevné souřadnice b^* vykazovaly s rostoucí teplotou posun výrazněji k modrému zbarvení (při 1500 °C, $b^* = -20,32$; $S = 30,95$). Zároveň se zvyšující se teplotou docházelo ke snižování jasu pigmentů, které tak byly tmavší než v případě klasické keramické metody a výrazně tmavší než při využití metody mechanické aktivace.

V keramické glazuře byl tento trend velmi podobný. V porovnání s oběma předchozími metodami docházelo k mírnému navýšení příspěvku modrého odstínu ve výsledném zbarvení pigmentů. Ten vzrůstal s rostoucí teplotou syntézy (při 1500 °C, $b^* = -10,62$; $S = 22,57$). Tento fakt potvrzují rovněž hodnoty barevného odstínu H° značící posun blíže k modrofialové barvě. Oproti klasické keramické metodě byly získány sytější barevné odstíny. Ze srovnání s mechanickou aktivací plyne, že SMS metodou byly získány pigmenty velmi podobné až mírně nižší sytosti. Z hlediska jasu pigmentů, poskytovala však SMS metoda nejtmaší pigmenty ze všech použitých metod.

Takto připravené základní $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmenty poté dále sloužily jako srovnávací vzorky s jednotlivými SnO_2/Cr pigmenty dopovanými příměsemi.

Tabulka 5: Vliv teploty syntézy a způsobu přípravy na barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu

Metoda přípravy	T/°C	L*	a*	b*	S	H°
Klasická keramická metoda	1350	55,25	20,26	-15,74	25,66	322,16
	1400	52,41	20,86	-16,88	26,83	321,02
	1450	47,28	21,67	-18,10	28,23	320,13
	1500	41,63	22,65	-19,69	30,01	319,00
Mechanická aktivace	1350	60,67	20,16	-15,97	25,72	321,62
	1400	57,94	21,21	-16,72	27,01	321,75
	1450	55,52	22,36	-18,97	29,32	319,69
	1500	49,74	24,82	-20,99	32,51	319,78
SMS metoda	1350	52,04	20,95	-17,95	27,59	319,41
	1400	51,27	22,16	-18,35	28,77	320,37
	1450	49,95	22,54	-18,84	29,38	320,11
	1500	41,56	23,35	-20,32	30,95	318,97

Tabulka 6: Vliv teploty syntézy a způsobu přípravy na barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do transparentní keramické glazury

Metoda přípravy	T/°C	L*	a*	b*	S	H°
Klasická keramická metoda	1350	58,54	16,26	-7,75	18,01	334,52
	1400	56,24	18,15	-9,23	20,36	333,04
	1450	51,95	19,36	-9,68	21,65	333,43
	1500	50,17	19,66	-10,42	22,25	332,08
Mechanická aktivace	1350	64,74	16,66	-7,87	18,34	334,71
	1400	61,31	18,57	-9,33	20,78	333,32
	1450	57,65	19,76	-9,80	22,06	333,62
	1500	54,16	20,16	-9,96	22,49	333,71
SMS metoda	1350	56,47	16,48	-7,90	18,28	334,39
	1400	53,69	18,36	-9,52	20,68	332,59
	1450	49,32	19,21	-10,09	21,70	332,29
	1500	46,71	19,91	-10,62	22,57	331,92

3.1.2 Velikost částic pigmentů $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených klasickou keramickou metodou, mechanickou aktivací a SMS metodou

Připravené pigmenty byly podrobeny analýze velikosti částic včetně její distribuce. Výsledky v závislosti na použité metodě přípravy základních SnO_2/Cr pigmentů a teplotě

syntézy jsou prezentovány v Tabulce 7. Vyplývá z nich, že rostoucí teplota syntézy vedla k tvorbě produktů s rostoucí hodnotou střední velikosti částic d_{50} , jež koresponduje s barevnými vlastnostmi, tedy poklesem jasové složky L^* (viz. Tabulka 5 a 6 v kapitole 3.1.1). S rostoucí teplotou současně docházelo k zúžení distribuce velikosti částic pigmentů.

Z porovnání použitých metod přípravy plyne, že využití **mechanické aktivace** jako úpravy výchozích reakčních směsí před výpalem, vedlo k tvorbě menších částic, než v případě obou zbývajících metod. Rozsah hodnot d_{50} se pohyboval v rozmezí 5,3 - 9 μm , zároveň ale bylo touto metodou dosaženo nejširší distribuce velikosti částic.

Klasickou keramickou metodou byly získány částice o velikosti d_{50} přibližně 6 - 13,7 μm , jejich nejvyšších hodnot pak bylo dosaženo využitím **SMS metody**: $d_{50} = 8,5 - 14,7 \mu\text{m}$. Pro použití pigmentů v keramickém průmyslu je vhodné, aby se střední velikost částic d_{50} pohybovala v rozmezí hodnot cca 5 - 15 μm . V případě pigmentů složení $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ je tato podmínka splněna při všech použitých metodách. Pro použití těchto pigmentů v průmyslu nátěrových hmot by bylo vhodné velikost částic snížit mechanicky na hodnoty $d_{50} \approx 2 \mu\text{m}$.

Tabulka 7: Vliv teploty syntézy a způsobu přípravy pigmentů $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ na velikost částic a její distribuci

Metoda přípravy	Teplota syntézy/ $^{\circ}\text{C}$	Velikost částic/ μm		
		d_{10}	d_{50}	d_{90}
Klasická keramická metoda	1350	1,93	6,02	16,11
	1400	2,21	7,52	17,81
	1450	3,84	10,44	27,81
	1500	4,51	13,69	31,81
Mechanická aktivace	1350	1,13	5,34	27,08
	1400	1,40	7,36	31,32
	1450	1,79	8,96	33,54
	1500	1,84	9,02	34,17
SMS metoda	1350	2,51	8,54	25,04
	1400	3,68	10,82	29,24
	1450	4,26	12,43	30,07
	1500	5,19	14,68	33,23

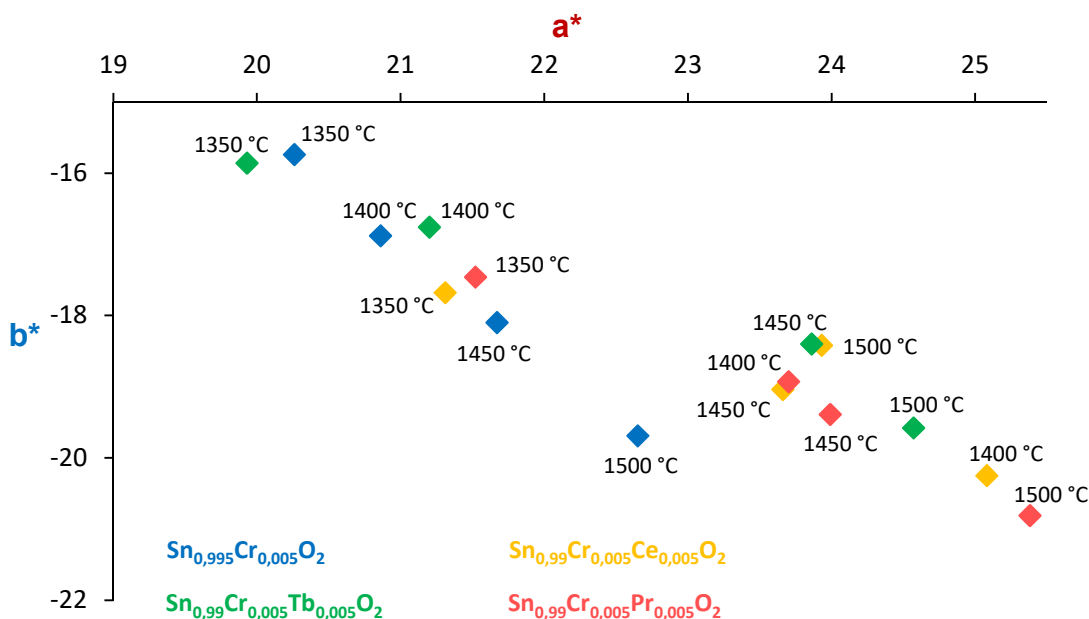
3.2 Hodnocení pigmentů typu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ln}_{0,005}\text{O}_2$ připravených klasickou keramickou metodou

Účinek příměsí použitých v základních SnO_2/Cr pigmentech byl předmětem dalšího zkoumání vzhledem k barevným možnostem těchto kasiteritových pigmentů. Vliv jednotlivých použitých příměsí lanthanoidů ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$), stejně tak vliv teploty výpalu práškových materiálů na barevné vlastnosti a granulometrické složení je rozebírán v jednotlivých samostatných podkapitolách.

3.2.1 Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ln}_{0,005}\text{O}_2$ po jejich aplikaci v organickém pojivovém systému

Srovnání použitých příměsí prvků vzácných zemin z hlediska poskytujících barevných vlastností v organickém pojivu je zobrazeno na Obr. 12 (Tabulky 8 - 10). Z něj vyplývá, že rostoucí teplota syntézy pigmentů měla pozitivní vliv na jejich barevnost. Zároveň se pozitivně projevila přítomnost jednotlivých použitých příměsí.

Přítomnost iontů **terbia** ovlivňovala barevnost mnohem výrazněji díky navýšení podílu červené barevné složky a^* v porovnání se základními pigmenty. Naproti tomu barevná souřadnice b^* se svými hodnotami výrazněji nelišila.



Obr. 12: Vliv podmínek syntézy a dopujících příměsí lanthanoidů na barevné vlastnosti SnO_2/Cr pigmentů po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu

Přítomnost **ceru** v pigmentech se nejvýrazněji projevila, pokud byly připraveny při teplotě 1400 °C. Při této teplotě byl získán pigment s nejvyšší sytostí barvy ($S = 32,23$) a zároveň odstín nejvíce se lišící od odstínu základního pigmentu připraveného při téže teplotě ($\Delta E_{CIE}^* = 8,07$). Obecně lze rovněž konstatovat, že příměs Ce poskytovala v organickém pojivu nejtmaší odstíny.

Pokud byly jako dopanty u pigmentů využity ionty **praseodymu**, byl získán při nejvyšší teplotě syntézy nejsytější odstín pigmentu v porovnání s ostatními příměsemi lanthanoidů ($S = 32,82$). Oproti základnímu pigmentu se však jevil jako nepatrně světlejší.

Tabulka 8: Vliv příměsi terbia na barevné vlastnosti SnO_2/Cr pigmentů syntetizovaných za různých teplot, po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu

$T/^\circ\text{C}$	Pigment	L^*	a^*	b^*	S	H°	ΔE_{CIE}^*
1350	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	55,25	20,26	-15,74	25,66	322,16	7,05
	$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Tb}_{0,005}\text{O}_2$	48,21	19,93	-15,86	25,47	321,49	
1400	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	52,41	20,86	-16,88	26,83	321,02	3,04
	$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Tb}_{0,005}\text{O}_2$	49,39	21,20	-16,76	27,02	321,67	
1450	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	47,28	21,67	-18,10	28,23	320,13	4,24
	$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Tb}_{0,005}\text{O}_2$	43,66	23,86	-18,40	30,13	322,36	
1500	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	41,63	22,65	-19,69	30,01	319,00	2,20
	$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Tb}_{0,005}\text{O}_2$	40,56	24,57	-19,58	31,42	321,45	

Tabulka 9: Vliv příměsi ceru na barevné vlastnosti SnO_2/Cr pigmentů syntetizovaných za různých teplot, po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu

$T/^\circ\text{C}$	Pigment	L^*	a^*	b^*	S	H°	ΔE_{CIE}^*
1350	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	55,25	20,26	-15,74	25,66	322,16	7,22
	$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ce}_{0,005}\text{O}_2$	48,37	21,31	-17,68	27,69	320,32	
1400	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	52,41	20,86	-16,88	26,83	321,02	8,07
	$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ce}_{0,005}\text{O}_2$	46,42	25,08	-20,25	32,23	321,08	
1450	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	47,28	21,67	-18,10	28,23	320,13	5,43
	$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ce}_{0,005}\text{O}_2$	42,32	23,66	-19,04	30,37	321,18	
1500	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	41,63	22,65	-19,69	30,01	319,00	4,04
	$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ce}_{0,005}\text{O}_2$	38,01	23,93	-18,42	30,20	322,41	

Tabulka 10: Vliv příměsí praseodymu na barevné vlastnosti SnO₂/Cr pigmentů syntetizovaných za různých teplot, po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu

T/°C	Pigment	L*	a*	b*	S	H°	ΔE _{CIE} *
1350	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	55,25	20,26	-15,74	25,66	322,16	4,75
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Pr _{0,005} O ₂	51,01	21,52	-17,46	27,71	320,95	
1400	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	52,41	20,86	-16,88	26,83	321,02	5,05
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Pr _{0,005} O ₂	48,77	23,70	-18,93	30,33	321,38	
1450	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	47,28	21,67	-18,10	28,23	320,13	3,04
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Pr _{0,005} O ₂	45,80	23,99	-19,39	30,85	321,05	
1500	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	41,63	22,65	-19,69	30,01	319,00	4,12
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Pr _{0,005} O ₂	44,51	25,38	-20,81	32,82	320,65	

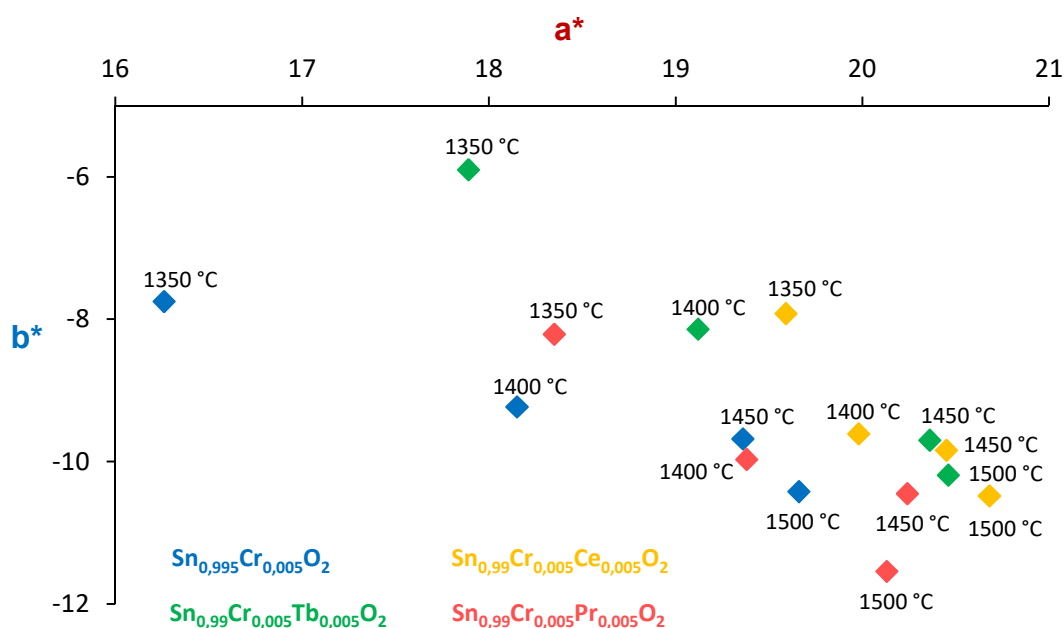
3.2.2 Barevné vlastnosti pigmentů Sn_{0,99}Cr_{0,005}Ln_{0,005}O₂ po jejich aplikaci v keramické glazuře

Pro účely této práce jsou stěžejní výsledky barevnosti dosažené po aplikaci syntetizovaných pigmentů do transparentní keramické glazury. Vliv přítomnosti lanthanoidů v mřížce základních SnO₂/Cr pigmentů na barevné vlastnosti je znázorněn na Obr. 13 (Tabulky 11 - 13). Z něj je zřejmé, že každá z použitých příměsí zlepšuje barevné vlastnosti základních pigmentů (např. při teplotě syntézy 1450 °C překonávají pigmenty s příměsemi základní pigmenty syntetizované při vyšší teplotě), přitom ovlivňuje jejich zbarvení odlišně.

Příměs směsného **oxidu terbia** měla hlavně při nižších teplotách syntézy (1350 a 1400 °C) za následek poměrně výrazný úbytek modré složky. Sytějších odstínů ve srovnání se základními pigmenty je dosaženo hlavně díky vyššímu podílu červené. Výsledná barva pigmentů s příměsí Tb je tak v glazuře spíše červenofialová. Co se týká jejich jasové složky, terbium u pigmentů nezpůsobilo výrazné ztmavnutí, při vyšších kalcinačních teplotách dokonce vzorky vykazovaly vyšší jas než základní SnO₂/Cr pigmenty.

Oxid ceru použitý jako příměs výrazně neovlivňoval modrý odstín, zato způsoboval u pigmentů poměrně výrazné posílení červené složky. Hlavně díky tomu disponovaly pigmenty vyššími sytostmi v porovnání se základními. Nejvýraznějších barevných změn mezi nimi bylo dosaženo při teplotách syntézy 1350 a 1400 °C (ΔE_{CIE}* = 4,69 resp. 3,01). Pigmenty s příměsí Ce poskytovaly při všech teplotách tmavší odstíny.

Nejlepších výsledků po aplikaci pigmentů do keramické glazury bylo dosaženo při použití směsného **oxidu praseodymu** jako dopující příměsi v systému SnO₂/Cr. Při všech teplotách byly připraveny tmavší a sytější odstíny, kde navíc od teploty 1400 °C docházelo k výraznějšímu zastoupení modrého odstínu. O tom svědčí i klesající hodnoty H° potvrzující posun v barevném prostoru směrem k žadáným modrofialovým barvám. Pigment s nejlepšími barevnými vlastnostmi byl připraven při teplotě syntézy 1500 °C, při které bylo dosaženo nejvyšší sytosti, současně nejvyššího přírůstku modrého odstínu a rovněž nejtmaivšího zbarvení ($S = 23,20$; $b = -11,54$; $L^* = 47,55$).



Obr. 13: Vliv podmínek syntézy a dopujících příměsí lanthanoidů na barevné vlastnosti SnO₂/Cr pigmentů po jejich aplikaci do transparentní keramické glazury

Tabulka 11: Vliv příměsi terbia na barevné vlastnosti SnO₂/Cr pigmentů syntetizovaných za různých teplot, po jejich aplikaci do transparentní keramické glazury

$T/^\circ\text{C}$	Pigment	L^*	a^*	b^*	S	H°	ΔE_{CIE}^*
1350	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	58,54	16,26	-7,75	18,01	334,52	2,59
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Tb _{0,005} O ₂	57,76	17,89	-5,90	18,84	341,75	
1400	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	56,24	18,15	-9,23	20,36	333,04	2,23
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Tb _{0,005} O ₂	54,56	19,12	-8,14	20,78	336,94	
1450	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	51,95	19,36	-9,68	21,65	333,43	1,15
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Tb _{0,005} O ₂	52,52	20,36	-9,70	22,55	334,53	
1500	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	50,17	19,66	-10,42	22,25	332,08	0,86
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Tb _{0,005} O ₂	50,37	20,46	-10,19	22,86	333,52	

Tabulka 12: Vliv příměsí ceru na barevné vlastnosti SnO₂/Cr pigmentů syntetizovaných za různých teplot, po jejich aplikaci do transparentní keramické glazury

T/°C	Pigment	L*	a*	b*	S	H°	ΔE _{CIE} *
1350	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	58,54	16,26	-7,75	18,01	334,52	4,69
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Ce _{0,005} O ₂	55,24	19,59	-7,92	21,13	337,99	
1400	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	56,24	18,15	-9,23	20,36	333,04	3,01
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Ce _{0,005} O ₂	53,88	19,98	-9,61	22,17	334,31	
1450	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	51,95	19,36	-9,68	21,65	333,43	1,31
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Ce _{0,005} O ₂	51,25	20,45	-9,84	22,69	334,30	
1500	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	50,17	19,66	-10,42	22,25	332,08	1,08
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Ce _{0,005} O ₂	49,81	20,68	-10,48	23,18	333,13	

Tabulka 13: Vliv příměsí praseodymu na barevné vlastnosti SnO₂/Cr pigmentů syntetizovaných za různých teplot, po jejich aplikaci do transparentní keramické glazury

T/°C	Pigment	L*	a*	b*	S	H°	ΔE _{CIE} *
1350	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	58,54	16,26	-7,75	18,01	334,52	5,42
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Pr _{0,005} O ₂	53,56	18,35	-8,21	20,10	335,90	
1400	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	56,24	18,15	-9,23	20,36	333,04	5,16
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Pr _{0,005} O ₂	51,28	19,38	-9,97	21,79	332,78	
1450	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	51,95	19,36	-9,68	21,65	333,43	2,74
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Pr _{0,005} O ₂	49,47	20,24	-10,45	22,78	332,69	
1500	Sn _{0,995} Cr _{0,005} O ₂	50,17	19,66	-10,42	22,25	332,08	2,89
	Sn _{0,99} Cr _{0,005} Pr _{0,005} O ₂	47,55	20,13	-11,54	23,20	330,18	

3.2.3 Velikost částic pigmentů Sn_{0,99}Cr_{0,005}Ln_{0,005}O₂ připravených klasickou keramickou metodou

Pigmenty s příměsemi lanthanoidů byly dále zkoumány z hlediska velikosti částic a jejich distribuce. Tabulka 14 interpretuje získané výsledky, ze kterých je patrné, že oproti původním SnO₂/Cr pigmentům byly vysokoteplotní kalcinací získány produkty hrubší zrnitosti, jež měla rostoucí trend se zvyšující se kalcinační teplotou. V případě pigmentů dopovaných **terbiem** se střední velikost částic d_{50} pohybovala v rozmezí 8,5 - 16 μm. Horní mez tohoto rozsahu již přesahuje požadovanou střední velikost částic vhodnou pro keramické aplikace (cca 5 - 15 μm) a bylo by vhodné uvažovat o zmenšení částic mletím. Dopování ionty **ceru** vedlo k zisku produktů s hodnotami $d_{50} = 7,6 - 14,8 \mu\text{m}$, u pigmentů dopovaných

praseodymem to bylo 8,7 - 14,7 μm . Oproti SnO_2/Cr pigmentům došlo u pigmentů s příměsí lanthanoidů k mírnému zúžení distribuce velikosti částic.

