

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

ÚSTAV ORGANICKÉ CHEMIE A TECHNOLOGIE

**PEROVSKITY, JEJICH VLASTNOSTI A VYUŽITÍ
V KOMPOZITNÍCH A POLYMERNÍCH MATERIÁLECH**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Jan Rajs

VEDOUČÍ PRÁCE: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY CHEMICAL TECHNOLOGY
INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

**PEROVSKITES, THEIR PROPERTIES AND APPLICATIONS
IN COMPOSITE AND POLYMER MATERIALS**

BACHELOR WORK

AUTHOR: Jan Rajs

SUPERVISOR: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Rajs**
Osobní číslo: **C13147**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Perovskity, jejich vlastnosti a využití v kompozitních a polymerních materiálech**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

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

Významnou roli hrají perovskity v průmyslových aplikacích díky jejich piezoelektrickým, pyroelektrickým a feroelektrickým vlastnostem. Použití nacházejí také jako speciální netoxické pigmenty a funkční materiály pro polymery, kompozity i pro nátěrové hmoty. Netoxické pigmenty pro aplikace v polymerních a kompozitních materiálech jsou v posledních letech středem zájmu i z hlediska náhrady dříve používaných materiálů a je intenzivně studována možnost jejich využití v organických povlacích.

1. Popište sloučeniny se strukturou směsných oxidů, zaměřte se především na sloučeniny perovskitového typu.
2. Zpracujte přehled pigmentů oxidického typu s inhibičními vlastnostmi a možností náhrady toxických látek s obsahem chromu a olova pro organické povlaky a nátěrové hmoty.
3. Připravte vybraný pigment, například SrTiO_3 .
4. Připravený materiál charakterizujte.
5. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Tereza Hájková

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 27. 6. 2017

.....

Jan Rajs

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucí mé bakalářské práce prof. Ing. Andrée Kalendové, Dr. a konzultantce Ing. Tereze Hájkové za odborné vedení v průběhu bakalářské práce a pomoc při jejím zpracování. Dále bych chtěl poděkovat mojí rodině za jejich trpělivost, morální a materiální podporu během mého studia.

Souhrn

Bakalářská práce se zabývá studiem anorganických pigmentů, se zaměřením na směsné oxidy s perovskitovou strukturou v zájmu ekologické charakteru. V teoretické části práce je nastíněno základní rozdělení antikoročních pigmentů a jednotlivé druhy netoxických pigmentů. Další část práce pojednává o pigmentech na bázi směsných oxidů, hlavní důraz je kladen zejména na perovskitové sloučeniny a jejich použití.

V experimentální části práce byly připraveny dva pigmenty se strukturou perovskitu – oxidu strontnato-titaničitého. Připravené pigmenty se lišily typem výchozích látek. U vzorků pigmentů byly zkoumány fyzikálně chemické vlastnosti, především hustota, spotřeba oleje a kritická objemová koncentrace pigmentu. Struktura pigmentů byla zkoumána pomocí rentgenové difrakční a mikroskopické SEM analýzy.

Klíčová slova:

- Pigment
- Perovskit
- Směsný oxid

Summary

This bachelor thesis deals with study of inorganic pigments aimed at mixed oxides of perovskite structure in the interest of an ecological character. The theoretical part of thesis includes basic classification of anticorrosive pigments and information about individual classes of nontoxic pigments. The other part of thesis is focused on pigments on the mixed oxides basis with emphasis on the perovskite type of compounds and their use.

In experimental part two pigments of perovskite structure (strontium titanium oxide) were synthesized. The pigments differed in type of raw materials. The pigment samples were tested in term of physico-chemical properties, especially density, the oil absorption value and critical pigment volume concentration. The structure of pigments was investigated by X-ray diffraction and SEM analysis.

Keywords:

- Pigment
- Perovskite
- Mixed oxide

Seznam použitých symbolů a zkratek, cizojazyčných názvů

KOKP kritická objemová koncentrace pigmentu (-)

m hmotnost navážky pigmentu (g)

o. č. spotřeba oleje (g/100g pigmentu)

ρ hustota (g/cm³)

t teplota (°C)

V objem spotřebovaného oleje (cm³)

XRD rentgenová difrakce

XRF rentgenová fluorescence

Seznam obrázků a tabulek

Obrázek 1: Schéma závislosti částic na průchodu korozivních látek skrz pigmentovou vrstvu.

Obrázek 2: Strukturné uspořádání atomů anatasu, brookitu a rutilu.

Obrázek 3: Strukturné uspořádání atomů molekuly SrTiO_3 .