Tabulka 14: *Vliv příměsí lanthanoidů na velikost částic a její distribuci SnO_2/Cr pigmentů syntetizovaných za různých teplot*

Pigment	Teplota syntézy/ $^{\circ}\text{C}$	Velikost částic/ μm		
		d_{10}	d_{50}	d_{90}
$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	1350	1,93	6,02	16,11
	1400	2,21	7,52	17,81
	1450	3,84	10,44	27,81
	1500	4,51	13,69	31,81
$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Tb}_{0,005}\text{O}_2$	1350	2,83	8,49	19,04
	1400	3,28	9,79	21,63
	1450	4,19	12,50	25,81
	1500	7,00	16,01	37,43
$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ce}_{0,005}\text{O}_2$	1350	2,74	7,59	19,99
	1400	4,27	10,82	25,50
	1450	5,24	13,23	29,51
	1500	6,83	14,81	36,85
$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	1350	3,56	8,73	20,88
	1400	4,78	10,52	25,15
	1450	5,05	12,54	26,50
	1500	6,43	14,70	33,31

3.3 Hodnocení pigmentů typu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených různými metodami

Ze všech připravených pigmentů, založených na dopování kasiteritových SnO_2/Cr pigmentů byl jako nejvhodnější pro další výzkum zvolen pigment o složení $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$. Ten při aplikaci do keramické glazury poskytoval nejtmaší odstíny, při vyšších teplotách syntézy pak odstíny nejvyšších sytostí s nejuvýraznějším modrofialovým zbarvením.

Pigmenty tohoto složení byly dále připravovány s využitím mechanické aktivace (MA) výchozích směsí a metodou SMS s cílem dalšího zintenzivnění jejich výsledného zbarvení. Takto připravené pigmenty byly vždy porovnávány s pigmenty stejného složení připravenými klasickou keramickou metodou (KKM) a rovněž se základními SnO_2/Cr pigmenty připravenými stejnými způsoby (viz. kap. 3.1). Porovnávány byly z hlediska barevných vlastností, granulometrického složení a fázového složení. Nově připravené práškové materiály

$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ byly poté hodnoceny z hlediska jejich termické stability pomocí žárové mikroskopie.

3.3.1 Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených různými metodami po jejich aplikaci v organickém pojivovém systému

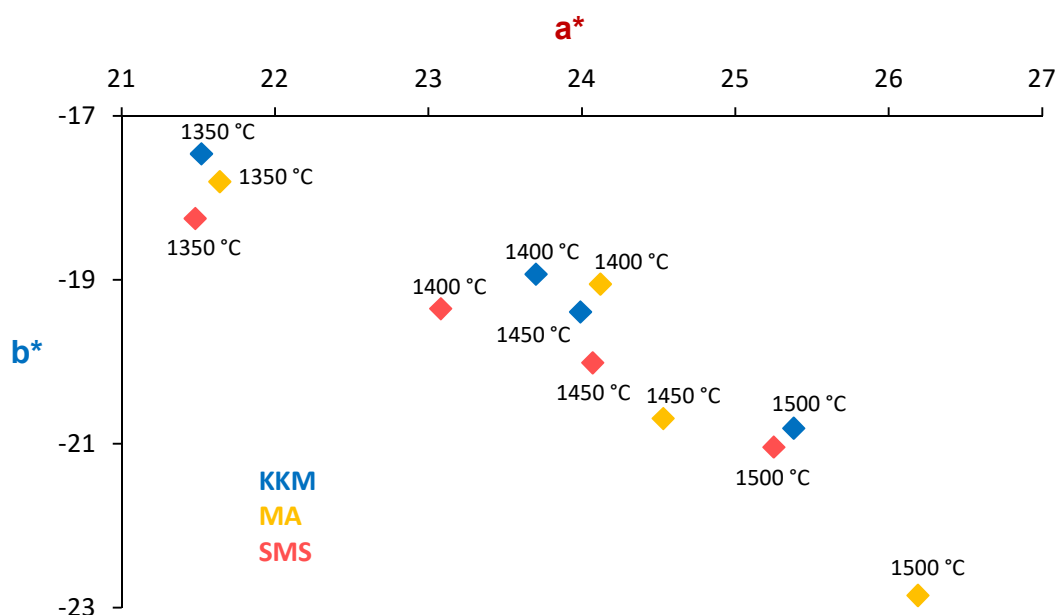
Vliv použité metody přípravy a podmínek syntézy na barevné vlastnosti syntetizovaných pigmentů po jejich aplikaci do organického pojiva jsou prezentovány v a^* , b^* diagramu na Obr. 14, jejich porovnání se základními pigmenty připravenými obdobně poté v Tabulce 15.

Ze srovnání použitých metod přípravy je zřejmé, že všechny tři způsoby vedly k různě sytým odstínům. V případě mechanické aktivace a SMS metody bylo dosaženo sytějších odstínů než v případě klasické keramické metody.

U **mechanické aktivace** se na rostoucí sytosti podílely obě barevné souřadnice ($+a^*$, $-b^*$). Při teplotách 1450 a 1500 °C se výrazněji projevoval příspěvek modré složky. Téměř u všech pigmentů v organickém pojivu připravených touto metodou bylo dosaženo vyššího příspěvku modrého odstínu v porovnání s klasickou keramickou metodou. Tento trend je rovněž patrný z nižších hodnot barevného odstínu H° znamenajícího posun v barevném prostoru blíže k modrofialovým odstínům. Byl-li pigment syntetizován za nejvyšší teploty 1500 °C, bylo dosaženo v organickém pojivu nejlepších výsledků z hlediska sytosti a příspěvku modré složky ze všech použitých metod ($b^* = -22,85$; $S = 34,76$). Nedostatkem této metody však je zisk odstínů s vyšší jasovou složkou L^* .

Pokud byly pigmenty připraveny **metodou SMS**, lze u nich pozorovat téměř při všech teplotách v porovnání s klasickou keramickou metodou mírné zvýšení sytosti a příspěvku modré složky na úkor červené. S rostoucí teplotou syntézy se sytost pigmentů prohlubovala. Nebyla však tak výrazná jako v případě mechanické aktivace. Jasová složka L^* u pigmentů klesala s rostoucí teplotou syntézy a jevíly se v tmavších odstínech než u keramické metody a ve výrazně tmavších odstínech oproti metodě mechanické aktivace.

Stejně jako u pigmentů připravených klasickou keramickou metodou (kap. 3.2.1.2) bylo i u pigmentů připravených těmito metodami dosaženo výrazně lepších výsledků u sloučenin $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ oproti $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ (Tab. 15)



Obr. 14: Vliv způsobu přípravy a podmínek syntézy na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu

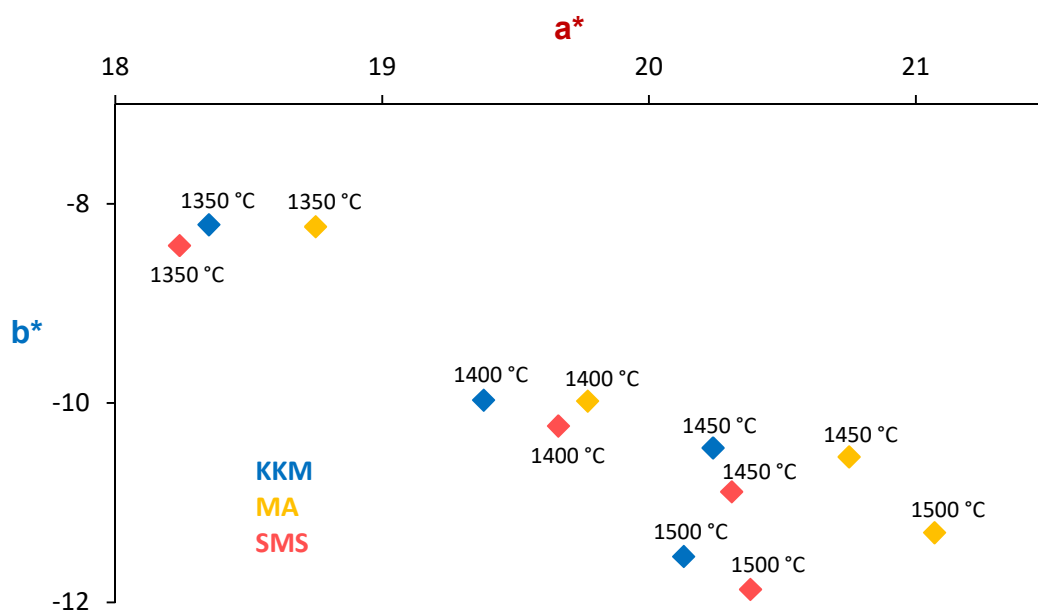
Tabulka 15: Vliv způsobu přípravy na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů aplikovaných v organickém pojivu v plném tónu a jejich porovnání s $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmenty

Metoda přípravy	T/°C	Pigment	L*	a*	b*	S	H°
Kl. keramická metoda	1350	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	55,25	20,26	-15,74	25,66	322,16
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	51,01	21,52	-17,46	27,71	320,95
	1400	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	52,41	20,86	-16,88	26,83	321,02
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	48,77	23,70	-18,93	30,33	321,38
	1450	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	47,28	21,67	-18,10	28,23	320,13
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	45,80	23,99	-19,39	30,85	321,05
	1500	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	41,63	22,65	-19,69	30,01	319,00
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	44,51	25,38	-20,81	32,82	320,65
Mechanická aktivace	1350	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	60,67	20,16	-15,97	25,72	321,62
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	56,73	21,64	-17,80	28,02	320,56
	1400	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	57,94	21,21	-16,72	27,01	321,75
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	53,45	24,12	-19,05	30,74	321,70
	1450	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	55,52	22,36	-18,97	29,32	319,69
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	51,18	24,53	-20,69	32,09	319,85
	1500	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	49,74	24,82	-20,99	32,51	319,78
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	47,84	26,19	-22,85	34,76	318,90
SMS metoda	1350	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	52,04	20,95	-17,95	27,59	319,41
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	50,20	21,48	-18,25	28,19	319,65
	1400	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	51,27	22,16	-18,35	28,77	320,37
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	47,21	23,08	-19,35	30,12	320,02
	1450	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	49,95	22,54	-18,84	29,38	320,11
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	44,58	24,07	-20,01	31,30	320,26
	1500	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	41,56	23,35	-20,32	30,95	318,97
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	40,68	25,25	-21,04	32,87	320,20

3.3.2 Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených různými metodami po jejich aplikaci v keramické glazure

Situace se poněkud lišila, pokud byly pigmenty aplikovány do transparentní keramické glazury. Výsledky z měření barevnosti po použití různých metod přípravy pigmentů jsou interpretovány na Obr. 15, porovnání se stejně připravenými SnO_2/Cr pigmenty v Tabulce 16.

Vyplývá z nich, že v případě přípravy pigmentů **mechanickou aktivací** bylo při všech kalcinačních teplotách dosaženo sytějšího zbarvení pigmentů než tomu bylo u klasické keramické metody. Avšak výrazněji se na tom podílela červená barevná složka, jež vzrůstala s teplotou. Modrá barevná složka naproti tomu vykazovala pouze mírný nárůst, při nejvyšší teplotě syntézy nabývala dokonce nižší hodnoty. Důkaz o tom podávají rovněž vyšší hodnoty barevného odstínu H° , značící výslednou barvu pigmentů v glazurách jako spíše červenofialovou. Ve srovnání s klasickou keramickou metodou byly u pigmentů v glazurách připravených při všech teplotách světlejší odstíny. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u pigmentu připraveného při nejvyšší teplotě syntézy.



Obr. 15: Vliv způsobu přípravy a podmínek syntézy na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů po jejich aplikaci do transparentní keramické glazury

U pigmentů připravených **SMS metodou** bylo možné pozorovat vyšší zastoupení žádaného modrého odstínu v keramických glazurách při srovnání s oběma předchozími metodami. Jeho příspěvek se zvyšoval s rostoucí teplotou syntézy pigmentů, což rovněž

potvrzují klesající hodnoty H° , jež znamenají posun blíže k odstínům modrofialových. Z porovnání s klasickou keramickou metodou plyne, že bylo u všech pigmentů dosaženo vyšších sytostí barev. Je-li porovnávána metoda SMS s mechanickou aktivací je zřejmé, že mírně sytějších odstínů bylo dosaženo při úpravě výchozích reaktantů mechanickou aktivací. Avšak díky znatelnějšímu zastoupení modré složky ve výsledném zbarvení a výrazně tmavším odstínům lze konstatovat, že metodou SMS bylo dosaženo nejlepších výsledků z hlediska barevnosti $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů. Nejlepších barevných vlastností pak bylo dosaženo u pigmentu připraveného při teplotě kalcinace 1500 °C ($b^* = -11,87$; $S = 23,58$; $L^* = 46,29$).

Tabulka 16: Vliv způsobu přípravy na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů po jejich aplikaci do transparentní keramické glazury a jejich porovnání s obdobně připravenými $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmenty

Metoda přípravy	T/°C	Pigment	L^*	a^*	b^*	S	H°
Kl. keramická metoda	1350	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	58,54	16,26	-7,75	18,01	334,52
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	53,56	18,35	-8,21	20,10	335,90
	1400	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	56,24	18,15	-9,23	20,36	333,04
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	51,28	19,38	-9,97	21,79	332,78
	1450	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	51,95	19,36	-9,68	21,65	333,43
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	49,47	20,24	-10,45	22,78	332,69
	1500	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	50,17	19,66	-10,42	22,25	332,08
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	47,55	20,13	-11,54	23,20	330,18
Mechanická aktivace	1350	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	64,74	16,66	-7,87	18,34	334,71
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	60,24	18,75	-8,23	20,48	336,30
	1400	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	61,31	18,57	-9,33	20,78	333,32
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	57,19	19,77	-9,98	22,15	333,22
	1450	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	57,65	19,76	-9,80	22,06	333,62
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	53,20	20,75	-10,54	23,27	333,07
	1500	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	54,16	20,16	-9,96	22,49	333,71
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	50,47	21,07	-11,30	23,91	331,80
SMS metoda	1350	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	56,47	16,48	-7,90	18,28	334,39
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	52,87	18,24	-8,42	20,09	335,22
	1400	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	53,69	18,36	-9,52	20,68	332,59
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	50,45	19,66	-10,23	22,16	332,51
	1450	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	49,32	19,21	-10,09	21,70	332,29
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	47,61	20,31	-10,89	23,05	331,80
	1500	$\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$	46,71	19,91	-10,62	22,57	331,92
		$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$	46,29	20,38	-11,87	23,58	329,78

Pozitivní vliv přítomnosti praseodymu jako sekundární příměsi v systému SnO₂/Cr se projevil u všech pigmentů napříč použitými metodami (Tab. 16). Bylo u nich možno pozorovat znatelné ztmavnutí oproti základním pigmentům a dále zvýšení sytosti díky vyššímu zastoupení obou barevných složek $+a^*$ a $-b^*$, přičemž u naprosté většiny z nich se výrazněji projevovala modrá složka $-b^*$ (nižší hodnoty H°).

3.3.3 Velikost částic a morfologie pigmentů Sn_{0,99}Cr_{0,005}Pr_{0,005}O₂ připravených různými metodami

Vliv použitého způsobu přípravy pigmentů byl rovněž posuzován z hlediska velikosti poskytujících částic a dále z hlediska jejich morfologie. Velikost částic včetně její distribuce je vyjádřena v Tabulce 17 hodnotami d_{10} , d_{50} a d_{90} . Z nich je zřejmé, že zvyšující se teplota kalcinace vedla k tvorbě hrubších zrn pigmentů, tzn. k vyšším hodnotám střední velikosti částic d_{50} u všech použitých metod. Rostoucí velikost částic současně koresponduje se snižováním odrazivosti světla od povrchu práškového materiálu a tím s poklesem jasové složky L^* .

Z jednotlivých metod přípravy poskytovala nejnižší hodnoty d_{50} metoda **mechanické aktivace** výchozích surovin před výpalem. Její hodnoty se pohybovaly v rozmezí 5,9 - 10,2 μm , zároveň tato metoda vedla k širší distribuci velikosti částic než obě zbylé metody.

Tabulka 17: Vliv teploty syntézy a způsobu přípravy pigmentů Sn_{0,99}Cr_{0,005}Pr_{0,005}O₂ na velikost částic a její distribuci

Metoda přípravy	Teplota syntézy/°C	Velikost částic/ μm		
		d_{10}	d_{50}	d_{90}
Klasická keramická metoda	1350	3,56	8,73	20,88
	1400	4,78	10,52	25,15
	1450	5,05	12,54	26,50
	1500	6,43	14,70	33,31
Mechanická aktivace	1350	1,15	5,91	27,68
	1400	1,64	8,31	32,24
	1450	1,87	9,27	36,82
	1500	2,58	10,22	38,95
SMS metoda	1350	2,22	7,99	19,90
	1400	3,90	10,89	29,54
	1450	4,71	12,65	31,56
	1500	5,79	15,95	37,19

Klasickou keramickou metodou byly získány pigmenty o střední velikosti částic $d_{50} = 8,7 - 14,7 \mu\text{m}$. Práškové materiály s nejvyššími hodnotami d_{50} byly připraveny metodou **SMS** ($d_{50} = 8 - 16 \mu\text{m}$), jež zároveň vedla k nejužší distribuci a tak vyššímu stupni uniformity částic v systému $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ ve srovnání s ostatními metodami. Z hlediska použití těchto pigmentů v keramickém průmyslu by bylo vhodné uvažovat o snížení střední velikosti částic tak, aby její horní mez dosahovala max. $15 \mu\text{m}$. To by však v konečném důsledku mohlo vést ke zhoršení jejich barevných vlastností vlivem zvětšení měrného povrchu, tzn. vyšší odrazivosti světleného záření od povrchu pigmentů a tedy jejich vyšší světlosti.

Morfologické vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ byly z hlediska použitého způsobu jejich přípravy hodnoceny s využitím řádkovací elektronové mikroskopie pomocí přístroje *JEOL JSM-7500F*. Tímto zařízením byly pořízeny snímky vzorků pigmentů s nejlepšími barevnými vlastnostmi, jež byly připraveny při nejvyšší teplotě syntézy (Obr. 16). Lze na nich rozeznat tetragonální strukturu základní kasiteritové mřížky pigmentových částic a současně, v závislosti na použité metodě, existenci tzv. sekundárních částic - aglomerátů resp. agregátů.

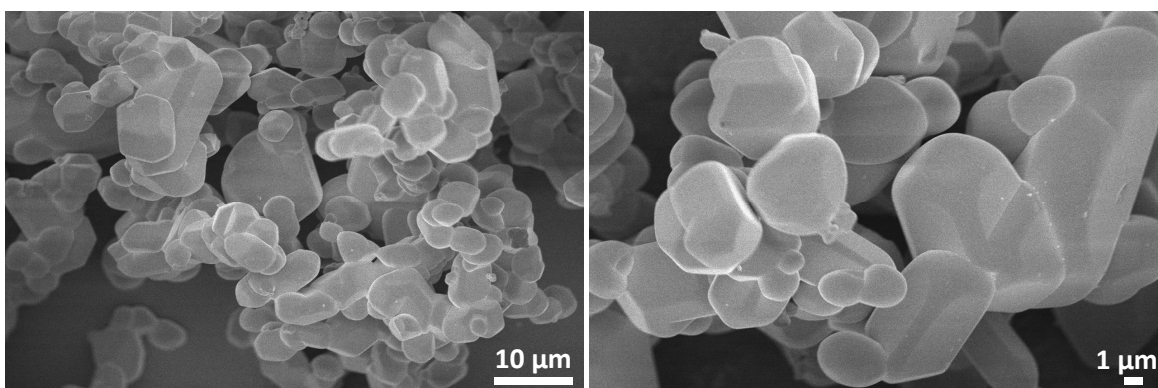
V případě **mechanické aktivace (b)** je patrné, že tato metoda vedla k tvorbě primárních částic v podobě jednotlivých zrn, současně se však u ní projevila tendence vzniku aglomerátů, ale i agregátů (částice dotýkající se celými plochami, krystalový srůst). Tento fakt resultoval v rozšíření distribuce velikosti částic a určité ztrátě jejich uniformity oproti ostatním metodám. V tomto případě by tedy bylo vhodné uvažovat o mechanické úpravě částic mletím, které by vedlo k zúžení jejich distribuce. Metoda mechanické aktivace poskytovala celkově jemněji zrnitý práškový materiál, než obě zbylé metody.

Klasická keramická metoda (a) a **metoda SMS (c)** naproti tomu vedla ke vzniku částic vyššího stupně homogenity, tvořenými jednotlivými mikrokristaly. Sekundární částice byly zastoupeny převážně aglomeráty (dotyk částic pouze hranami nebo rohy) a k rozrušení jejich slabých přitažlivých sil postačuje využití ultrazvuku.

Výsledky pořízené touto morfologickou studií korespondují s daty získanými analýzou distribuce velikosti částic.

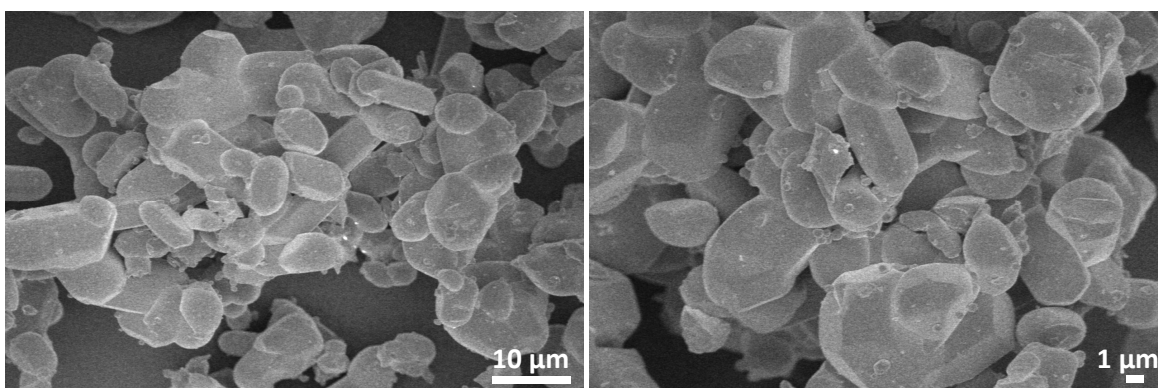
a) Klasická keramická metoda

- urychlovací napětí 5 kV, zvětšení 1500x (vlevo), resp. 3000x (vpravo)



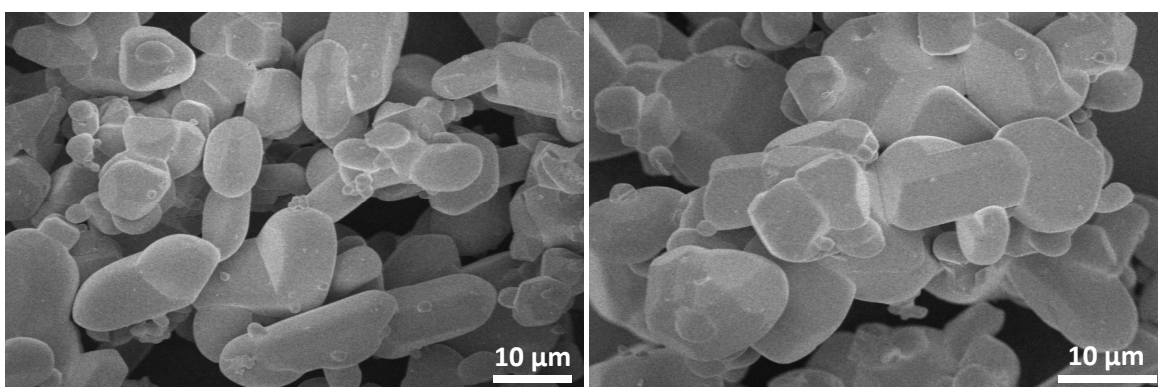
b) Mechanická aktivace

- urychlovací napětí 5 kV, zvětšení 1500x, resp. 3000x



c) Suspenzní mísení surovin

- urychlovací napětí 5 kV, zvětšení 1500x, resp. 2000x

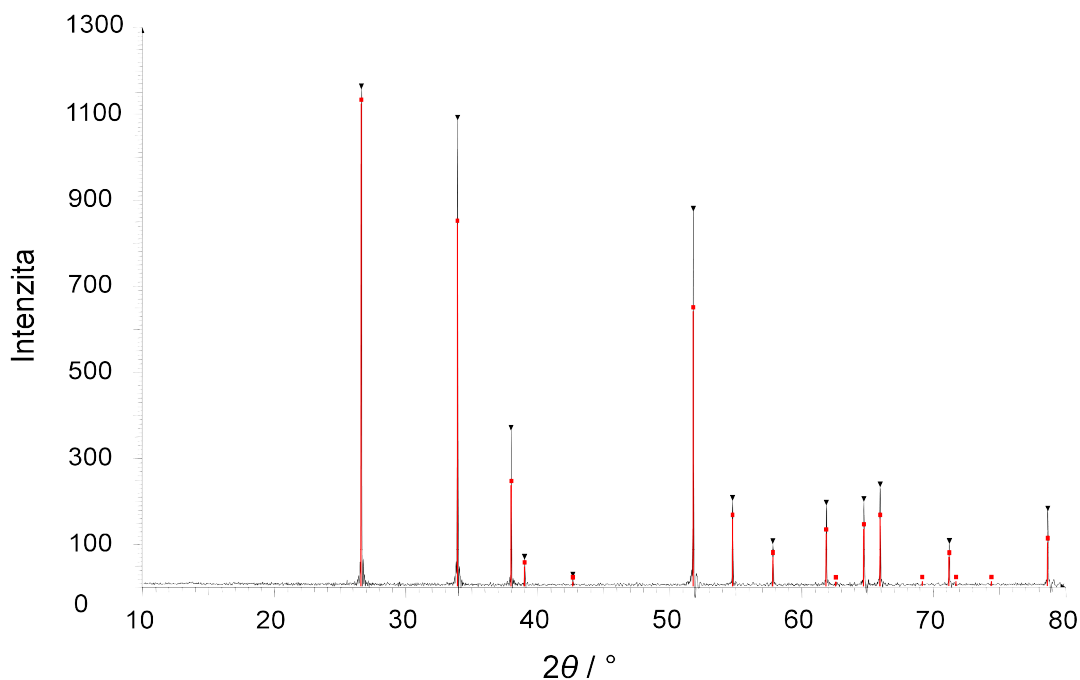


Obr. 16: Snímky vzorku pigmentu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připraveného různými metodami při teplotě 1500 °C pořízené elektronovým mikroskopem JEOL JSM-7500F

3.3.4 Fázové složení pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených různými metodami

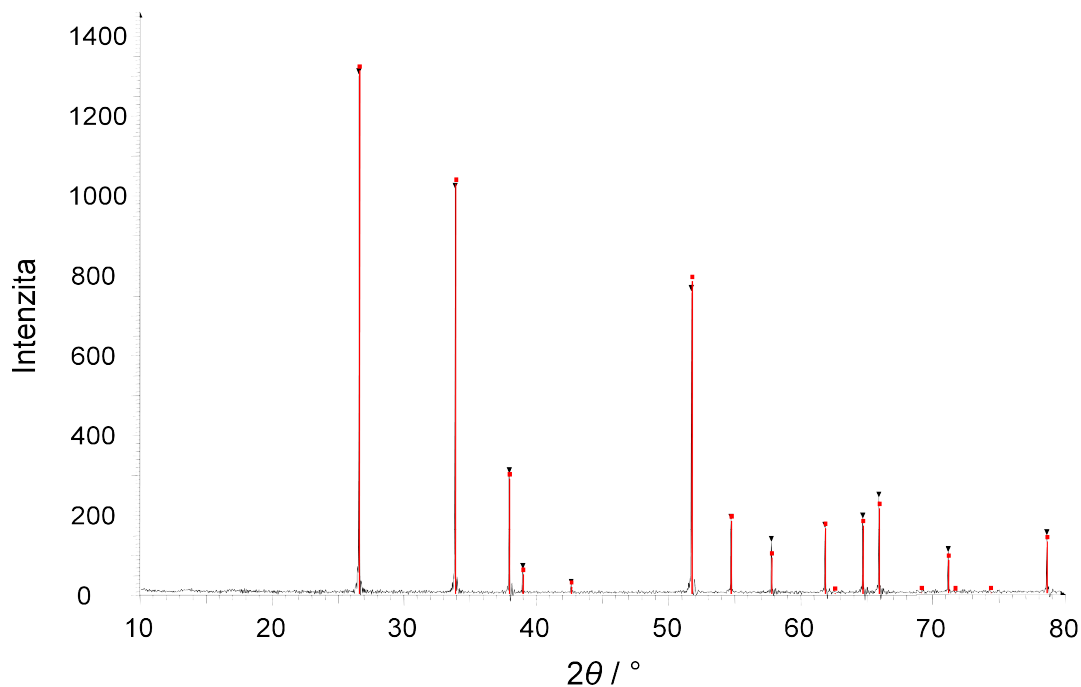
Vliv reakčních podmínek a množství oxidu chromitého, vnášeného do struktury SnO_2 jako příměs, na fázové složení a barevné vlastnosti byl zkoumán v minulosti. Obecně lze tvrdit, že fázového složení s jedinou krystalickou fází odpovídající tetragonálnímu oxidu cíničitému je u SnO_2/Cr pigmentů dosaženo při množství chromu $x \leq 0,01$. Změnou reakčních podmínek (doby výpalu nebo zvýšení teploty syntézy až na $1600\text{ }^\circ\text{C}$) lze toto limitní množství posunout na $0,01 < x \leq 0,03$. Nad touto hranicí je v pigmentech spolu s oxidem cíničitým detekován rovněž oxid chromitý, jež v keramických glazurách mění výsledné zbarvení z fialového na šedé až zelené v závislosti na množství dopujícího chromu [79].

Pomocí rentgenové difrakční analýzy byl zkoumán vliv teploty syntézy a použité metody přípravy na fázové složení připravených práškových materiálů. Zároveň byly porovnávány výsledky rentgenové difrakce pigmentů dopovaných praseodymem s daty získanými při analýze fázového složení $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů. Z Obr. 17, 18 a 19 je patrné, že již při nejnižší teplotě syntézy $1350\text{ }^\circ\text{C}$ byly všechny reakční složky zreagovány a v syntetizovaných práškových materiálech byla detekována jediná krystalická fáze, jež korespondovala s tetragonálním SnO_2 .

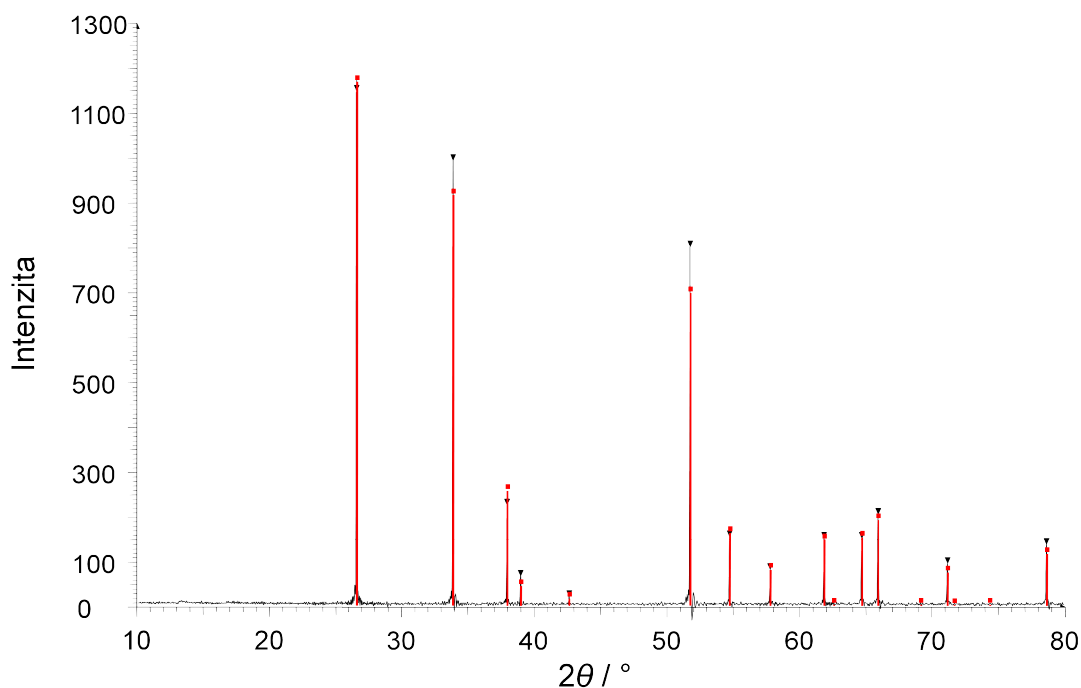


Obr. 17: Difraktogram pigmentu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připraveného klasickou keramickou metodou při teplotě syntézy $1350\text{ }^\circ\text{C}$

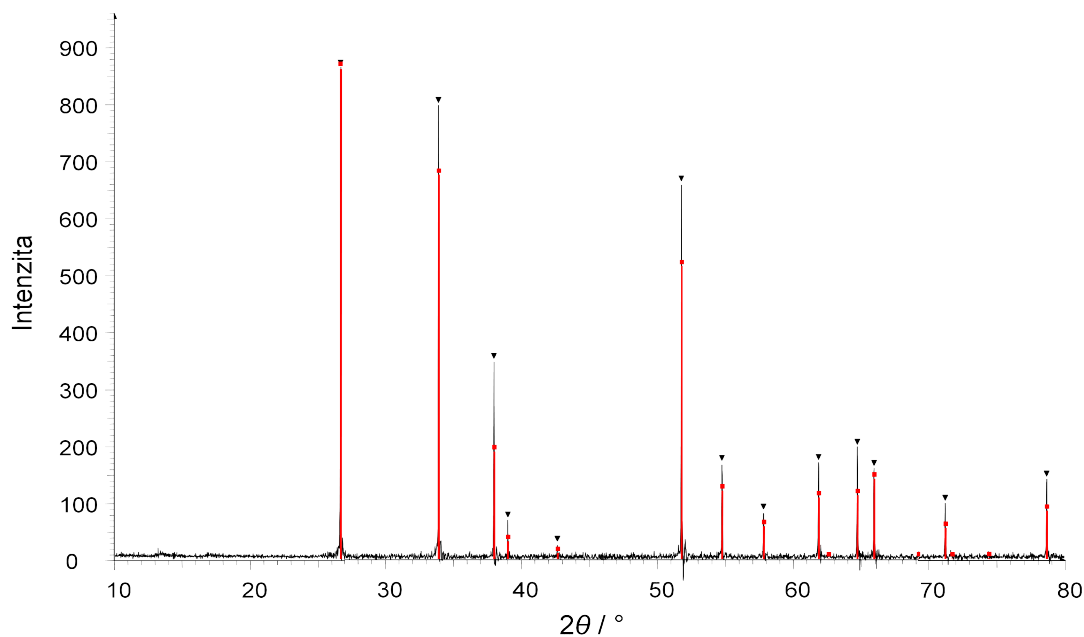
Znamená to, že příměs praseodymu se začlenila do struktury oxidu cíničitého. Z porovnání všech tří metod syntézy plyne, že metoda **mechanické aktivace** vedla k mírně vyšší intenzitě difrakčních linií, než **klasická keramická metoda** a **metoda SMS**. Trend klesající intenzity difrakce byl pozorován u všech pigmentů s rostoucí teplotou jejich kalcinace (viz. Obr. 20).



Obr. 18: Difraktogram pigmentu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připraveného metodou mechanické aktivace při teplotě syntézy 1350 °C



Obr. 19: Difraktogram pigmentu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připraveného metodou SMS při teplotě syntézy 1350 °C



Obr. 20: Difraktogram pigmentu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ s nejlepšími barevnými vlastnostmi připraveného metodou SMS při teplotě syntézy $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Hodnoty mřížkových parametrů syntetizovaných $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů s ohledem na metodu, jež byla využita k jejich přípravě, jsou prezentovány v Tabulkách 18 a 19. Výsledky ukazují, že dopování SnO_2/Cr pigmentů ionty praseodymu s větším iontovým poloměrem (Pr^{4+} $0,085\text{ nm} > \text{Sn}^{4+}$ $0,069\text{ nm}$) [63] mělo za následek rozpínání elementární buňky systému SnO_2/Cr . Tvorba defektů v tuhém roztoku tohoto systému, vzniklých jako důsledek substituce Pr^{4+} iontů za ionty Sn^{4+} , tak vedla ke zvětšování mřížkových parametrů. Rostoucí teplota syntézy taktéž vedla k vyšším hodnotám mřížkových parametrů, lze tedy usuzovat, že podporuje inkorporaci iontů Pr^{4+} do mřížky oxidu cíničitého. V rámci použitých metod přípravy způsobovala největší expanzi elementární buňky **metoda SMS**.

Tabulka 18: Výsledky rentgenové difrakční analýzy pigmentů $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených různými metodami

Metoda přípravy	Detekované fáze	T/°C	Mřížkové parametry/nm			Objem buňky /nm ³
			a	b	c	
Kl. keramická metoda	SnO_2 tetragonální	1350	0,473744	0,473744	0,318664	0,071519
		1500	0,473741	0,473741	0,318692	0,071524
Mechanická aktivace	SnO_2 tetragonální	1350	0,473742	0,473742	0,318665	0,071518
		1500	0,473781	0,473781	0,318657	0,071528
SMS metoda	SnO_2 tetragonální	1350	0,473735	0,473735	0,318661	0,071515
		1500	0,473742	0,473742	0,318700	0,071526

Tabulka 19: Výsledky rentgenové difrakční analýzy pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připravených různými metodami

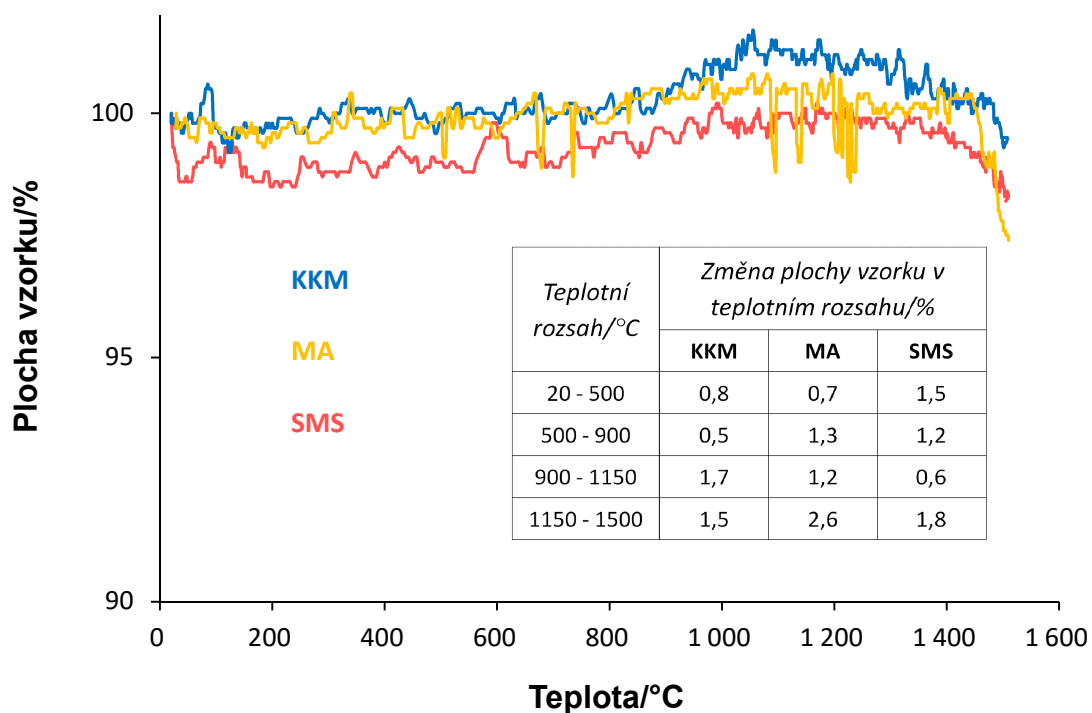
Metoda přípravy	Detekované fáze	T/°C	Mřížkové parametry/nm			Objem buňky /nm ³
			a	b	c	
Kl. keramická metoda	SnO ₂ tetragonální	1350	0,473758	0,473758	0,318656	0,071521
		1500	0,473795	0,473795	0,318665	0,071534
Mechanická aktivace	SnO ₂ tetragonální	1350	0,473771	0,473771	0,318659	0,071526
		1500	0,473798	0,473798	0,318663	0,071535
SMS metoda	SnO ₂ tetragonální	1350	0,473772	0,473772	0,318655	0,071525
		1500	0,473813	0,473813	0,318685	0,071544

3.3.5 Posouzení termické stability $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů připravených různými metodami pomocí žárové mikroskopie

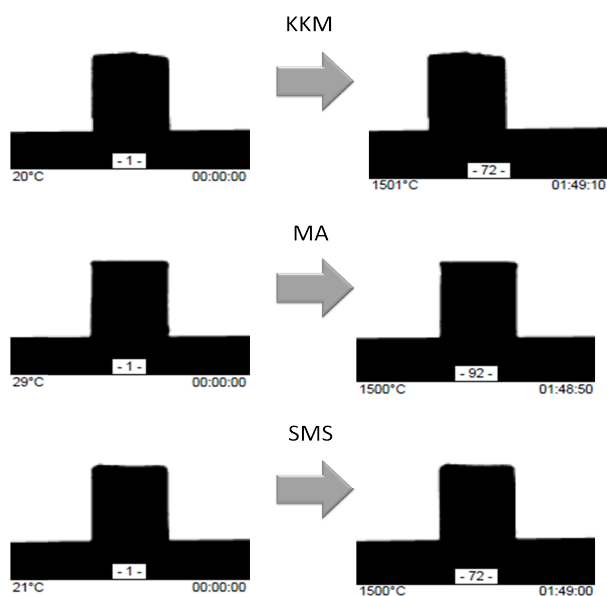
Protože se kasiteritové pigmenty řadí mezi keramické pigmenty, je u nich očekávána vysoká termická stabilita. Samotná základní hostitelská mřížka SnO₂ s teplotou tání 1625 °C [46] nabízí předpoklad vysoké termické stability nově syntetizovaných pigmentů.

Práškové materiály $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připravené různými způsoby přípravy byly hodnoceny z hlediska jejich termické stability pomocí žárové mikroskopie s automatickou obrazovou analýzou. Ve všech případech se jednalo o vzorky pigmentů kalcinovaných při nejvyšší teplotě. Žárová mikroskopická křivka na Obr. 21 zaznamenává vliv rostoucí teploty v rozsahu 20 - 1500 °C na změnu plochy vzorku pigmentu vylisovaného do tablety. Z uvedených záznamů je zřejmé, že plocha vzorků ani jejich tvar (viz. Obr. 22) se s teplotou téměř neměnila. Změna plochy vzorku vyjádřená v procentech se pohybovala v úzkém intervalu hodnot. V případě **klasické keramické metody** to byla v celém rozsahu teplot změna o 2,5 %. U metody **SMS** dosahovala celková změna plochy vzorku 2 %.

Nejvýrazněji se projevila v případě metody využívající **mechanické aktivace**, u které dosahovala hodnoty 3,7 %. V blízkosti finální teploty ohřevu lze pozorovat u tohoto vzorku v porovnání se zbylými metodami výraznější zmenšení vzorku, jež lze přisuzovat počátku nástupu spékání pigmentu. Tento fakt koresponduje se vznikem agregátů, pozorovaných u pigmentů připravených mechanickou aktivací, pomocí elektronového mikroskopu (viz. kap. 3.3.3). Přesto však lze konstatovat, že v rámci daného teplotního rozsahu byly s využitím všech metod připraveny termicky stabilní práškové materiály.