Obrázek 4: Strukturné uspořádání atomů u dvou polymorfů BaTiO_3 .

Obrázek 5: Strukturné uspořádání atomů molekuly CaTiO_3 .

Obrázek 6: Difraktogram vzorku SrTiO_3 (anatas).

Obrázek 7: Difraktogram vzorku SrTiO_3 (rutil).

Obrázek 8: SrTiO_3 (anatas), zorné pole 5,00 μm .

Obrázek 9: SrTiO_3 (anatas), zorné pole 10,00 μm .

Obrázek 10: SrTiO_3 (anatas), zorné pole 25,00 μm .

Obrázek 11: SrTiO_3 (rutil), zorné pole 5,00 μm .

Obrázek 12: SrTiO_3 (rutil), zorné pole 10,00 μm .

Obrázek 13: SrTiO_3 (rutil), zorné pole 25,00 μm .

Tabulka 1: Navážky a výrobci výchozích surovin.

Tabulka 2: Výsledky olejových čísel výchozích surovin.

Tabulka 3: Výsledky KOKP TiO_2 (anatas, rutil) a SrTiO_3 (anatas, rutil).

Obsah

1	Úvod	13
2	Teoretická část	14
2.1	Pigmenty	14
2.1.1	Pojem pigment	14
2.1.2	Vlastnosti pigmentů	14
2.1.3	Fyzikálně-optické vlastnosti	14
2.1.4	Chemické vlastnosti	15
2.1.5	Technologicko-aplikační vlastnosti pigmentů	15
2.1.6	Použití pigmentů, antikorozi pigmenty	16
2.2	Netoxické pigmenty	17
2.3	Příklady pigmentů	18
2.3.1	Oxidy kovů	18
2.3.2	Titanová běloba	18
2.3.3	Molybdenany a Fosforečnany	20
2.4	Příklady toxických pigmentů	20
2.4.1	Pigmenty s obsahem Cr ⁶⁺	20
2.4.2	Pigmenty s obsahem olova	20
2.5	Perovskity	21
2.5.1	Piezelektrické, pyroelektrické a feroelektrické vlastnosti	21
2.5.2	Titaničitan strontnatý	22
2.5.3	Titaničitan barnatý	23
2.5.4	Titaničitan vápenatý	24
2.6	Polymery	25
2.6.1	Rozdělení polymerů	25
2.6.1.1	Podle jejich původu	25
2.6.1.2	Podle jejich polymerace	25
2.6.1.3	Podle struktury	26
2.6.1.4	Podle mezimolekulárních sil	26
2.6.2	Použití a vlastnosti polymerů v nátěrových povlacích	27
2.7	Kompozitní materiály	27
2.7.1	Historie kompozitu	28
2.7.2	Rozdělení kompozitních materiálů	28
2.7.2.1	Podle disperzní fáze	28
2.7.2.2	Podle typu matrice	29
2.7.2.3	Podle tvaru pevných částic	29

3	Experimentální část.....	30
3.1	Příprava perovskitového pigment	30
3.1.1	Navážky surovin pro přípravu perovskitů	30
3.1.2	Kalcinace	30
3.1.3	Úprava velikosti primárních částic	30
3.2	Použité výchozí látky	31
3.3	Použité přístroje a laboratorní vybavení	31
3.4	Specifikace připravených pigmentů na základě fyzikálně chemických veličin.....	31
3.4.1	Stanovení hustoty pigmentu.....	31
3.4.2	Stanovení olejového čísla	31
3.4.3	Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP)	32
3.4.4	Stanovení složení pigmentu pomocí metody XRF	32
3.4.5	Stanovení struktury pigmentu pomocí metody XRD	33
4	Vyhodnocení výsledků.....	34
4.1	Výsledky olejového čísla	34
4.2	Výsledky kritické objemové koncentrace	34
4.3	Výsledky rentgenové difrakční analýzy.....	35
4.4	Výsledky SEM analýzy.....	36
4.5	Diskuze.....	38
5	Závěr.....	39
6	Použitá literatura.....	40

1 Úvod

Antikorozní anorganické pigmenty, které se velmi často používali v průmyslu, se prioritně skládali z toxických kovů jako je kadmium, olovo, chrom nebo kobalt. Pigmenty s obsahem šestimocného chromu byli jedním z nejčastěji používaným pigmentem v systémech ochrany proti korozi kovových povrchů z důvodu jejich vynikajícímu poměru účinnosti a ceny. Nicméně je dobře známo, že jsou vysoce toxické a jejich použití představuje vysoké riziko pro zdraví lidí a životní prostředí, což vedlo k velkému omezení jejich použití.