Obr. 21: Termická stabilita pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ s nejlepšími barevnými vlastnostmi připravených různými metodami, včetně procentuálního vyjádření změn plochy vzorků v jednotlivých teplotních intervalech



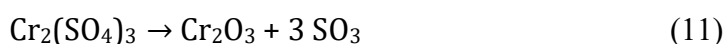
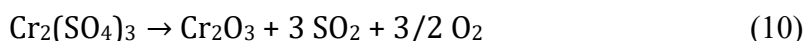
Obr. 22: Snímky vzorků tablet jednotlivých $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů na počátku analýzy a na jejím konci

3.3.6 Termická analýza reakční směsi získané suspenzním mísením surovin pro přípravu pigmentu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$

Meziprodukt pigmentu, připravený suspenzním mísením surovin byl podroben simultánní termické analýze. Cílem analýzy bylo zjistit, které děje probíhají během ohřevu připraveného práškového meziproduktu. Měření probíhalo v teplotním intervalu od 30 °C do 1400 °C, v ochranné atmosféře argonu, s rychlostí ohřevu 10 °C.min⁻¹.

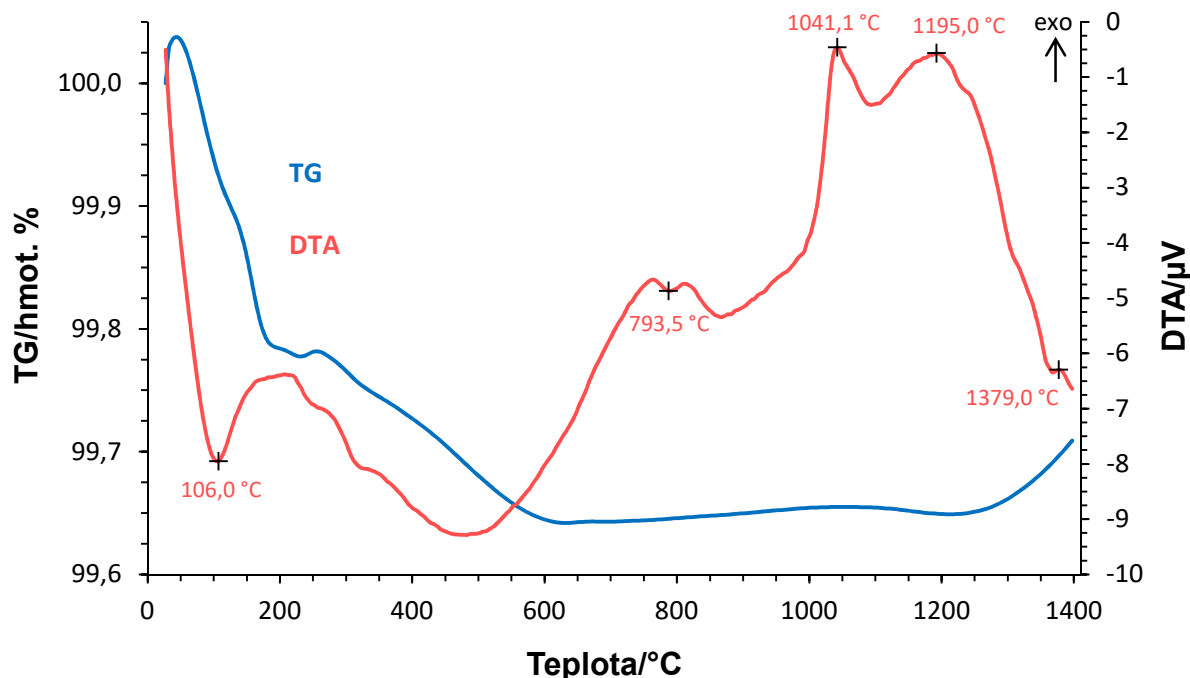
První endotermní pík s minimem 106 °C (Obr. 23) je spojen se ztrátou zbytkové vlhkosti. Pro začlenění iontů praseodymu do krystalové mřížky SnO_2 byl použit podvojný oxid praseodymito-praseodymičitý ($4\text{PrO}_2\cdot\text{Pr}_2\text{O}_3$), který se v rozmezí teplot 260 až 300 °C redukuje na Pr_2O_3 a následně je oxidován na PrO_2 dle, již dříve zmíněných rovnic (str. 35) [91].

Na termogramu jsou v uvedeném teplotním rozmezí tyto endotermní děje reprezentovány pouze nevýraznými náznaky píků. K uvedeným reakcím Pr_6O_{11} tak pravděpodobně ve větší míře dochází již při přípravě meziproduktu, kde je směs zpracovávána při teplotě ≈ 400 °C. Vyšší, avšak nepříliš výrazný úbytek hmotnosti v teplotním rozmezí 30 - 600 °C (-0,356 %), je způsoben ztrátou vlhkosti a rozkladem zbytkových organických sloučenin. Endotermní pík detekovaný při teplotě 793,5 °C pravděpodobně odpovídá rozkladu $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Tento síran je stabilní až do teploty 300 °C a nad touto teplotou se pozvolna rozkládá. Podrobný proces rozkladu není přesně definován, ale lze jej vyjádřit rovnicemi [141]:



K úplnému rozkladu $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ na Cr_2O_3 tak dochází až v rozmezí teplot 700 - 800 °C [141]. Dva exotermní efekty, výraznější při 1041,1 °C a méně výrazný při 1195 °C, odpovídají počátku formování kasiteritového pigmentu. Studie potvrdily, že první barevné změny jsou zřejmé od teploty 800 °C, avšak prvních zřetelných narůžovělých odstínů je dosaženo až při teplotách nad 1000 °C. Vyšší teploty jsou nutné k překonání mřížkové energie pro zefektivnění difúze iontů do mřížky oxidu cíničitého. Z tohoto důvodu se pro syntézu sytějších kasiteritových pigmentů využívá vyšších kalcinačních teplot (nad 1300 °C) [78]. Nepatrný exotermní pík detekovaný při teplotě 1379 °C zřejmě souvisí s tvorbou malého množství kubického $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, jeho přítomnost však zřejmě díky nízkému detekčnímu limitu nebyla rentgenovou difrakční analýzou potvrzena [142]. Celkový pokles hmotnosti

zaznamenaný na TG křivce činil 0,29 %. Tento mírný pokles je způsoben především ztrátou vlhkosti a termickým rozkladem zbytků organických sloučenin v teplotním intervalu 30 - 600 °C.



Obr. 23: TG/DTA křivka meziproductu pigmentu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ získaného suspenzním mísením výchozí reakční směsi (605,10 mg)

Tabulka 20: Termické chování meziproductu získaného suspenzním mísením surovin při přípravě pigmentu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$

Teplotní rozmezí/°C	Maximum/minimum píku/°C	Změna hmotnosti/%
30 - 600	106,0 (endo)	-0,356
600 - 800	793,5 (endo)	+0,002
800 - 1200	1041,1; 1195,0 (exo)	+0,003
1200 - 1400	1379,0 (exo)	+0,060

3.4 Porovnání pigmentu s nejlepšími barevnými vlastnostmi typu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ s komerčním pigmentem K 373 16

K vzájemnému porovnání komerčního pigmentu společnosti Glazura s.r.o. byl vybrán pigment připravený metodou suspenzního mísení surovin při teplotě syntézy 1500 °C, který v keramické glazuře vykazoval nejlepší barevné vlastnosti. Dvojice pigmentů byla hodnocena z

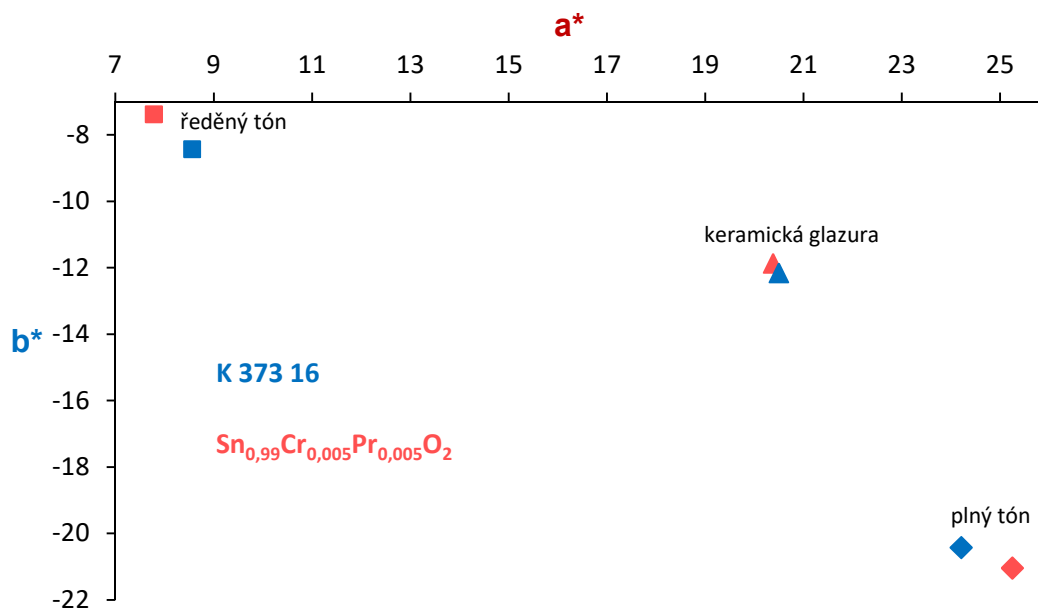
hlediska několika parametrů: barevnost v organickém pojivu v plném a ředěném tónu (1:1 s TiO₂ RG-15), barevnost v transparentní keramické glazuře, distribuce velikosti částic pigmentů a fázové složení.

3.4.1 Barevné vlastnosti pigmentů Sn_{0,99}Cr_{0,005}Pr_{0,005}O₂ a K 373 16

Na Obr. 24 a v Tabulce 21 jsou demonstrovány výsledky barevnosti obou pigmentů aplikovaných v různých pojivových systémech. Ze vzájemného porovnání vyplývá, že pokud byly oba pigmenty aplikovány do organického pojiva v **plném tónu**, podařilo se dosáhnout u pigmentu Sn_{0,99}Cr_{0,005}Pr_{0,005}O₂ vyšších hodnot obou barevných souřadnic a celkově tady vyšší sytosti. Z hlediska hodnot barevného odstínu H° je patrné, že u komerčního pigmentu více převládá modrá barevná složka (nižší hodnota H° : 319,85 oproti 320,20). Současně se tento pigment jeví výrazně tmavší, než v rámci studie připravený Sn_{0,99}Cr_{0,005}Pr_{0,005}O₂, díky čemuž bylo i přes blízké hodnoty souřadnic a^* a b^* dosaženo mezi oběma vzorky velké barevné difference ΔE^* .

Výsledky barevnosti po aplikaci pigmentů do organického pojiva v **ředěném tónu** napovídají, že komerční pigment obecně disponuje vyšší barvivostí v nátěru ve směsi s titanovou bělobou, než syntetizovaný pigment Sn_{0,99}Cr_{0,005}Pr_{0,005}O₂. U něj bylo dosaženo nižší sytosti, nižšího zastoupení modrého odstínu a vyšší jasové složky L^* .

Nejdůležitější vlastností keramických pigmentů je jejich schopnost odolávat vysokým teplotám a agresivnímu působení glazur při výpalu. V **keramické glazuře** poskytoval připravený pigment z hlediska dosažené sytosti nižší hodnoty než pigment komerční ($a^* = 20,38$; $b^* = -11,87$; $S = 23,58$ oproti $a^* = 20,50$; $b^* = -12,16$; $S = 23,84$). Rozdíl je dán hlavně vyšším zastoupením modrého odstínu u komerčního pigmentu. Využití dopující příměsi v podobě směsného Pr₆O₁₁ a optimalizace způsobu přípravy pigmentu Sn_{0,99}Cr_{0,005}Pr_{0,005}O₂ přesto vedly k dosažení cíle této studie, tedy příprava sytých fialových barev s výraznějším zastoupením modrého odstínu v kasiteritových SnO₂/Cr pigmentech. Stále poměrně výrazné rozdíly u obou pigmentů byly zřejmé v jejich jasových složkách L^* . Komerční pigment se jevil viditelně tmavší, díky čemuž byla mezi oběma pigmenty vyhodnocena velká barevná difference ΔE^* (5,79).



Obr. 24: Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ a K 373 16 po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném a ředěném tónu a do transparentní keramické glazury

Tabulka 21: Barevné charakteristiky pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ a K 373 16 po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném a ředěném tónu a do transparentní keramické glazury

Aplikace	Pigment										
	K 373 16					$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$					
	L^*	a^*	b^*	S	H°	L^*	a^*	b^*	S	H°	ΔE^*
Plný tón	34,94	24,21	-20,42	31,67	319,85	40,68	25,25	-21,04	32,87	320,20	5,87
Ředěný tón	77,02	8,56	-8,43	12,01	315,44	82,93	7,78	-7,38	10,72	316,51	6,05
Ker. glazura	40,51	20,50	-12,16	23,84	329,32	46,29	20,38	-11,87	23,58	329,78	5,79

3.4.2 Velikost částic pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ a K 373 16

Srovnání granulometrického složení dvojice zkoumaných pigmentů nabízí Tabulka 22. Z ní vyplývá, že **komerční pigment** je tvořen částicemi o střední velikosti $d_{50} = 9,68 \mu\text{m}$. Tento průmyslově vyráběný práškový materiál je tedy mechanicky upraven procesem mletí tak, aby střední velikost částic ležela v oblasti $5 - 15 \mu\text{m}$, jež je ideální pro použitelnost pigmentů k vybarvování keramických glazur. Z hlediska distribuce velikosti částic lze konstatovat, že $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigment připravený metodou SMS tvoří podobně uniformní částice jako pigment komerční.

Tabulka 22: Velikost částic a její distribuce pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ a K 373 16

Pigment					
K 373 16			$\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$		
$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
4,33	9,68	25,75	5,79	15,95	37,19

3.5 Hodnocení pigmentů typu $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ připravených klasickou keramickou metodou

V rámci poslední fáze výzkumu byl syntetizován pigment, kde roli dopující příměsi v oxidu cíničitém představoval oxid zinečnatý a oxid tantaličný, jež zajišťoval, nábojovou kompenzaci v pigmentech. Cílem bylo pokusit se v tomto systému původně nebarevných výchozích surovin vyvolat barevnou změnu a syntetizovat nový pigment, který by mohl rozšířit barevnou škálu kasiteritových pigmentů. Tyto práškové materiály byly hodnoceny z hlediska jejich barevných vlastností v organickém pojivu a keramické glazuře, dále z hlediska distribuce velikosti částic a fázového složení.

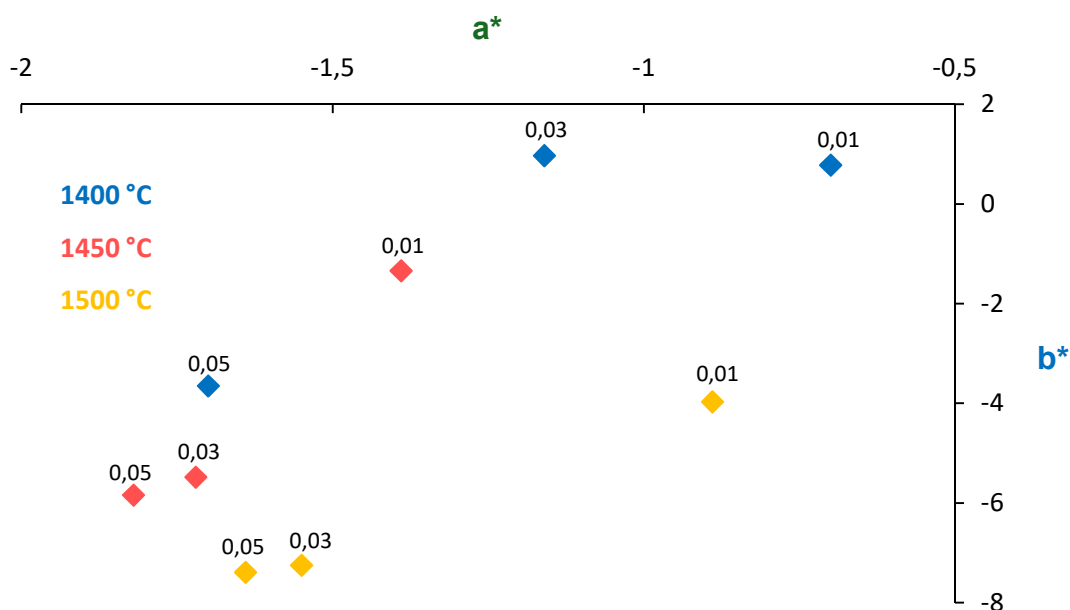
3.5.1 Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ po jejich aplikaci v organickém pojivovém systému

Vliv teploty syntézy na barevné vlastnosti Sn/Zn/Ta pigmentů různého složení je znázorněn na Obr. 25, respektive v Tabulce 23. Vyplývá z nich, že rostoucí teplota syntézy a zvyšující se obsah příměsí se příznivě projeví na výsledném zbarvení. V prostoru a^* , b^* diagramu byla poloha vzorků aplikovaných pigmentů charakterizována barevnými souřadnicemi $-a^*$ a $+b^*$, respektive $-b^*$. U pigmentů $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$ bylo při teplotě syntézy 1400 °C dosaženo velmi nevýrazných odstínů. V jejich výsledném zbarvení se promítly nízké hodnoty na ose $-a^*$ a neznatelné zastoupení žlutého barevného tónu $+b^*$. V kombinaci s výraznou jasovou složkou L^* lze tak jejich barvu popsat jako světle béžovou. Zvýšení množství příměsí v pigmentech $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ znamenalo výrazné zlepšení barevných vlastností. To se projevilo posunem na barevné souřadnici b^* do jejich záporných hodnot, za současného nárůstu hodnot po barevné souřadnici $-a^*$. Zároveň bylo dosaženo nižších hodnot jasové složky L^* , znamenající výrazné

ztmavnutí pigmentů. Ve výsledném zbarvení pigmentů tedy převládal modrošedý odstín, s nepatrným nádechem zelené.

Pokud byla teplota syntézy pigmentů zvýšena na 1450, resp. 1500 °C, barvu pigmentů bylo možné obecně popsat jako modrou při všech složeních. Při teplotě syntézy 1450 °C bylo u pigmentu s nejnižší koncentrací příměsí $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$ pozorováno zelenomodré zbarvení s vysokou jasovou složkou L^* . Navýšení množství dopantů na $x = y = 0,03$ a $0,05$ vedlo k výraznému ztmavnutí pigmentů (nejtmavší při $x = y = 0,05$), posílení příspěvku zeleného a především modrého odstínu. Pigmenty $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ tak již inklinují při této teplotě spíše k šedomodrému až modrému zbarvení.

Pokud byly práškové materiály syntetizovány při nejvyšší teplotě 1500 °C, došlo při každém jejich složení k dalšímu zlepšení barevných vlastností. V tomto případě však vyústilo ve výrazné posílení modré barevné složky, zastoupení zelené složky naproti tomu v pigmentech zaznamenalo úbytek. Barvu $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$ pigmentů lze popsat jako světlou blankytně modrou.



Obr. 25: Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_y\text{O}_2$ po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu

U sloučenin $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ bylo možné opět pozorovat výrazné snížení jasové složky L^* (nejnižší u pigmentu s obsahem $x = y = 0,05$), jejich barva pak odpovídá modré až šedomodré.

V případě pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému lze konstatovat, že s rostoucí teplotou syntézy a zvyšujícím se obsahem příměsí, roste rovněž sytost pigmentů a jejich tmavost.

Tabulka 23: Vliv složení a podmínek syntézy na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ pigmentů po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu

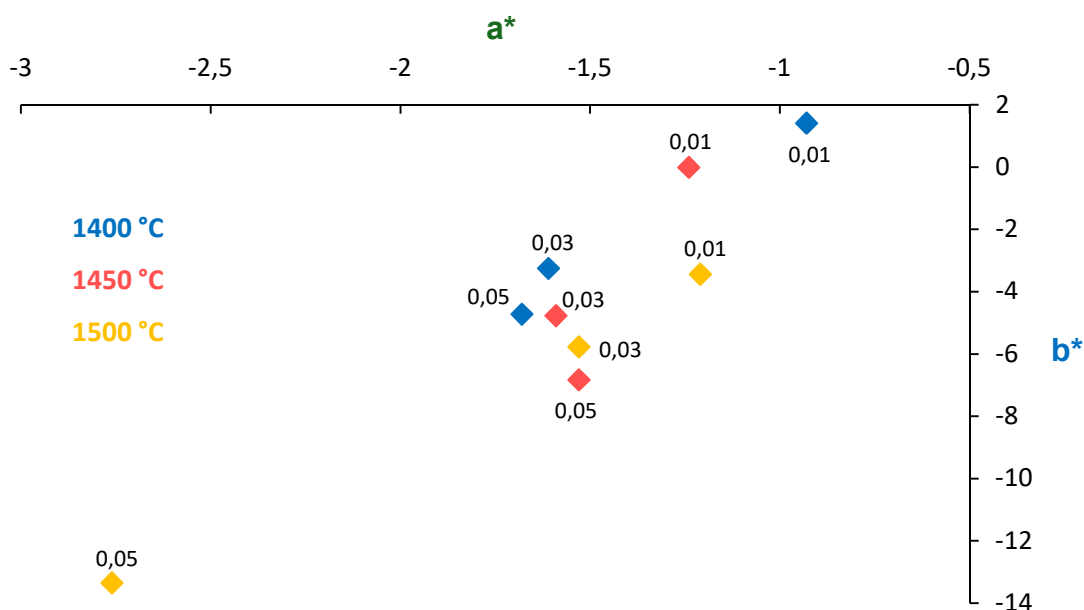
Pigment	T/°C	L*	a*	b*	S	H°
$\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$	1400	89,72	-0,70	0,78	1,05	131,91
	1450	82,75	-1,39	-1,34	1,93	223,95
	1500	83,48	-0,89	-3,97	4,07	257,36
$\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$	1400	87,10	-1,16	0,97	1,51	140,10
	1450	66,35	-1,72	-5,48	5,74	252,57
	1500	61,51	-1,55	-7,25	7,41	257,93
$\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$	1400	72,09	-1,70	-3,65	4,03	245,03
	1450	57,26	-1,82	-5,84	6,12	252,69
	1500	52,83	-1,64	-7,39	7,57	257,49

3.5.2 Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ po jejich aplikaci v keramické glazuře

Výsledky barevných vlastností pigmentů po jejich aplikaci do transparentní keramické glazury jsou prezentovány na Obr. 26, resp. v Tabulce 24. Stejně jako v případě pigmentů, jež byly aplikovány do organického pojiva, zde platí trend zlepšujících se barevných charakteristik s rostoucím obsahem příměsí. Pokud byly pigmenty připraveny při teplotě 1400 °C, pak se barva pigmentů od zprvu nevýrazné světle béžové (u vzorku $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$), postupně prohlubovala k zajímavějším odstínům s nádechem pomněnkově modré u vzorku $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$ a modrošedé u vzorku $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$.