V důsledku toho se vývoj posledních let v průmyslu nátěrových hmot zaměřuje na využití environmentálních technologií, tj. povlaky se sníženým obsahem těžkých organických látek. Dále snížení nákladů, zvýšení anti korozivní účinnosti organických povlaků a splnění legislativních požadavků, jako jsou odstranění organických rozpouštědel a nahrazení toxických pigmentů. Hlavním cílem je vyvinout pigmenty na bázi směsných oxidů, zvaných perovskity, pro povrchovou úpravu s netoxickými kovovými ionty.

2 Teoretická část

2.1 Pigmenty

2.1.1 Pojem pigment

Pigmenty jsou látky, které se skládají z malých částic prakticky nerozpustných v aplikovaném prostředí. Používají se z důvodu svého zbarvení, ochranný nebo magnetickým vlastnostem. ¹ Mezi vhodná prostředí, označovaných jako pojiva, do který se pigmenty aplikují, patří inkousty, plasty, pryže, skla, nátěrové, stavební a keramické hmoty, glazury, smalty, tmely a další nejrůznější materiály. Pigmenty se v pojivech jemně rozptylují, ale nedochází k rozpuštění a ani ke vzájemné reakci, proto pojivo s pigmentem tvoří heterogenní směs. Vzniklá heterogenní směs se nanáší na vhodný podkladový materiál za účelem chránit povrch materiálu a zlepšit jeho vlastnosti. Pigmenty dodávají pojivům barevné vlastnosti a chrání podkladový materiál před ultrafialovým a infračerveným zářením.

2.1.2 Vlastnosti pigmentů

O kvalitě pigmentů rozhodují především jejich fyzikálně-optické vlastnosti (krycí schopnost, barevnost), fyzikální vlastnosti (krystalová struktura, mechanická a termická stabilita), chemické vlastnosti (chemické složení, odolnost, čistota, reaktivita vůči pojivu, vzájemná mísitelnost, toxicita a prašnost) a v poslední řadě technologické vlastnosti (dispergovatelnost v pojivu, smáčivostí pojivem, velikost a tvar částic). ²

2.1.3 Fyzikálně-optické vlastnosti

K nejdůležitějším fyzikálně-optickým vlastnostem pigmentů patří jejich krycí schopnost a barevnost. Mezi další úzce spjaté vlastnosti můžeme zařadit velikost a tvar částíček, index lomu, bělost, barevný odstín, sytost, světlostálost a další.

Krycí schopnost pigmentů, nebo také kryvost je schopnost pigmentu zabránit průchodu světla prostředím, ve kterém je rozptýlen. Pigmenty se používají do nátěrů proto, aby jim dodaly neprůhlednost, neboť hlavním účelem nátěrů je zakrýt natíraný podklad. U keramických pigmentů je jejich cílem zneprůhlednit sklovinu glazury a smaltu. Při vstupu světelného kvanta do dokonale průhledného prostředí, ve kterém je pigment dispergován, nastává jeden ze tří dějů. První děj nastává, když částičky pigmentu absorbují dopadající světelné kvantum. Druhý děj nastane, pokud dojde k rozptylu a třetí, když prochází mimo částičky pigmentu dokonale průhledným prostředím a proto zůstane beze změny.

Schopnost absorpce či rozptylu světla jsou základními optickými vlastnostmi pigmentů a určují jejich krycí schopnost. Pokud má pigment nižší schopnost absorpce než rozptylu, jedná se o pigment bílý, když je tomu naopak, mluvíme o černém pigmentu. Jestliže dojde pouze k absorpci světla určitých vlnových délek a zbylé se rozptýlí, jde o pigmenty pestré.

Index lomu je velmi důležitou vlastností pigmentů a to zejména u bílých, u který se difúzní rozptyl světla uplatňuje daleko více než jejich celkem nepatrná absorpce. Čím má bílý pigment vyšší hodnotu indexu lomu, tím vyšší je jeho kryvost.

Velikost částic práškového materiálu je jednou z nejsledovanějších charakteristik, jelikož zrnitost soustavy je jedním z rozhodujících parametrů, které ovlivňují její technologické vlastnosti a úzce souvisí s optickými vlastnostmi pigmentů, především s mechanismem rozptylu světla v nátěru a tedy jeho kryvostí a barvivostí.

2.1.4 Chemické vlastnosti

Chemické složení pigmentu má rozhodující vliv na jeho barevnost, jelikož i u anorganických pigmentů mají jednotlivé atomy, ionty nebo jejich seskupení funkci chromoforů (nositele barevného účinku), chromogenů (barvotvorných látek) nebo auxochromů (ovlivňujících barevnost). U pigmentu daného chemického složení je velmi důležité dosažení požadované krystalové struktury, která ovlivňuje kryvost, barevnost a barvitost.