Zvýšení kalcinační teploty pigmentů na 1450 °C vedlo k větším či menším změnám v jejich barvě v závislosti na složení. U pigmentu s nejnižším obsahem příměsí došlo k mírnému posunu po barevné souřadnici $-a^*$, zatímco barevná souřadnice b^* vykazovala zcela zanedbatelné hodnoty. Současně s tím došlo k mírnému ztmavnutí pigmentu. V systému $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$ tak došlo při této teplotě ke ztrátě sytosti a výslednou barvu lze popsat jako světle šedou. Pigment $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$ zaznamenal při teplotě syntézy 1450 °C přírůstek pouze modrého odstínu, který se tak hlavní měrou podílel na zvýšení sytosti. Pigment s nejvyšším zastoupením příměsí $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$, připravený při této teplotě, byl

v keramické glazuře charakterizován dalším výraznějším posunem po barevné souřadnici $-b^*$ a výrazným ztmavnutím. Jeho výsledné zbarvení lze popsat jako modrošedé.



Obr. 26: Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do transparentní keramické glazury

Nejvyšší teplota syntézy **1500 °C** přinesla u pigmentu $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$ zlepšení barevných vlastností hlavně díky zdatelnému přírůstku modrého odstínu za jeho souběžného ztmavnutí. Podobný trend lze pozorovat u pigmentu $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$, kde došlo ke zvýšení sytosti vzhledem k posílení modré barevné složky, zelená složka naopak vykazovala pokles hodnot. Oba tyto pigmenty je možné popsat jako modrošedé. Z hlediska získaných barevných odstínů Sn/Zn/Ta pigmentů v keramické glazuře bylo zcela bezkonkurenčních výsledků dosaženo u pigmentu $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ připraveného při teplotě **1500 °C**. U pigmentu byl při těchto reakčních podmínkách pozorován významný vzestup modré barevné složky ($b^* = -13,35$), zároveň nejvyšší přírůstek složky zelené ($a^* = -2,76$) a výrazný pokles složky jasu L^* . Svou sytostí ($S = 13,63$) se pigment tedy zcela vymyká všem ostatním pigmentům z této části výzkumu. Jeho barvu lze charakterizovat jako modrou s lehkým nádechem šedé.

Tabulka 24: Vliv složení a podmínek syntézy na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ pigmentů po jejich aplikaci do transparentní keramické glazury

Pigment	T/°C	L*	a*	b*	S	H°
Sn_{0,97}Zn_{0,01}Ta_{0,02}O₂	1400	86,91	-0,93	1,41	1,69	123,41
	1450	82,98	-1,24	-0,01	1,24	180,46
	1500	76,66	-1,21	-3,44	3,65	250,62
Sn_{0,91}Zn_{0,03}Ta_{0,06}O₂	1400	72,31	-1,61	-3,25	3,63	243,65
	1450	65,97	-1,59	-4,77	5,03	251,57
	1500	63,75	-1,53	-5,77	5,97	255,15
Sn_{0,85}Zn_{0,05}Ta_{0,1}O₂	1400	64,92	-1,68	-4,72	5,01	250,41
	1450	55,39	-1,53	-6,83	7,00	257,37
	1500	56,39	-2,76	-13,35	13,63	258,32

3.5.3 Velikost částic pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$

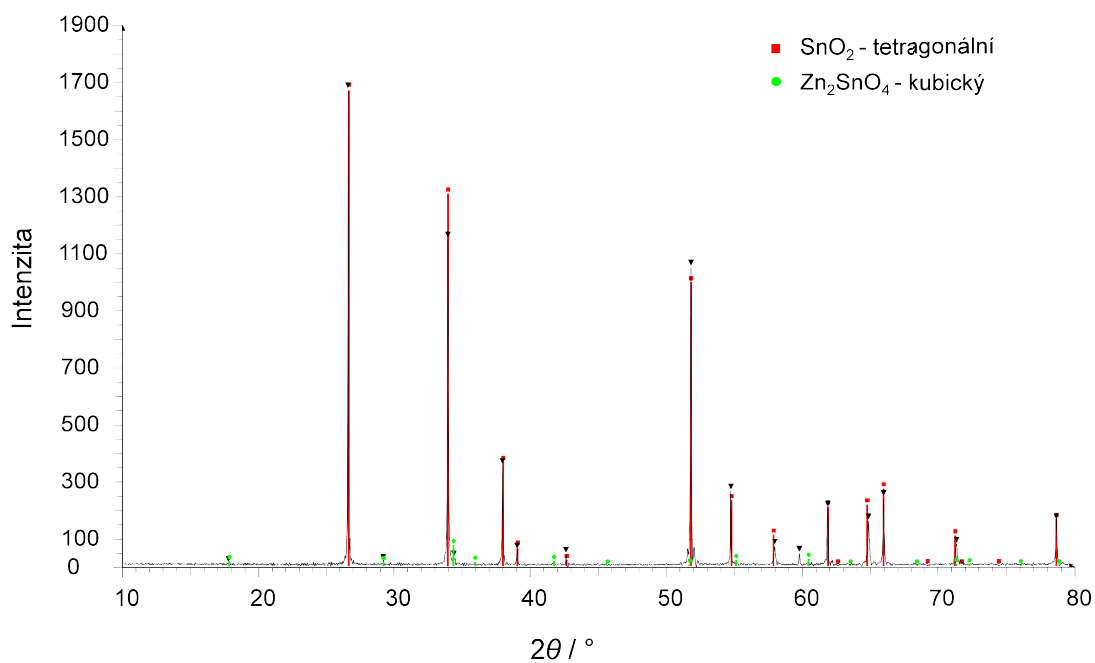
Syntetizované kasiteritové pigmenty s příměsí zinku a tantalu byly rovněž hodnoceny z hlediska velikosti částic a její distribuce pomocí laserové difrakce. Z výsledků v Tabulce 25 plyne, že s rostoucí kalcinační teplotou rostla i střední velikost částic připravených pigmentů. Obdobný trend byl pozorován se zvyšujícím se zastoupením příměsí. Hodnoty d_{50} se u pigmentů **Sn_{0,97}Zn_{0,01}Ta_{0,02}O₂** pohybovaly v rozmezí 3,8 - 8,1 μm v závislosti na teplotě výpalu. U pigmentů o složení **Sn_{0,91}Zn_{0,03}Ta_{0,06}O₂** byla střední velikost částic vyhodnocena v rozsahu $d_{50} = 5,5 - 9,4 \mu\text{m}$ dle podmínek reakce. Pigmenty s nejvyšším zastoupením příměsí **Sn_{0,85}Zn_{0,05}Ta_{0,1}O₂** byly tvořeny částicemi s velikostí $d_{50} = 5,1 - 11 \mu\text{m}$. Z hlediska těchto výsledků se pigmenty jeví jako vhodné pro potenciální využití k probarvování keramických hmot. Pokud jde o distribuci velikosti částic jako míru uniformity práškových materiálů, lze z výsledků vyčíst trend, kdy s rostoucí teplotou výpalu a zároveň se zvyšujícím se obsahem příměsí, docházelo k zúžení distribuce. S největší pravděpodobností lze tento fakt přičíst oxidu tantaličnému, který v průběhu výpalu prochází přeměnou ze své α - modifikace na modifikaci β . Tento děj nastává při teplotách 1000 - 1300 °C a působí tak pozitivně na průběh reakce [104].

Tabulka 25: Vliv složení a podmínek syntézy na velikost částic $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ pigmentů a její distribuci

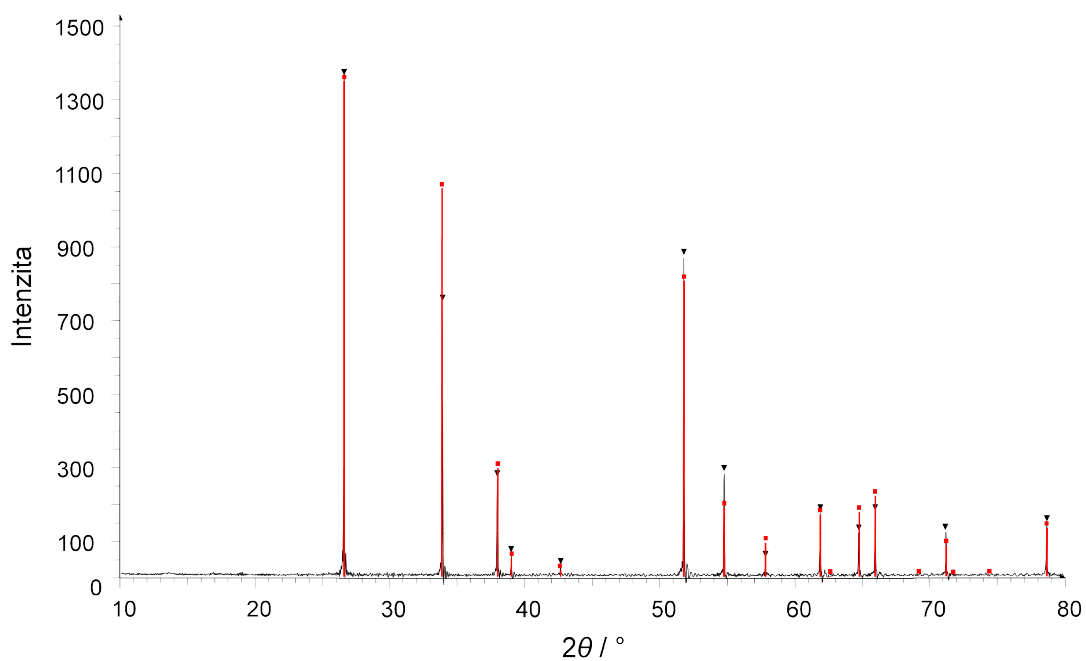
Pigment	Teplota syntézy/°C	Velikost částic/ μm		
		d_{10}	d_{50}	d_{90}
$\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$	1400	0,49	3,78	19,97
	1450	2,50	5,68	21,24
	1500	4,26	8,14	26,53
$\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$	1400	2,64	5,45	20,11
	1450	3,76	8,66	30,27
	1500	5,03	9,38	32,62
$\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$	1400	1,09	5,11	22,40
	1450	3,23	9,27	31,56
	1500	5,78	11,00	35,18

3.5.4 Fázové složení pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$

U kasiteritových pigmentů s příměsemi ZnO a Ta₂O₅ bylo zkoumáno jejich fázové složení rentgenovou difrakční analýzou. V připravených práškových materiálech o složení $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$ byla v celém teplotním rozsahu detekována jediná krystalická fáze - SnO₂ s tetragonální strukturou, jehož intenzita se s rostoucí teplotou syntézy příliš neměnila. Při nejvyšším zastoupení obou příměsí ($x = y = 0,05$) byla v pigmentech $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ při nejnižší teplotě syntézy 1400 °C detekována druhá minoritní fáze. Kromě linie majoritního tetragonálního SnO₂ se v záznamu objevila slabá linie značící výskyt kubického Zn₂SnO₄ s nízkým poměrem intenzit 4,41 % (Obr. 27). Ta zřejmě způsobila zhoršení barevných vlastností tohoto pigmentu oproti pigmentům z řady $x = y = 0,03$ (s teplotou výpalu 1450 a 1500 °C). Zvýšení teploty syntézy na 1450 a 1500 °C se v difraktogramech $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ pigmentů projevilo přítomností pouze oxidu cíničitého, jako jediné majoritní fáze (Obr. 28). Lze tak usuzovat, že došlo k zabudování iontů Zn²⁺ a Ta⁵⁺ do mřížky SnO₂.



Obr. 27: Difraktogram pigmentu $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ připraveného při teplotě syntézy 1400°C



Obr. 28: Difraktogram pigmentu $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ připraveného při teplotě syntézy 1500°C

4 ZÁVĚR

Tato disertační práce byla zaměřena na studium vysokoteplotních anorganických pigmentů založených na oxidu cíničitým. Zabývá se syntézou a jejími podmínkami, způsoby přípravy, možnostmi ovlivnění zbarvení kasiteritových pigmentů pomocí vhodných dopujících složek, jejich složením, termickou stabilitou a v neposlední řadě rovněž jejich technologickými parametry.

Počátek výzkumu směřoval k posouzení vlivu způsobu přípravy pigmentů o složení $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$. Hlavním cílem bylo pokusit se u těchto sloučenin zvýšit zastoupení modrého odstínu a tím vyvolat barevnou změnu, která by vedla k zisku sytého fialového až modrofialového zbarvení, především pokud jde o keramické glazury. Pro přípravu pigmentů byly postupně zvoleny tři metody: klasická keramická metoda, mechanická aktivace a metoda využívající suspenzního mísení surovin. Syntéza probíhala při teplotách 1350, 1400, 1450 a 1500 °C s řízenou rychlostí ohřevu 10 °C.min⁻¹ a výdrží 3 hodiny na dané teplotě. Pro objektivní posouzení barevných vlastností byly připravené práškové materiály aplikovány do organického pojivového systému a do transparentní keramické glazury v množství 10 hmot. %. U všech tří metod přípravy byl prokázán příznivý vliv rostoucí teploty syntézy na sytost pigmentů a na klesající jasovou složku L^* . Za ideální lze z tohoto pohledu považovat teplotu 1500 °C. Dosažené výsledky barevnosti se poněkud lišily v závislosti na použité metodě. Konvenční klasická keramická metoda poskytovala v obou druzích pojiv nejhorší výsledky z hlediska získaných sytostí. Úprava reakční směsi mechanickou aktivací před výpalem a příprava práškového meziprojektu suspenzním mísením surovin vedly k barevně čistším odstínům. Za nedostatek mechanické aktivace lze však považovat světlejší odstíny finálních produktů. SMS metoda naproti tomu poskytovala v obou aplikacích odstíny nejtmaší s nejméně výrazným zastoupením žádaného modrého tónu (org. pojivo: $T = 1500$ °C; $L^* = 41,56$; $a^* = 23,35$; $b^* = -20,32$; $S = 30,95$; $H^\circ = 318,97$; keramická glazura: $T = 1500$ °C; $L^* = 46,71$; $a^* = 19,91$; $b^* = -10,62$; $S = 22,57$; $H^\circ = 331,92$).

V závislosti na použité metodě byly získány práškové materiály s různou velikostí částic. Nejmenší částice, současně s jejich nejširší distribucí, poskytovala metoda mechanické aktivace ($d_{50} = 5,3 - 9$ μm). Produkty získané klasickou keramickou metodou byly tvořeny částicemi o střední velikosti $d_{50} = 6 - 13,7$ μm, u SMS metody dosahovala d_{50} nejvyšších hodnot (8,5 - 14,7 μm). S rostoucí teplotou výpalu pigmentů byl prokázán rostoucí trend střední velikosti částic.

Výzkum se v další části soustředil na posouzení vlivu příměsí lanthanoidů (Ce, Pr, Tb) na barevné a pigmentově-aplikační vlastnosti SnO_2/Cr pigmentů. Jejich zastoupení bylo zvoleno v molárním poměru 1:1 k iontům chrómu. Sloučeniny $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ln}_{0,005}\text{O}_2$ byly připraveny klasickou keramickou metodou v teplotním rozmezí 1350 - 1500 °C, vliv příměsí lanthanoidů byl posuzován vždy v porovnání s obdobně připravenými $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmenty (zvanými jako "základní"). Použitím těchto příměsí došlo u pigmentů k zlepšení jejich barevných vlastností z hlediska jejich sytosti, a rovněž byl pozorován pokles jasové složky. Až na výjimky měla rostoucí teplota výpalu těchto pigmentů příznivý vliv na jejich barevnost. Zatímco příměs terbia v obou aplikacích způsobovala posun hlavně po červené barevné souřadnici, v případě ceru se na výsledném zbarvení v organickém pojivu podílely obě barevné složky (červená i modrá). V keramické glazuře byla situace podobná jako u příměsí terbia, kdy výrazných změn bylo dosaženo pouze ve vyšším zastoupení červeného odstínu. Jako ideální se z použitých příměsí prvků vzácných zemin ukázala příměs praseodymu. U pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ se v keramické glazuře podařilo dosáhnout nejlepších výsledků ve všech třech hlavních aspektech - čistota barvy, zastoupení modrého odstínu, nižší jasová složka L^* ($T = 1500$ °C; $L^* = 47,55$; $a^* = 20,13$; $b^* = -11,54$; $S = 23,20$; $H^\circ = 330,18$). Při aplikaci pigmentů tohoto složení do organického pojiva bylo u vzorku s kalcinační teplotou 1500 °C docíleno rovněž nejvyšší sytosti, avšak v porovnání se základním SnO_2/Cr pigmentem se tento jevil světlejší.

Co se týče granulometrického složení, došlo dopováním lanthanoidy k nárůstu střední velikosti částic d_{50} a zároveň k mírnému zúžení jejich distribuce. V případě pigmentů dopovaných terbiem se střední velikost částic d_{50} pohybovala v rozmezí 8,5 - 16 μm . Dopování ionty ceru vedlo k zisku produktů s hodnotami $d_{50} = 7,6 - 14,8$ μm , u pigmentů dopovaných praseodymem to pak bylo 8,7 - 14,7 μm .

Následující část výzkumu se soustředila na posouzení vlivu způsobu přípravy na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů. K těmto, již klasickou keramickou metodou připraveným pigmentům, tak přibýly pigmenty stejného složení připravené pomocí mechanické aktivace a suspenzním mísením surovin. V případě mechanické aktivace bylo téměř u všech pigmentů aplikovaných v organickém pojivu dosaženo vyššího příspěvku modrého odstínu v porovnání s klasickou keramickou metodou. Při kalcinační teplotě 1500 °C disponoval nátěr pigmentu dispergovaného v organickém pojivu nejvyšší sytostí a zastoupením modré složky ze všech použitých metod ($S = 34,76$; $b^* = -22,85$). V keramické glazuře naopak pigmenty připravené mechanickou aktivací inklinovaly více k červené a jejich

výsledné zbarvení tak odpovídalo spíše červenofialové. I přes vyšší sytost pigmentů se však u této metody ukázal nedostatek v podobě jejich vyšší světlosti, a to jak v organickém pojivu, tak v keramické glazuře. Pokud byly pigmenty připraveny SMS metodou, bylo možné v organickém pojivu pozorovat mírný nárůst sytosti a modrého odstínu na úkor červeného oproti klasické keramické metodě. S rostoucí teplotou syntézy se prohlubovala sytost pigmentů, avšak nebyla tak výrazná jako u pigmentů připravených mechanickou aktivací. Naproti tomu se pigmenty jeví ve výrazně tmavších odstínech. V případě aplikace pigmentů připravených SMS metodou do keramické glazury, si u nich bylo možné povšimnout vyššího zastoupení žádoucího modrého odstínu v porovnání s oběma předchozími metodami. Ten se zvyšoval s rostoucí teplotou syntézy pigmentů. Oproti klasické keramické metodě byly získány sytější odstíny. Ve srovnání s mechanickou aktivací byly tyto odstíny nepatrně méně syté, nicméně vzhledem k zisku tmavších modrofialových barev lze metodu suspenzního mísení surovin považovat za nejlepší z použitých způsobů přípravy. Pigment s nejlepšími barevnými vlastnostmi je popsán při teplotě syntézy 1500 °C těmito barevnými charakteristikami: $L^* = 46,29$; $a^* = 20,38$; $b^* = -11,87$; $S = 23,58$; $H^\circ = 329,78$.

Z hlediska granulometrického složení pigmentů $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$, připravených různými metodami, poskytovala nejnižší hodnoty střední velikosti částic metoda mechanické aktivace: $d_{50} = 5,9 - 10,2 \mu\text{m}$. Ta zároveň vedla k jejich nejširší distribuci. Klasickou keramickou metodou byly získány pigmenty s $d_{50} = 8,7 - 14,7 \mu\text{m}$, metodou SMS dosahovaly hodnot 8 - 16 μm . Zároveň bylo touto metodou dosaženo nejužší distribuce. Rostoucí teplota syntézy vedla obecně u všech pigmentů ke zvyšování střední velikosti částic. Z pohledu doporučené střední velikosti částic pro průmyslovou výrobu keramických pigmentů, která je 5 - 15 μm , lze konstatovat, že syntetizované pigmenty jsou vhodné pro vybarvování glazur. U pigmentu s nejlepšími barevnými vlastnostmi, kde hodnota d_{50} převyšuje 15 μm , se nejedná o významné překročení této hranice, přesto by se dalo uvažovat o její snížení vhodnou mechanickou úpravou. Rentgenová difrakční analýza prokázala u $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů napříč použitými metodami a při všech teplotách syntézy jedinou majoritní krystalickou fází, odpovídající tetragonálnímu oxidu cínčitému. Dopování SnO_2/Cr pigmentů praseodymem vedlo k vyšším hodnotám mřížkových parametrů a tedy k expanzi jejich elementární buňky.

Závěrečná část výzkumu dopovaných SnO_2/Cr pigmentů se zabývala porovnáním pigmentu s nejlepšími barevnými vlastnostmi připraveného v rámci této práce s komerčně vyráběným pigmentem s obchodním označením K 373 16. K vzájemnému srovnání byl

vybrán pigment $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připravený metodou suspenzního mísení surovin, kalcinovaný při teplotě 1500 °C. Pokud byly oba pigmenty aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu, podařilo se dosáhnout u $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentu vyšších hodnot červené i modré barevné souřadnice a tedy vyšší sytosti. U pigmentu K 373 16 naproti tomu hrál ve výsledném zbarvení výraznější roli modrý odstín a jevil se současně výrazně tmavší. Výsledky barevnosti po aplikaci pigmentů do organického pojiva v ředěném tónu (ve směsi s titanovou bělobou 1:1) ukázaly, že komerční pigment vykazoval vyšší barvivost, než syntetizovaný pigment $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$. U něj bylo dosaženo nižší sytosti, nižšího zastoupení modrého odstínu a vyšší jasové složky L^* . V keramické glazuře poskytoval připravený pigment z hlediska dosažené sytosti nižší hodnoty než pigment komerční ($a^* = 20,38$; $b^* = -11,87$; $S = 23,58$ oproti $a^* = 20,50$; $b^* = -12,16$; $S = 23,84$). Rozdíl určují zejména vyšší hodnoty modré barevné souřadnice u komerčního pigmentu. Poměrně výrazné rozdíly u obou pigmentů byly v jejich jasových složkách L^* , kdy komerční pigment byl viditelně tmavší. Přesto se ukázalo, že využití dopující příměsi v podobě směšného oxidu Pr_6O_{11} , optimalizace způsobu přípravy, reakčních podmínek a složení při syntéze kasiteritových pigmentů s chromem, vedly ke splnění cíle této studie. Byla jí příprava výrazných sytých fialových barev se zřetelným zastoupením modrého odstínu, zejména pokud jde o vybarvování keramických glazur (viz. Vzorník IV, kap. 7).

Poslední fáze této práce byla zaměřena na syntézu cínicitých pigmentů se základní mřížkou kasiteritu, která byla dopována vybranými příměsemi přechodných kovů. K tomuto účelu byly jako dopující příměs zvoleny ionty Zn v kombinaci s nábojově-kompenzujícími ionty Ta. Pigmenty typu $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ byly připraveny klasickou keramickou metodou. Zastoupení obou příměsí bylo zvoleno jako $x = y = 0,01$; $0,03$ a $0,05$. Výpal reakčních směsí probíhal při třech teplotách: 1400, 1450 a 1500 °C. U pigmentů byly hodnoceny jejich barevné vlastnosti po aplikaci do organického pojivového systému, vhodnost jejich použití do prostředí keramické glazury, distribuce velikosti částic a rovněž fázové složení. Pokud probíhala syntéza pigmentů při nejnižší teplotě 1400 °C, u složení $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$ byly pozorovány v organickém pojivu nevýrazné světle béžové odstíny. Výrazné zlepšení barevných vlastností nastalo u pigmentu s nejvyšším obsahem příměsí - $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$. Došlo u něj k znatelnému ztmavnutí a jeho barvu bylo možné popsat jako modrošedou s nádechem zelené. Zvýšení teploty syntézy pigmentů na 1450 °C přineslo zlepšení jejich barevných vlastností. Zatímco zbarvení pigmentů $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$ bylo zelenomodré a stále velmi světlé, u pigmentů o složení $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$ a

$\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ došlo k velmi výraznému ztmavnutí, přičemž směřovaly k šedomodrému až modrému zbarvení. Nejlepších výsledků bylo z hlediska barevnosti v organickém pojivovém systému dosaženo, pokud byly pigmenty připraveny při teplotě syntézy 1500 °C. U pigmentů byl zaznamenán úbytek zelené složky barvy a naopak výrazné posílení modré barevné složky. Barvu pigmentů $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$ je možné popsat jako světlou blankytně modrou. Ve zbarvení pigmentů $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ došlo k dalšímu snížení jasové složky L^* a jejich barva tak odpovídá šedomodré až modré. Nejlepší barevné vlastnosti po aplikaci v organickém pojivu vykazoval pigment $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ připravený při teplotě 1500 °C ($L^* = 52,83$; $a^* = -1,64$; $b^* = -7,39$; $S = 7,57$; $H^\circ = 257,49$).

V případě aplikace pigmentů do transparentní keramické glazury v množství 10 hmot. % se barva při teplotě výpalu 1400 °C pohybovala od zprvu nevýrazné světle béžové (u $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$) k zajímavějším tónům s nádechem pomněnkově modré u pigmentu $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$ a modrošedé u $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$. Zvýšení teploty výpalu pigmentů na 1450 °C znamenalo u pigmentu s nejnižším obsahem příměsí ztrátu sytosti, mírné ztmavnutí a výsledná barva tak odpovídala světle šedé. U pigmentů $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$ a $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ byl zaznamenán při této teplotě přírůstek modrého odstínu a opětovný pokles jasové složky L^* . Barva tak odpovídala modrošedé. Nejvyšší teplota syntézy 1500 °C přinesla u pigmentu $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$ výraznější přírůstek modrého odstínu a jeho znatelné ztmavnutí. Obdobný trend bylo možné pozorovat u pigmentu $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$, který vykazoval vyšší sytost díky vyššímu zastoupení modrého odstínu než tomu bylo při nižší teplotě. Na barevné souřadnici $-a^*$ naopak došlo k poklesu hodnot. Nejlepších výsledků v keramické glazuře bylo dosaženo u pigmentu $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$. Významný vzestup modré barevné složky, nejvyšší přírůstek složky zelené spolu s jeho nízkou jasovou složkou L^* ho staví vysoko nade všechny pigmenty připravené v této části výzkumu. Jeho barvu je možné popsat jako modrou s nádechem šedé. Barevné charakteristiky tohoto pigmentu činily: $L^* = 56,39$; $a^* = -2,76$; $b^* = -13,35$; $S = 13,63$; $H^\circ = 258,32$. Obecně lze konstatovat, že u Sn/Zn/Ta pigmentů byla z hlediska barevnosti v obou pojivových systémech jako ideální shledána teplota kalcinace 1500 °C. Jako optimální bylo prokázáno složení $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$.

Střední velikost částic syntetizovaných pigmentů rostla se zvyšující se teplotou výpalu a vzrůstajícím zastoupením příměsí. Zároveň s nimi docházelo k zúžení její distribuce. U pigmentů $\text{Sn}_{0,97}\text{Zn}_{0,01}\text{Ta}_{0,02}\text{O}_2$ se pohybovala v rozmezí 3,8 - 8,1 μm . Pigmenty o složení $\text{Sn}_{0,91}\text{Zn}_{0,03}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_2$ byly tvořeny částicemi s $d_{50} = 5,5 - 9,4 \mu\text{m}$, u pigmentů $\text{Sn}_{0,85}\text{Zn}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ pak byla střední velikost částic vyhodnocena v rozmezí 5,1 - 11 μm . Pro

potenciální průmyslové využití pigmentů k probarvování keramických glazur se jedná o ideální velikost. Pro jejich využití v průmyslu nátěrových hmot by bylo vhodné upravit jejich velikost na hodnotu $d_{50} \approx 2 \mu\text{m}$.

V pigmentech $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ byla za využití rentgenové difrakční analýzy prokázána až do složení $x = y = 0,05$ jediná krystalická fáze odpovídající tetragonálnímu SnO_2 . Při nejvyšším zastoupení příměsí byla u pigmentu připraveného při teplotě $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ detekována sekundární fáze kubického Zn_2SnO_4 . Přítomnost této fáze pak negativně ovlivnila barevnost tohoto pigmentu jak v organickém pojivu, tak v keramické glazuře. Zvýšení teploty syntézy na 1450 , resp. $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ pak v těchto pigmentech znamenalo přítomnost opět jediné fáze - oxidu cíničitého.

U pigmentů na bázi $\text{SnO}_2\text{-ZnO-Ta}_2\text{O}_5$ lze optimalizací jejich syntézy a vhodného složení dosáhnout zajímavých šedomodrých až modrých odstínů (viz. Vzorník V, kap. 7). Ty by mohly potenciálně představovat ekvivalent k ekologicky ne zcela přívětivému pigmentu kasiteritové šedi s antimonem.

5 LITERATURA

- [1] ŠOLC, Zdeněk a Miroslav TROJAN. *Speciální anorganické pigmenty*. 1 vyd. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1987.
- [2] TAX DEFINITION. Pigment [online]. c2019 [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <https://cs.tax-definition.org/52913-pigment>
- [3] ZAHRADNÍK, Miloš. *Barviva používaná v technické praxi*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986.
- [4] KIPLIK, Dmitrij Iosifovič. *Technika malby*. 1. vyd. Praha: Orbis, 1952.
- [5] BARNETT, J. R., S. MILLER a E. PEARCE. Colour and art: A brief history of pigments. *Optics & Laser Technology* [online]. 2006, **38**(4-6), 445-453 [cit. 2019-10-15]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030399205001076>. ISSN 00303992
- [6] ŠULCOVÁ, Petra a Žaneta DOHNALOVÁ. *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. 2., rozš. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015, ISBN 978-80-7395-947-0.
- [7] SEIDEL, A., ed. *Kirk-Othmer chemical technology and the environment*. Hoboken.: John Wiley, 2007. ISBN 978-0-470-10540-5.
- [8] BUXBAUM, Gunter. *Industrial inorganic pigments*. 3. vyd. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2005, ISBN 3-527-30363-4.
- [9] TROJAN, Miroslav, Petr KALENDA a Zdeněk ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů*. 1. vyd. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991, ISBN 80-85113-39-2.
- [10] ŠIMŮNKOVÁ, Eva a Tatiana BAYEROVÁ. *Pigmenty*. 1. vyd. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek – Stop, 1999, ISBN 80-902668-1-9.
- [11] PFAFF, Gerhard. *Inorganic pigments*. 1. vyd. Boston: Walter de Gruyter, 2017, ISBN 9783110484502.
- [12] NASSAU, Kurt. The fifteen causes of color: The physics and chemistry of color. *Color Research & Application* [online]. 1987, **12**(1), 4-26 [cit. 2019-11-06]. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/col.5080120105>. ISSN 03612317.
- [13] *Classification and Chemical Description of the Complex Inorganic Pigments*. 4. vyd. Alexandria: Color Pigments Manufacturers Associations, 2013.

- [14] BROOK, R. J., R. W. CAHN a M. B. BEVER. *Concise encyclopedia of advanced ceramic materials*. 1. vyd. Cambridge: Pergamon Press, 1991, ISBN 0-08-034720-7.
- [15] SMITH, Hugh. *High performance pigments*. 2. rozš. Vyd. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN 978-3527314058.
- [16] HALOX. *Antikorozní pigmenty* [online]. 2019 [cit. 2019-11-06]. Dostupné z: http://ect.4prostor.cz/wp-content/uploads/2016/07/antikorozni-pigmenty_20-10_2015.pdf
- [17] ETZRODT, Gunter. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Anticorrosive Pigment* [online]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009 [cit. 2019-11-07]. ISBN 3527306730.
- [18] DVORÁK, Lubomír. *Fyzikální podstata a využití luminiscence*. 1. vyd. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1980.
- [19] FELDMANN, C., T. JÜSTEL, C. R. RONDA a P. J. SCHMIDT. Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Advanced Functional Materials* [online]. 2003, **13**(7), 511-516 [cit. 2019-11-08]. ISSN Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200301005>. ISSN 1616301X.
- [20] SERVIS CENTRUM. *Luminiscenční pigmenty a barvy* [online]. c2005-2019 [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: https://www.sc-brno.cz/blog/index.php?route=blog/blog&blog_id=82.
- [21] MAILE, F. J., G. PFAFF a P. REYNDERS. Effect pigments-past, present and future. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2005, **54**(3), 150–163 [cit. 2019-11-07]. Dostupné z <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944005001608>. ISSN 03009440.
- [22] PFAFF, Gerhard. Special Effect Pigments. FAULKNER, Edwin B. a Russell J. SCHWARTZ. *High Performance Pigments* [online]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009, [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527626915.ch7>. ISBN 9783527626915.
- [23] ENSLING, J., P. GÜTLICH, R. KLINGER, W. MEISEL, H. JACHOW a E. SCHWAB. *Hyperfine Interactions* [online]. **111**(1), 143-150 [cit. 2019-11-07]. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1012624827290>. ISSN 03043834.
- [24] BENDGANAVALE, A. K. a V. C. MALSHE. Infrared reflective inorganic pigments. *Recent Patents on Chemical Engineering* [online]. 2008, **1** (1), 67–79 [cit. 2019-06-11]. Dostupné z : https://www.academia.edu/5549548/Infrared_Reflective_Inorganic_Pigments. ISSN 1874-4788.

- [25] ŠULCOVÁ Petra. Lanthanoidy jako pigmenty? *Chemické Listy* [online] 2019, **113** (4), 219–222 [cit. 2019-06-11]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/3337/3294>. ISSN 1213-7103.
- [26] ARTIK STUDIO s.r.o. *Keramická barvítka* [online]. c1994-2019 [cit. 2019-11-09]. Dostupné z: <https://www.keramickepece.cz/cs/61-keramicka-barvitka>.
- [27] VEČEŘA, Jan. *Syntéza a studium směsných oxidických pigmentů*. Pardubice, 2014. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [28] DONDI, M., G. CRUCIANI, G. GUARINI, F. MATTEUCCI a M. RAIMONDO. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments. *Ceramics International* [online]. 2006, **32**(4), 393-405 [cit. 2019-11-09]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884205000970>. ISSN 0272-8842.
- [29] LYUBENOVA STOYANOVA, T., F. MATTEUCCI, A. COSTA, M. DONDI a J. B. CARDA. Ceramic pigments with sphene structure obtained by both spray- and freeze-drying techniques. *Powder Technology* [online]. 2009, **193**(1), 1-5 [cit. 2019-11-11]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591009000977>. ISSN 00325910.
- [30] CRUCIANI, G., M. DONDI, M. ARDIT, T. STOYANOVA LYUBENOVA, J. B. CARDA, F. MATTEUCCI a A. L. COSTA. Malayaite ceramic pigments: A combined optical spectroscopy and neutron/X-ray diffraction study. *Materials Research Bulletin* [online]. 2009, **44**(8) [cit. 2019-11-11]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/37835933.pdf>. ISSN 00255408.
- [31] PIÑA, C., H. ARRIOLA a N. NAVA. Study of Malayaite and Malayaite Cobalt Pigment. *Hyperfine Interactions* [online]. 2005, **161**(1-4), 93-97 [cit. 2019-11-12]. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10751-005-9171-7>. ISSN 0304-3843.
- [32] YONGVANICH N., N. WANGWANICH a N. PHOMWANA. Sol-gel Synthesis and Optical Properties of Malayaite Ceramic Colour Pigments. *Sains Malaysiana* [online]. 2018, **47**(3), 581-587 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: http://www.ukm.my/jsm/pdf_files/SM-PDF-47-3-2018/19%20N.%20Yongvanich.pdf. ISSN 01266039.
- [33] PANTIĆ, J., M. PREKAJSKI, M. DRAMIĆANIN, N. ABAZOVIĆ, N. VUKOVIĆ, A. KREMENOVIĆ a B. MATOVIĆ. Preparation and characterization of chrome doped sphene pigments prepared via precursor mechanochemical activation. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2013, **579**, 290-294 [cit. 2019-10-18]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-alloys-and-compounds/vol/579/suppl/C>. ISSN 09258388.

- [34] MONRÓS, G., H. PINTO, J. BADENES, M. LLUSAR a M. A. TENA. Chromium(IV) Stabilisation in New Ceramic Matrices by Coprecipitation Method. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [online]. 2005, **631**(11), 2131-2135 [cit. 2019-11-12]. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/zaac.200570029>. ISSN 0044-2313.
- [35] KOROLEVA, L. F. Synthesis of Spinel-Based Ceramic Pigments from Hydroxycarbonates. *Glass and Ceramics* [online]. 2004, **61**(9-10), 299-302 [cit. 2019-11-16]. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/B:GLAC.0000048695.24873.a9>. ISSN 0361-7610.
- [36] CHAVARRIAGA, E. A., L. J. JARAMILLO a O. J. RESTREPO. Ceramic Pigments with Spinel Structure Obtained by Low Temperature Methods. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials* [online]. 2012, s. 155-162 [cit. 2019-10-18]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118371305.ch19>. ISBN 9781118371305.
- [37] TROJAN, M. Synthesis of a Grey-Brown Zirconium Silicate Pigment. *Ceramics International* [online]. 1990, **16**, 2131-2135 [cit. 2019-10-18]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/search.Search.html?type=publication&query=synthesis of a grey-brown zirconium silicate pigments>. ISSN 0272-8842
- [38] MONRÓS, G., J. CARDA, M. A. TENA, P. ESCRIBANO, M. SALES a J. ALARCÓN. Synthesis and characterization of V₂O₅-SiO₂-ZrO₂ pigments by sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1992, **147-148**(1), 588-593 [cit. 2019-10-20]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309305806829>. ISSN 00223093.
- [39] LLUSAR, M., J. CALBO, J. A. BADENES, M. A. TENA a G. MONRÓS. Synthesis of Iron Zircon Coral by Coprecipitation Routes. *Journal of Materials Science* [online]. 2001, **36**(1), 153-163 [cit. 2019-10-20]. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1004801406230>. ISSN 00222461.
- [40] TARTAJ, P., T. GONZÁLEZ-CARREÑO, C. J. SERNA a M. OCAÑA. Iron Zircon Pigments Prepared by Pyrolysis of Aerosols. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 1997, **128**(1), 102-108 [cit. 2019-10-21]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459696971765>. ISSN 00224596.
- [41] OZEL, E. a S. TURAN. Production of coloured zircon pigments from zircon. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2007, **27**(2-3), 1751-1757 [cit. 2019-10-21]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221906003335?via%3Dihub>. ISSN 09552219.
- [42] BITTNER, Jiří. *Protetická technologie*. 1. vyd. Brno: Institut pro další vzdělávání středních zdravotnických pracovníků, 1989. ISBN 80-7013-013-X.

- [43] KOCMÁNEK, Tomáš. *Možnosti ovlivnění barevnosti cihlářského střepeu*. Brno, 2018. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [44] PEDAGOGICKÁ FAKULTA MASARYKOVY UNIVERZITY V BRNĚ. *Přehled minerálů a hornin. Kasiterit* [online]. 2007 [cit. 2019-11-16]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/portal/estud/pdf/js07/mineraly/materialy/mineraly/oxidy_kasiterit.html.
- [45] MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ. *Oxidy. Kasiterit SnO₂* [online]. 2019 [cit. 2019-11-16]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2016/G7561/ucebni_materialy_inovace_frmu_2018/Rudni_mikroskopie_oxidu_a_wolframanu_fin.pdf.
- [46] BERNARD, Jan Hus et al. *Encyklopedický přehled minerálů*. 1.vyd. Praha: Academia, 1992, ISBN 978-80-200036-07.
- [47] KOŽÍŠEK, Josef. *Nerostné suroviny pro 21. století*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.
- [48] ANDRLE, Michal. *8 nejslavnějších mineralogických lokalit aneb Kam v Česku za kameny?* [online]. Praha: RF HOBBY, 2011 [cit. 2019-11-14]. Dostupné z: <https://21stoleti.cz/2011/06/22/8-nejslavnejsich-mineralogickych-lokalit-aneb-kam-v-cesku-za-kameny/>.
- [49] PEDAGOGICKÁ FAKULTA JIHOČESKÉ UNIVERZITY. *Přehled technických kovů užívaných ve strojírenství* [online]. 2019 [cit. 2019-11-16]. Dostupné z: http://www.pf.jcu.cz/structure/departments/kaft/wp-content/uploads/Ing_Hladky_3.pdf.
- [50] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Tin, Tin Alloys and Tin Compounds*. 6., rozš. a aktualiz. vyd. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005, ISBN 3527306730.
- [51] GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [52] KANNAN, S., N. P. SUBIRAMANIYAM a M. SATHISHKUMAR. Synthesis and Characterization of Tin Oxide: A Review. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*. [online]. 2017, **5**(11), 47–154 [cit. 2019-11-20]. Dostupné z: <https://www.ijraset.com/fileserve.php?FID=11593>. ISSN 2321-9653.
- [53] BATZILL, M. a U. DIEBOLD. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science* [online]. 2005, **79**(2–4), 47–154 [cit. 2019-11-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007968160500050X>. ISSN 00796816.
- [54] BUŠINOVÁ, Markéta. *Cín a jeho sloučeniny v životním prostředí*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.

- [55] MEDICABÁZE.CZ. *Lékařské repetitorium online: Stanóza* [online]. c2007 [cit. 2019-11-21]. Dostupné z: http://www.medicabaze.cz/index.php?sec=term_detail&categId=30&cname=Tuberkul%C3%B3za+a+respira%C4%8Dn%C3%AD+nemoci&letter=S&termId=2242&tname=Stan%C3%B3za&h=empty#jump.
- [56] BHOOMI POTTERY. *Clays, glazes, equipment & kilns: Stain 6404 Vanadium Yellow* [online]. c2017-2019 [cit. 2019-11-21]. Dostupné z: <https://www.bhoomipottery.com/collections/mason-colors-stains-india/products/mason-color-ceramic-stains-6404-vanadium-yellow-india>.
- [57] FUJIYOSHI, K., H. YOKOYAMA, F. REN a S. ISHIDA. Chemical State of Vanadium in Tin-Based Yellow Pigment. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1993, **76**(4) [cit. 2019-11-23]. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05322.x>. ISSN 0002-7820.
- [58] ŠOLC Z., M. TROJAN. Principy přípravy keramických pigmentů. Sklář a keramik : odborný časopis pro průmysl skla, keramiky a bižuterie. 1989, 39 (1–9) 16–22. ISSN 0037-637X.
- [59] JOO, I. D., D. H. HWANG, H. S. LEE, J. S. PARK a B. H. LEE. Synthesis of SnO₂-TiO₂-V₂O₅ System Yellow Pigment. *Journal of the Korean Ceramic Society* [online]. 2009, **46**(6) [cit. 2019-11-23]. Dostupné z: <http://www.jkcs.or.kr/journal/view.php?doi=10.4191/kcers.2009.46.6.639>. ISSN 1229-7801.
- [60] TROJAN, Jakub. *Kasiteritová žlutá lanthanoidy*. Pardubice, 2011. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [61] TENA, M. A., S. SORLÍ, M. LLUSAR, J. A. BADENES, A. FORÉS a G. MONRÓS. Study of Sb-doped SnO₂ Gray Ceramic Pigment with Cassiterite Structure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [online]. 2005, **631**(11), 2188–2191 [cit. 2019-11-25]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.200570038>. ISSN 0044-2313.
- [62] KOJIMA, M., H. KATO a M. GATTO. Microstructure and electrical properties of Sb-Sn-O thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1997, **218**, 230-234 [cit. 2019-11-04]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309397001427>. ISSN 00223093.
- [63] SHANNON R. D.: *Database of Ionic Radii* [online]. Londýn: Materials Department of Imperial College London, c2008 [cit. 2019-11-15]. Dostupné z: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.

- [64] BERNARDI, M. I. B., E. R. LEITE, E. LONGO, M. M. CONCEIÇÃO a A. G. SOUZA. Development of SnO₂/Sb-based ceramic pigments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2004, **75**(2), 481-486 [cit. 2019-11-27]. Dostupné z : https://www.researchgate.net/profile/M_Bernardi/publication/226715868_Development_of_SnO2Sb-based_ceramic_pigments/links/00b7d52174609c09ae000000/Development-of-SnO2-Sb-based-ceramic-pigments.pdf?origin=publication_detail. ISSN 1388-6150.
- [65] FERRO CORPORATION. *Tin Antimony Grey Cassiterite* [online]. c2019 [cit. 2019-11-29]. Dostupné z: <https://www.ferro.com/products/product-category/pigments-and-dispersions/inorganic-color-pigments/complex-inorganic-color-pigments/tin-antimony-grey-cassiterite-pbk23>.
- [66] KONVIČKA, Tomáš. *Pigmenty typu Ca-Si-Sn-Cr*. Pardubice, 1994. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [67] HURD, B. M. Chrome-tin pinks and maroons. *Ceramic Bulletin*. 1961, **40**(1), 11–12. ISSN 0002-7812.
- [68] MELLOR, J. W. The Chemistry of Chrome-Tin Colours, *Transaction of the British Ceramic Society*. 1936, **44**(1) 16. ISSN 0007-0394.
- [69] TUMANOV S. G., E. A. FILLIPOVA. Izucheniye Usloviy Obrazovaniya i Struktury Pinkovyh Pigmentov (Formation and Structure of Pink Pigments). *Steklo i keramika*. 1968, **25**(4), 25. ISSN 0131-9582.
- [70] TCHEICHVILI L., W. A. Synthesis of Ceramic Pigments. *The glass industry*. 1963, **44**(11), 234. ISSN 0017-1026.
- [71] REN F., S. ISHIDA , N. TAKEUCHI , K. FUJIYOSHI. Chromium Based Ceramic Colors. *American Ceramic Society Bulletin*. 1992, **71**(5), 759-764. ISSN 0002-7812.
- [72] LOPÉZ.NAVARETTE E., A. CABALLERO, V. M. ORERA, F. J. LÁZARO, M. OCAÑA. Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr.doped malayaite. *Acta Materialia*. 2003, **51**(8), 2371-2381. ISSN 1359-6454.
- [73] PAVLOV R. S, V. B. MARZÁ, J. B. CARDA. Electronic absorption spectroscopy and colour of chromium-doped. *Journal of Material Chemistry*. 2002, **12**(9), 2825-2832. ISSN 0959-9428.
- [74] JULIÁN B., H. BELTRÁN, E. CORDONCILLO, P. ESCRIBANO, J. V. FOLGADO, V. VALLET-REGÍ, R. P. DEL REAL. A Study of the Synthesis and Chromatic Properties of the Cr-SnO₂ Pigment. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2002, **2002**(10), 2694-2700. ISSN 1099-0682.

- [75] DOMÉNECH, A., F. J. TORRES, E. RUIZ DE SOLA a J. ALARCÓN. Electrochemical Detection of High Oxidation States of Chromium(IV and V) in Chromium-Doped Cassiterite and Tin-Sphene Ceramic Pigmenting Systems. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2006, **2006**(3), 638-648 [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ejic.200500775>. ISSN 1434-1948.
- [76] NPTEL. *Ceramic powder preparation* [online]. c2009 [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <http://nptel.ac.in/courses/112107085/module3/lecture4/lecture4.pdf>
- [77] RAO, C. N. R. a K. BISWAS. Ceramic Methods. *Essentials of Inorganic Materials Synthesis* [online]. c2015, s. 17–21 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118892671.ch3>. ISBN 9781118892671.
- [78] LÓPEZ-NAVARRETE, E., A. R. GONZÁLEZ-ELIPE a M. OCAÑA. Non-conventional synthesis of Cr-doped SnO₂ pigments. *Ceramics International* [online]. 2003, **29**(4), 385-392 [cit. 2019-11-26]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884202001499?via%3Dihub>. ISSN 02728842.
- [79] TENA, M. A., S. MESEGUER, C. GARGORI, A. FORÉS, J. A. BADENES a G. MONRÓS. Study of Cr-SnO₂ ceramic pigment and of Ti/Sn ratio on formation and coloration of these materials. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2007, **27**(1), 215-221 [cit. 2019-11-26]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221906004043>. ISSN 09552219.
- [80] GLAZURA s.r.o. *Výrobky: Barvy a barvítka na sklo a keramiku* [online]. c2018 [cit. 2019-11-29]. Dostupné z: <https://www.glazura.cz/shop-produkty/barvy-na-keramiku-a-sklo-a-barvitka-cs-cs/k-keramicka-barvitka/>.
- [81] ANTHONY, J. W., R. A. BIDEAUX, K. W. BLADH a M. C. NICHOLS. Eskolaite. *Handbook of Mineralogy* [online]. c2008-2019 [cit. 2019-11-27]. Dostupné z: <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/eskolaite.pdf>.
- [82] HOLOUBKOVÁ, Martina. *Chrom ve výživě člověka*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně.
- [83] DHAS, N. A., Y. KOLTYPIN a A. GEDANKEN. Sonochemical Preparation and Characterization of Ultrafine Chromium Oxide and Manganese Oxide Powders. *Chemistry of Materials* [online]. 1997, **9**(12), 3159-3163 [cit. 2019-11-27]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm9704645>. ISSN 0897-4756.

- [84] SANTULLI, A. C., M. FEYGENSON, F. E. CAMINO, M. C. ARONSON a S. S. WONG. Synthesis and Characterization of One-Dimensional Cr₂O₃ Nanostructures. *Chemistry of Materials* [online]. 2011, **23**(4), 1000-1008 [cit. 2019-11-27]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm102930z>. ISSN 0897-4756.
- [85] ANANDAN, K. a V. RAJENDRAN. Sheet, spherical and plate-like chromium sesquioxide (Cr₂O₃) nanostructures synthesized via ionic surfactants assisted facile precipitation method. *Materials Letters* [online]. 2015, **146**, 99-102 [cit. 2019-11-27]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X15002001?via%3Dihub>. ISSN 0167577X.
- [86] TIAN, S. Production and Characterization of Chromium Oxide (Cr₂O₃) via a Facile Combination of Electrooxidation and Calcination. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2019, **14**(1), 8805-8818 [cit. 2019-11-27]. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/list19.htm>. ISSN 14523981.
- [87] INDUSTRY.EU. *Oxid chromitý NUBICROM* [online]. c2008 [cit. 2019-11-30]. Dostupné z: https://www.industry-eu.cz/novinky-a-clanky/oxid-chromity-nubicrom-oxid-chromity-cr2o3-je-inertni_3692.
- [88] BOHNET, Matthias. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 6., rozš. vyd. Weinheim: Wiley-VCH, c2003. ISBN 9783527303854.
- [89] VERGER, L., O. DARGAUD, M. CHASSÉ, N. TRCERA, G. ROUSSE a L.CORMIER. Synthesis, properties and uses of chromium-based pigments from the Manufacture de Sèvres. *Journal of Cultural Heritage* [online]. 2018, **30**(1), 26-33 [cit. 2019-11-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207417302029>. ISSN 12962074.
- [90] CHEMSPIDER. *Search and Share Chemistry: Cerium Oxide* [online]. c2019 [cit. 2019-12-03]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/ChemicalStructure.8395107.html>.
- [91] ŠULCOVÁ, P. a M. TROJAN. Thermal Analysis of Pigments Based on CeO₂. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2001, **65**(2), 399-403 [cit. 2019-12-03]. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1012404432433>. ISSN 14182874.
- [92] CHEMICAL BOOK. *Praseodymium Oxide* [online]. c2017 [cit. 2019-12-03]. Dostupné z: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2747664.htm.
- [93] GAZULLA, M. F., M. P. GÓMEZ, A. BARBA a M. ORDUÑA. Chemical and phase characterisation of ceramic pigments. *X-Ray Spectrometry* [online]. 2007, **36**(2), 82-91 [cit. 2019-12-03]. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/xrs.943>. ISSN 00498246.

- [94] MASÓ, N., H. BELTRÁN, R. MUÑOZ, B. JULIÁN, J. B. CARDA, P. ESCRIBANO a E. CORDONCILLO. Optimization of Praseodymium - Doped Cerium Pigment Synthesis Temperature. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2003, **86**(3), 425-430 [cit. 2019-12-05]. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03316.x>. ISSN 00027820.
- [95] AZO NANO. *Terbium Oxide* [online]. c2000-2019 [cit. 2019-12-05]. Dostupné z: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3382>.
- [96] LLUSAR, M., L. VITÁSKOVÁ, P. ŠULCOVÁ, M. A. TENA, J. A. BADENES a G. MONRÓS. Red ceramic pigments of terbium-doped ceria prepared through classical and non-conventional coprecipitation routes. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2010, **30**(1), 37-52 [cit. 2019-12-05]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095522190900404X>. ISSN 09552219.
- [97] DE LA LUZ, V., M. PRADES, H. BELTRÁN a E. CORDONCILLO. Environmental-friendly yellow pigment based on Tb and M (M=Ca or Ba) co-doped Y₂O₃. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2013, **33**(15-16), 3359-3368 [cit. 2019-12-05]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221913002768>. ISSN 09552219.
- [98] RAJ, A. K. V., P. PRABHAKAR RAO, S. DIVYA a T. R. AJUTHARA. Terbium doped Sr₂MO₄ [M = Sn and Zr] yellow pigments with high infrared reflectance for energy saving applications. *Powder Technology* [online]. 2017, **311**(1), 52-58 [cit. 2019-12-05]. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591017301080>. ISSN 00325910.
- [99] KLINGSHIRN, Claus. ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem* [online]. 2007, **8**(6), 782-803 [cit. 2020-03-09]. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/cphc.200700002>. ISSN 14394235.
- [100] LEITNER, J. a D. SEDMIDUBSKÝ. Příprava, vlastnosti a použití nanostrukturovaného ZnO. *Chemické listy* [online]. 2016, **110**(6), 406-417 [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2016_06_406-417.pdf.
- [101] SMIJOVÁ, Julie. *Toxický účinek nanostrukturovaných materiálů na bázi oxidu zinečnatého*. Ostrava, 2017. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita v Ostravě.
- [102] NOVÁK, František. *Experiment s tantalem má zlomit pašeráky v Kongu* [online]. Praha: VLTAVA LABE MEDIA, 2016 [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: <https://www.dotyk.cz/byznys/experiment-s-tantalem-ma-zlomit-paseraky-v-kongu.html>.
- [103] *Chemický vzdělávací portál: Tantal* [online]. Liberec: Gymnázium F. X. Šaldy, c2003-2006 [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: http://chemie.gfxs.cz/index.php?pg=prvek&prvek_id=7.

- [104] Tantalum dioxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco: Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Tantalum_pentoxide.
- [105] FU, X., F. JIANG, R. GAO a Z. PENG. Microstructure and Nonohmic Properties of SnO₂-Ta₂O₅-ZnO System Doped with ZrO₂. *The Scientific World Journal* [online]. 2014, **2014**(1), 1-5 [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/tswj/2014/754890/>. ISSN 2356-6140.
- [106] KLEIN, Georg A. a Todd. MEYRATH. *Industrial color physics*. 1. vyd. New York: Springer, 2010. ISBN 978-1-4419-1197-1.
- [107] ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. 2. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
- [108] ČSN 01 1718. *Měření barev*. Praha: Vydavatelství norem, 1990.
- [109] SHIMADZU CORPORATION. *Color measurement* [online] c2018 [cit. 2019-11-30]. Dostupné z: <http://www.shimadzu.com/an/uv/support/uv/ap/color.html>.
- [110] KOHOUT, Václav. Fyzika kolem nás. Historie a elementární základy teorie barev III. *Školská fyzika* [online]. 2013, **2013**(2) 41–48 [cit. 2019-11-30]. Dostupné z: https://sf.zcu.cz/data/2013/sf2013_02_8.pdf. ISSN 2336-2774.
- [111] BENQ CORPORATION. *How do We Define Accurate Color?* [online]. c2018 [cit. 2019-12-02]. Dostupné z: <https://www.benq.eu/en-lu/knowledge-center/knowledge/define-accurate-color.html>.
- [112] McLAREN K.: The development of the CIE 1976 (L*a*b*). Uniform Colour Space and Colour difference Formula. *Coloration Technology* [online]. 1976, **92**(13) 338–341 [cit. 2019-11-30]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1478-4408.1976.tb03301.x>. ISSN 1478-4408.
- [113] McGUIRE R. G.: Reporting of Objective Color Measurements, *HortScience* [online]. 1992, **27**(12), 1254–1255 [cit. 2019-11-30]. Dostupné z: http://scholar.google.cz/scholar_url?url=https://journals.ashs.org/downloadpdf/journals/hortsci/27/12/articlep1254.pdf&hl=cs&sa=X&scisig=AAGBfm0GW7Ddogxo0E1ZnsJLnehHYSQ AkA&noss=1&oi=scholar. ISSN 2327-9834.
- [114] TKALČIČ Marko a Jurij F. TASIČ: *Colour spaces – perceptual, historical and applicational backgrounds*. 1. vyd. Lublaň: IEEE, 2003, ISBN 0-7803-7763-X.

- [115] DEL MAR PÉREZ, M., A. SALEH, A. YEBRA, R. PULGAR. Study of the Variation between CIELAB ΔE^* and CIEDE2000 Color – differences of Resin Composites. *Dental Materials Journal* [online]. 2007, **26**(1), 21–28 [cit. 2019-12-05]. Dostupné z: <http://www.quadsystemsllc.com/page2.htm>. ISSN 1881-1361.
- [116] PLOUMIDIS, Dimitris. Salmon Creek Publishing. *Color Perception* [online]. c2018 [cit. 2019-12-04]. Dostupné z: <https://www.flexoglobal.com/flexomag/08-September/flexomag-ploumidis.htm>.
- [117] INTERTEK. *The color wheel* [online]. c2019 [cit. 2019-12-05]. Dostupné z: <http://www.quadsystemsllc.com/page2.htm>.
- [118] CPS INSTRUMENT EUROPE. *Comparison of Particle Sizing Methods* [online]. c2011-2013 [cit. 2019-12-07]. Dostupné z: <http://www.cpsinstruments.eu/pdf/Compare%20Sizing%20Methods.pdf>.
- [119] PABST, W., E. Gregorová E. *Charakterizace částic a částicových soustav*, [online]. 2007. [cit. 2019-12-07]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS%20_Czech%20version_.pdf.
- [120] KOSÍKOVÁ, Jana. *Laserová difrakce pro měření velikosti částic* [online]. c2019 [cit. 2019-12-07]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/11230056/>.
- [121] NOVALES, Bruno. *Diffraction in Particle Size Analysis, Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 1. vyd. New York: John Wiley & Sons, 2006, ISBN: 9780471976707.
- [122] PARTICLE TECHNOLOGY LABS. *Laser Diffraction Testing* [online]. c2019 [cit. 2019-12-09]. Dostupné z: <https://particletechlabs.com/analytical-testing/particle-size-distribution-analyses/laser-diffraction>.
- [123] GOLDSTEIN, Joseph I. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3. vyd. New York: Kluwer, 2003, ISBN 0-306-47292-9.
- [124] ČERNÝ, O., A. SEJKOROVÁ, P. TROUBIL, T. VYCHODIL. *Mikroskopie a lokální elektronová mikroanalýza v materiálovém výzkumu* [online]. c2019 [cit. 2019-12-09]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/5984977/>.
- [125] BELL, David C. a Natasha ERDMAN. *Low voltage electron microscopy: principles and applications*. 1. vyd. Chichester: John Wiley & Sons, 2013, ISBN 978-111-9971-115.
- [126] WILLIAMS, David B. a Barry C. CARTER. *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. 2. vyd. New York: Springer, 2008, ISBN 978-038-7765-006.

- [127] ENCYKLOPEDIA FYZIKY. *Skenovací elektronový mikroskop* [online]. c2006-2019 [cit. 2019-12-09]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>.
- [128] BUZEK, Lukáš. *Fosfátová pojiva*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [129] HESSE INSTRUMENTS. *Heating Microscope EM301* [online]. c2019 [cit. 2019-12-07]. Dostupné z: <https://www.hesse-instruments.de/en/products/heating-microscope-em301.htm>.
- [130] KAROLOVÁ, Lucie. *Kasiteritová violet' s příměsemi*. Pardubice, 2014. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [131] ČSN EN 23270. *Nátěrové hmoty a jejich suroviny. Teploty a vlhkosti vzduchu pro kondicionování a zkoušení*. Praha: Český normalizační institut, 1994.
- [132] ČSN EN ISO 15528. *Nátěrové hmoty a jejich suroviny – Vzorkování*. Praha: Český normalizační institut, 2014.
- [133] HUNTER ASSOCIATES LABORATORY. *ColorQuest XE User's Manual* [online]. c2013, [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <https://www.hunterlab.com/colorquest-xe-user-manual.pdf>.
- [134] POLANSKÝ, Radek. Diferenční termická analýza a její využití v elektrotechnologické diagnostice. *Elektorevue*. 2008, (12), 1–9. ISSN 1213-1539.
- [135] MOSKALÍK, J., O. ŠTELCL a L. ŠNAJDÁREK. Využití termogravimetrické analýzy pro zjišťování vlastností paliv. *Sborník přednášek z konference Energie z biomasy XIV* [online]. 2013, 55–59 [cit. 2018-03-27]. Dostupné z: <https://eu.fme.vutbr.cz/sborniky-enbio-201>. ISBN 978-80-214-4775-2.
- [136] UNIVERZITA PARDUBICE. *Základní diagnostické metody: Elektronová mikroskopie a EDX mikroanalýza* [online]. c2019 [cit. 2019-11-12]. Dostupné z: <https://fcht.upce.cz/fcht/slchpl/vybaveni/diagnostika.html>.
- [137] JEOL. *JSM-7500F Field Emission Scanning Electron Microscope* [online]. c1996-2019 [cit. 2019-12-11]. Dostupné z: <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7500F.html>.
- [138] ČSN EN ISO 993-9. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 9: Stanovení tečení v tlaku*. Hradec Králové: Český normalizační institut, 1998.
- [139] ČN EN ISO 993-12. *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 12: Stanovení žárovzdornosti*. Hradec Králové: Český normalizační institut, 1998.

[140] HESSE INSTRUMENTS. *Žárový mikroskop s automatickou analýzou obrazu* [online]. c2017 [cit. 2019-12-12]. Dostupné z: <http://www.anamet.cz/vyrobce/hesse-instruments-0>.

[141] STERN, Kurt B. *High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions*. Boca Raton: CRC Press, 2001. ISBN 0-8493-0256-0.

[142] LIU, Q., M. XU, Z. LOW, W. ZHANG, F. TAO, F. LIU a N. LIU. Controlled synthesis of pyrochlore $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanospheres with enhanced gas sensing performance. *RSC Advances* [online]. 2016, 6(26), 21564-21570 [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA26028K>. ISSN 2046-2069.

6 SEZNAM AUTOROVÝCH PUBLIKACÍ

6.1 Seznam autorových publikací jako hlavního autora

1. J. Trojan, L. Karolová, J. Luxová, M. Trojan: *Synthesis of SnO₂/Cr pigments doped by praseodymium prepared by different methods and their pigmentary properties*. *Ceramics-Silikáty*, 60 (3) (2016) 234-242.
2. J. Trojan, J. Luxová, P. Šulcová: *The effect of transition metals and rare-earth metals admixtures on the pigmentary properties of the cassiterite pigments*. *Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A; Faculty of Chemical Technology*, 24 (2018) 119-132.
3. J. Trojan, P. Luňáková, L. Karolová, J. Luxová, M. Trojan: *Kasiteritové pigmenty s příměsemi (poster)*. 21. Chemicko-technologická konference s mezinárodní účastí Aprochem 2012, Kouty nad Desnou, ČR, 2012, str. 650-654.
4. J. Trojan, J. Luxová, M. Trojan, P. Luňáková: *Cíníčitě kasiteritové pigmenty s příměsemi Cu a Co (poster)*. 64. sjezd chemických společností, Olomouc, ČR, 2012, *Chemické listy*, str. 541.
5. J. Trojan, M. Zvonková, J. Luxová, M. Trojan, P. Luňáková: *Kasiteritové pigmenty s příměsí zinku (poster)*. 14. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2012, str. 140-143.
6. J. Trojan, M. Trojan, M. Zvonková, J. Luxová, P. Luňáková: *Cassiterite pigments (poster)*. *International Days of Materials Science 2012, Pardubice, ČR, 2012*, str. 53.
7. J. Trojan, P. Luňáková, M. Trojan, J. Luxová: *Yellow Cassiterite pigments (poster)*. 10th International Conference Solid State Chemistry 2012, Pardubice, ČR, 2012, str. 199.
8. J. Trojan, M. Zvonková, J. Luxová, M. Trojan, P. Luňáková: *Cassiterite pigments with rare earth metals (poster)*. *International Masaryk Conference for Ph.D. Students and Young Researchers 2012, Hradec Králové, ČR, 2012*, str. 3598-3603.
9. J. Trojan, J. Luxová, M. Trojan, M. Zvonková, P. Luňáková: *Cassiterite pigments with Cr (poster)*. *International Days of Materials Science - ReAdMat 2013, Pardubice, ČR, 2013*, str. 60.
10. J. Trojan, J. Luxová, M. Trojan, P. Luňáková, M. Zvonková: *Kasiteritová šed' s příměsemi lanthanoidů (poster)*. *International Conference On Chemical Technology - ICCT 2013, Mikulov, ČR, 2013*, str. 41.

11. J. Trojan, L. Karolová, J. Luxová, P. Luňáková, M. Zvonková: *Kasiteritová violet' (poster)*. 65. zjazd chemikov, Tatranské Matliare, Slovensko, 2013, ChemZi str. 185.
12. J. Trojan, L. Karolová, J. Luxová, M. Trojan, M. Zvonková, P. Luňáková: *Kasiteritové pigmenty s příměsí chromu (poster)*. 15. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2013, str. 112-115.
13. J. Trojan, L. Karolová, J. Luxová, M. Trojan, P. Luňáková: *Cassiterite pigments with chromium and rare earth metals (poster)*. 11th Conference on Solid State Chemistry, Trenčianske Teplice, Slovensko, 2014, str. 145.
14. J. Trojan, L. Karolová, J. Luxová, M. Trojan, P. Luňáková: *Pigmenty typu kasiteritové violeti s příměsemi (poster)*. International Conference On Chemical Technology - ICCT 2014, Mikulov, ČR, 2014, elektronický sborník, P012, str. 1-5.
15. J. Trojan, L. Karolová, J. Luxová, P. Luňáková, M. Zvonková: *Vliv způsobu přípravy na barevné vlastnosti kasiteritových pigmentů (poster)*. 4. ročník konference Moderní TRENDY v anorganických technologiích 2014, Praha, ČR, 2014, str. 120-123.
16. J. Trojan, L. Karolová, J. Luxová, M. Trojan, P. Luňáková: *Colour properties of Sn-Cr doped pigments prepared by different methods (poster)*. International Days of Materials Science 2014 - ReAdMat, Pardubice, ČR, 2014, str. 62.
17. J. Trojan, L. Karolová, J. Luxová, M. Trojan, P. Luňáková: *Vliv způsobu přípravy na pigmentově aplikační vlastnosti Sn-Cr pigmentů (poster)*. 16. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2014, str. 102-106.
18. J. Trojan, L. Karolová, J. Luxová, M. Trojan: *Synthesis of Sn-Cr pigments doped by praseodymium and their pigmentary properties (přednáška)*. 4th Electronic International Interdisciplinary Conference 2015, Žilina, Slovensko, 2015, str. 179-182.
19. J. Trojan, L. Karolová, J. Luxová, M. Trojan: *Syntéza a studium fialových kasiteritových pigmentů dopovaných příměsemi (poster)*. 17. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2015, str. 122-125.

6.2 Seznam autorových publikací jako spoluautora

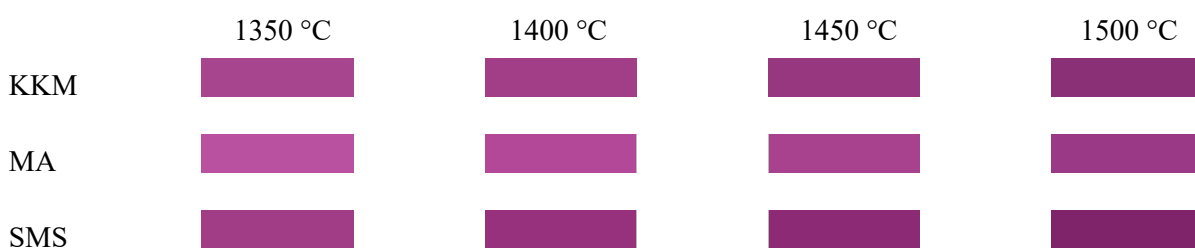
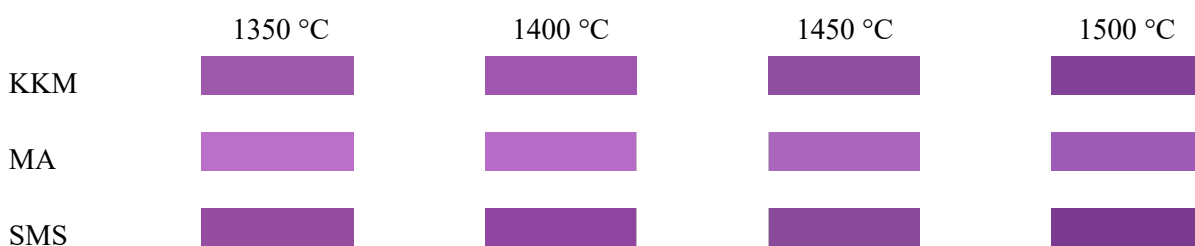
1. P. Luňáková, M. Trojan, J. Luxová, J. Trojan: *BaSn_{1-x}Tb_xO₃: A new yellow pigment based on a perovskite structure*. Dyes and Pigments, 96 (1) (2013) 264-268.
2. J. Luxová, P. Šulcová, M. Trojan, J. Trojan: *Study of thermal behaviour and stability of Co-doped malayaite ceramic pigments*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 116 (2) (2014) 571-580.
3. L. Karolová, Ž. Dohnalová, J. Trojan: *Synthesis and colour properties of blue-violet cassiterite pigments doped by terbium ions*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 131 (2) (2018) 907-916.
4. L. Karolová, Ž. Dohnalová, J. Luxová, J. Trojan: *Vliv způsobu přípravy na barevné vlastnosti modrofialových kasiteritových pigmentů*. Sklář a keramik, 66 (2016) 147-152.
5. M. Trojan, J. Luxová, J. Trojan, M. Zvonková, P. Luňáková: *Cínčitě pigmenty s lanthanoidy*. 14. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2012, str. 144-146.
6. P. Luňáková, M. Trojan, J. Luxová, J. Trojan: *Syntéza pigmentů typu Ba_{0,5}Sn_{0,5}Ln_{0,5}O₃*. 21. Chemicko-technologická konference s mezinárodní účastí Aprochem 2012, Kouty nad Desnou, ČR, 2012, str. 571-574.
7. P. Luňáková, M. Trojan, J. Luxová, J. Trojan: *Vliv příměsí na barevné vlastnosti pigmentů typu Ba_{0,5}M_{0,5}Sn_{0,5}Tb_{0,5}O₃*. 21. Chemicko-technologická konference s mezinárodní účastí Aprochem 2012, Kouty nad Desnou, ČR, 2012, str. 655-657.
8. J. Luxová, J. Trojan, M. Zvonková, M. Trojan: *Oxidické cínčitě sloučeniny s terbiem*. 14. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2012, str. 116-121.
9. J. Luxová, M. Zvonková, J. Trojan, M. Trojan: *Keramické malayaity typu M^{II}Sn_{1-x}Cr_xSiO₅*. 14. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2012, str. 110-115.
10. P. Luňáková, M. Trojan, J. Luxová, J. Trojan: *Vliv Si na barevné vlastnosti pigmentů typu BaSnTbO₃*. 14. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2012, str. 106-109.
11. P. Luňáková, M. Trojan, J. Luxová, J. Trojan: *Effect of Ca, Mg and Sr on colour properties of Ba_{0,5}M_{0,5}Sn_{0,5}Tb_{0,5}O₃ type based pigments*. 10th International Conference Solid State Chemistry 2012, Pardubice, ČR, 2012, str. 172.

12. P. Luňáková, M. Trojan, J. Luxová, J. Trojan: *Effect of Mn on colour properties of BaSnTbO₃ type based pigments*. International Days of Materials Science 2012, Pardubice, ČR, 2012, str. 42.
13. P. Luňáková, M. Trojan, J. Luxová, J. Trojan: *Syntéza pigmentů typu Ba_{0,5}M_{0,5}(Sn_{0,5}Tb_{0,5})O₃*. 64. sjezd chemických společností, Olomouc, ČR, 2012, Chemické listy, str. 541.
14. M. Zvonková, J. Luxová, J. Trojan, M. Trojan: *Colour properties of Cr - doped malayaite pigments*. International Masaryk Conference for Ph.D. Students and Young Researchers 2012, Hradec Králové, ČR, 2012, str. 3583-3591.
15. P. Luňáková, M. Trojan, J. Trojan: *Perovskite pigments*. International Masaryk Conference for Ph.D. Students and Young Researchers 2012, Hradec Králové, ČR, 2012, str. 3592-3597.
16. J. Luxová, M. Trojan, M. Zvonková, J. Trojan: *Malayaitové pigmenty s příměsí přechodných kovů*. International Masaryk Conference for Ph.D. Students and Young Researchers 2012, Hradec Králové, ČR, 2012, str. 3604-3613.
17. P. Luňáková, M. Trojan, J. Trojan: *Perovskitové pigmenty BaSnO₃ dopované M^{III+}*. International Conference On Chemical Technology - ICCT 2013, Mikulov, ČR, 2013, str. 64.
18. J. Luxová, M. Trojan, J. Trojan, M. Zvonková: *Pigmenty s malayaitovou strukturou dopované prvky přechodných kovů*. International Conference On Chemical Technology - ICCT 2013, Mikulov, ČR, 2013, str. 33.
19. M. Zvonková, J. Luxová, J. Trojan, M. Trojan: *Thermal stability of CaSnSiO₅*. 4th Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovak Thermoanalytical Conference, Pardubice, ČR, 2013, str. 209-212.
20. P. Luňáková, M. Trojan, J. Trojan: *Syntéza perovskitu typu Ba(Sr)SnO₃ dopované Terbiem*. 65. zjazd chemikov, Tatranské Matliare, Slovensko, 2013, ChemZi str. 175-176.
21. P. Luňáková, M. Trojan, J. Trojan: *Syntéza perovskitu typu BaSn_{1-x-y}Tb_xZr_yO₃*. 65. zjazd chemikov, Tatranské Matliare, Slovensko, 2013, ChemZi str. 97.
22. M. Zvonková, J. Luxová, J. Trojan, M. Trojan: *CaSnSiO₅ s přidávkem chromu*. 65. zjazd chemikov, Tatranské Matliare, Slovensko, 2013, ChemZi str. 98.
23. P. Luňáková, M. Trojan, J. Trojan: *Suspenní příprava perovskitových pigmentů*. 15. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2013, str. 88-90.

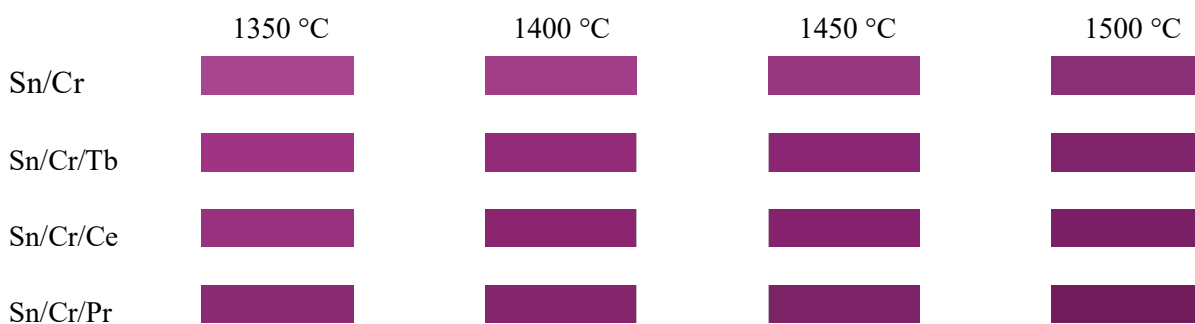
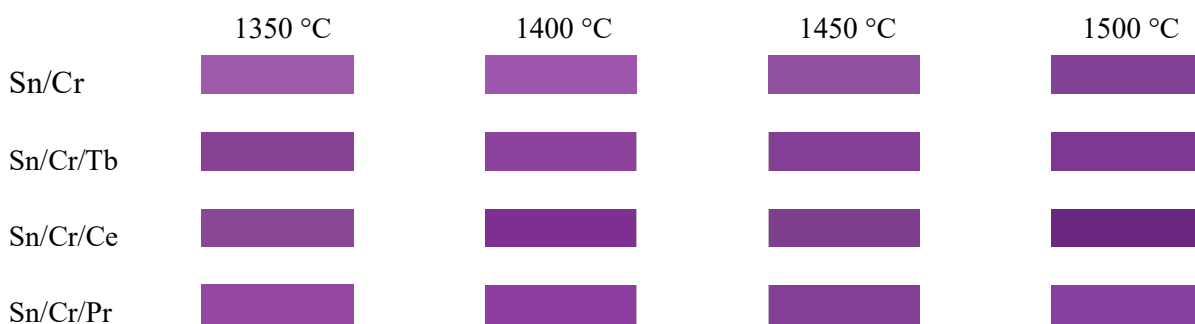
24. J. Luxová, M. Trojan, J. Trojan, M. Zvonková: *Malayaitové sloučeniny dopované přechodnými kovy*. 15. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2013, str. 91-96.
25. M. Trojan, J. Trojan, J. Luxová, M. Zvonková, P. Luňáková: *Cínčité pigmenty typu kasiteritu*. 15. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2013, str. 116-119.
26. M. Zvonková, J. Luxová, J. Trojan, M. Trojan: *Vliv ceru na barevné vlastnosti malayaitů*. 15. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2013, str. 127-131.
27. P. Luňáková, M. Trojan, J. Trojan: *Two-stage synthesis of perovskite pigments of $BaSn_{1-x-y}Tb_xZr_yO_3$ type*. International Days of Materials Science - ReAdMat 2013, Pardubice, ČR, 2013, str. 51.
28. J. Luxová, M. Trojan, J. Trojan, M. Zvonková: *Malayaite compounds with Co*. International Days of Materials Science - ReAdMat 2013, Pardubice, ČR, 2013, str. 52.
29. P. Luňáková, K. Vilušinská, M. Trojan, J. Trojan: *Effect of Titanium concentration and calcination temperature on colour properties of type pigments $BaSn_{1-(x+y)}Tb_xTi_yO_{3\pm\delta}$* . International Conference On Chemical Technology - ICCT 2014, Mikulov, ČR, 2014, elektronický sborník, P004, str. 1-3.
30. J. Luxová, M. Trojan, J. Trojan, M. Zvonková: *Modré pigmenty založené na Malayaitové struktuře*. International Conference On Chemical Technology - ICCT 2014, Mikulov, ČR, 2014, elektronický sborník, P088, str. 1-6.
31. P. Luňáková, M. Trojan, J. Trojan: *Dvoustupňová příprava perovskitových pigmentů*. 4. ročník konference Moderní TRENDY v anorganických technologiích 2014, Praha, ČR, 2014, str. 110-111.
32. M. Zvonková, J. Luxová, J. Trojan, M. Trojan: *Vliv mletí na barevné vlastnosti pigmentů typu $CaSnSiO_5$* . 4. ročník konference Moderní TRENDY v anorganických technologiích 2014, Praha, ČR, 2014, str. 124-127.
33. J. Luxová, M. R. Havlík, J. Trojan, M. Zvonková, M. Trojan: *Vliv dvojmocných kationů na barevné a strukturní vlastnosti malayaitové sloučeniny dopované Cr*. 4. ročník konference Moderní TRENDY v anorganických technologiích 2014, Praha, ČR, 2014, str. 116-119.
34. P. Luňáková, K. Vilušinská, M. Trojan, J. Trojan: *Yellow perovskite pigments*. 11th Conference on Solid State Chemistry, Trenčianske Teplice, Slovensko, 2014, str. 141.

35. J. Luxová, P. Šulcová, M. Trojan, M. Zvonková, J. Trojan: *Termická analýza malayaitového pigmentu dopovaného kobaltem*. 66. sjezd chemických společností, Ostrava, ČR, 2014, Chemické listy, str. 810-811.
36. L. Karolová, J. Trojan, M. Trojan, J. Luxová: *Vliv příměsí Ti a Zr na barevné vlastnosti kasiteritových pigmentů dopovaných Cr*. International Conference on Chemical Technology - ICCT 2015, Mikulov, ČR, 2015, str. 214–217.
37. L. Karolová, J. Trojan, M. Trojan: *Studium barevných vlastností kasiteritových pigmentů dopovaných ionty kobaltu*. Studentská vědecká konference – Věda má budoucnost, Ostrava, ČR, 2015, str. "P-1" - "P-4" online.
38. L. Karolová, M. Trojan, J. Trojan: *Synthesis and colour properties of blue-violet cassiterite pigments*. 4th Electronic International Interdisciplinary Conference 2015, Žilina, Slovensko, 2015, str. 175–178.
39. L. Karolová, M. Trojan, J. Trojan: *Vliv příměsí na barevné vlastnosti modrofialových kasiteritových pigmentů*. 17. Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice, ČR, 2015, str. 77–81.
40. L. Karolová, M. Trojan, J. Trojan, J. Luxová: *Studium barevných vlastností modrofialových kasiteritových pigmentů*. 62. Konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2015, Seč, ČR, 2015, elektronický sborník, str. "PE030037-1"- "PE030037-6".

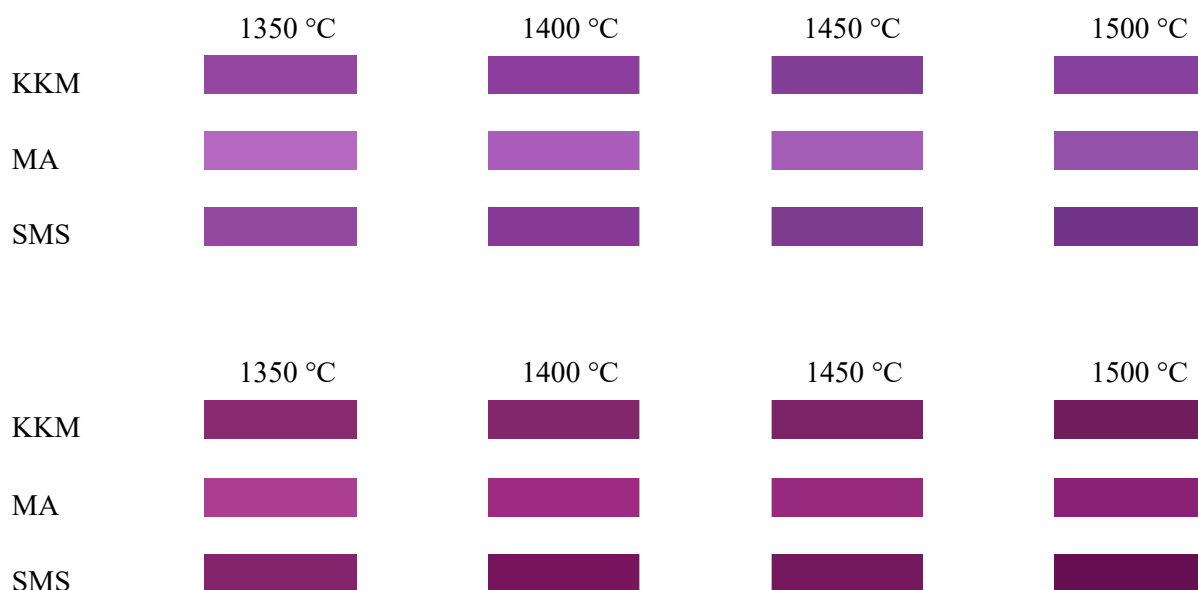
7 PŘÍLOHY - VZORNÍKY



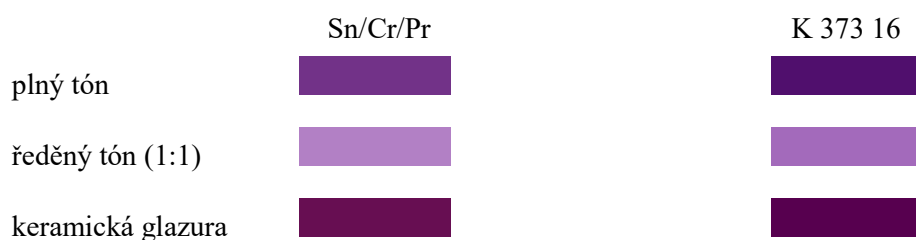
Vzorník I: Vliv metody přípravy a teploty syntézy na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu (horní paleta) a do keramické glazury (spodní paleta)



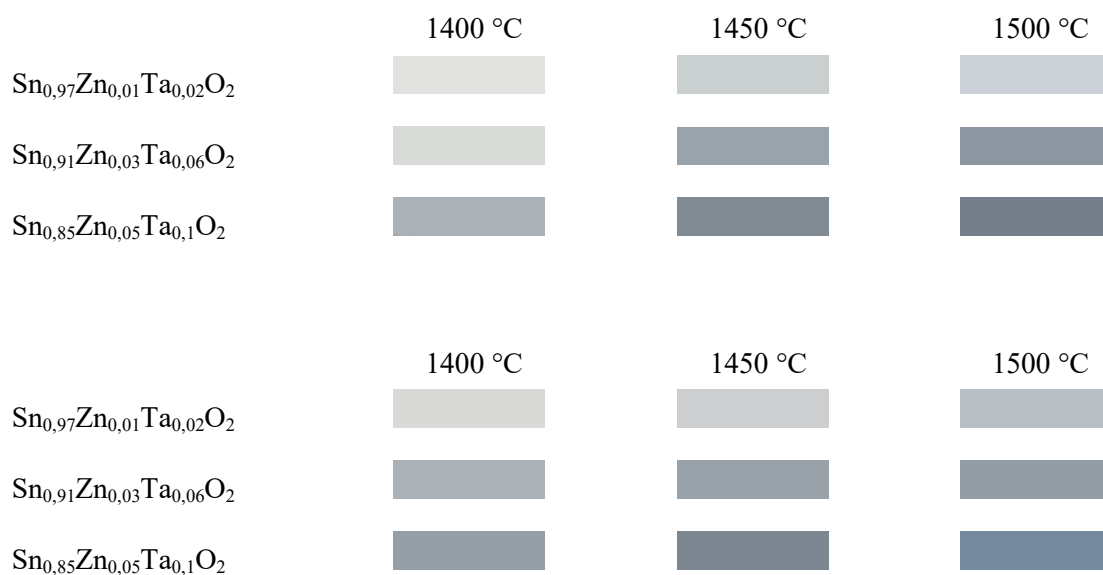
Vzorník II: Vliv složení a teploty syntézy na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ln}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů připravených klasickou keramickou metodou po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu (horní paleta) a do keramické glazury (spodní paleta)



Vzorník III: *Vliv metody přípravy a teploty syntézy na barevné vlastnosti $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ pigmentů po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu (horní paleta) a do keramické glazury (spodní paleta)*



Vzorník IV: *Barevné vlastnosti pigmentu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ připraveného metodou SMS, syntetizovaného při 1500 °C a komerčního pigmentu K 373 16 po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném a ředěném tónu a do keramické glazury*



Vzorník V: Barevné vlastnosti pigmentů $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ připravených klasickou keramickou metodou při různých teplotách po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu (horní paleta) a do keramické glazury (spodní paleta)