Kvalita pigmentu je závislá nejen na obsahu barvicí složky, ale také na chemické čistotě. Chemická čistota má vliv na barevný odstín pestrých pigmentů a hlavně na bělost bílých pigmentů. Přítomnost i velmi malých množství některých nečistot, jako sloučenin železa a dalších kovů způsobují u bílých pigmentů vznik barevných odstínů a snížení bělosti.

Další důležitá chemická vlastnost je reaktivita pigmentů, hlavně vůči prostředí, ve kterém jsou při svém použití dispergovány. Například pigmenty zásaditého charakteru jako je zinková běloba reaguje s olejovými a pryskyřičnými kyselinami v pojivech tvorbou mýdel a to vede k houstnutí nátěrových hmot a rychlejšímu zasychání, což někdy může být žádoucí, ale v jiných případech nikoliv.

2.1.5 Technologicko-aplikační vlastnosti pigmentů

Mezi nejvýznamnější technologicko-aplikační vlastnosti patří dispergovatelnost pigmentu, což znamená schopnost dispergace v prostředí k pojivu. Ta souvisí s velikostí a

tvarem částic pigmentu, případně s existencí shluků těchto částic a nejvíce pak se smáčivostí pigmentu s pojivem. ²

2.1.6 Použití pigmentů, antikorozi pigmenty

Mezi nejvýznamnější oblasti použití pigmentů jsou barvy, laky, plasty, tiskařské barvy na papír a textil, stavební materiály (cement, omítky, betonové cihly většinou na bázi oxidu železa a pigmenty oxidu chrómu). ¹

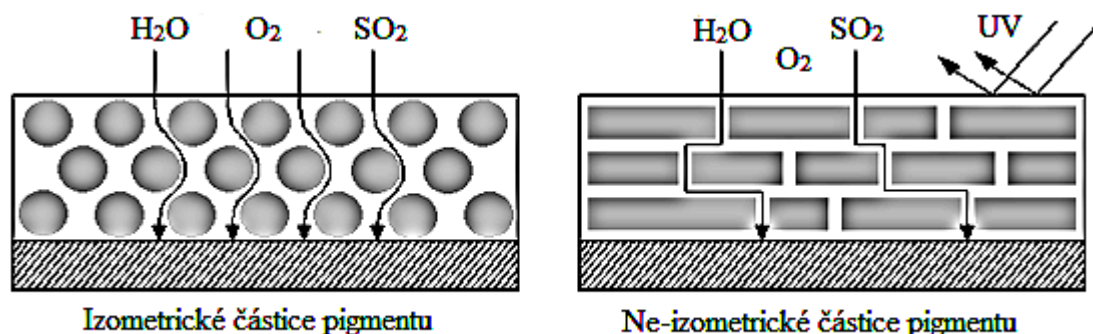
Dále se pigmenty používají jako inhibitory koroze do nátěrových filmů ve formě rozptýlených tuhých částic. Nejběžnějšími inhibitory jsou využívány chromany, kvůli jejich vynikajícímu poměru ceny a účinnosti, avšak nevýhodou jsou toxické a karcinogenní vlastnosti. ³

Aplikace nátěrových hmot je univerzální a nejběžnější způsob pro ochranu kovových podkladů proti korozi. Nátěrové prostředky obvykle obsahují kromě pojivových systémů také další složky, které mohou mít pozitivní vliv na konečné vlastnosti povlaků, tj antikorozi pigmentů, plniv, rozpouštědel a různých přísad. Antikorozi účinnost nátěrového filmu závisí na povrchové úpravě kovu, typu, koncentraci a na rozpustnosti antikorozi pigmentu, způsobu tvorby povlaku, adhezi nátěru do kovového substrátu, druhu pojiva, výběru vhodných plniv a přísad. Antikorozi pigmenty jsou sloučeniny, které mohou účinně snížit rychlost koroze a zvyšují odolnost nátěrů. ⁴

Antikorozi pigmenty mají vliv na účinnost nátěrového filmu a zároveň chrání kovový materiál. Jejich působením ovlivníme pasivační vrstvu na kovovém základě a vliv na hodnoty pH v průběhu anodické a katodické korozi reakce. Jednotlivé vlastnosti jsou testované v mlze NaCl, SO₂, kondenzované H₂O a dalších korozi zkouškách. ⁵

Urychlené korozi zkoušky jsou založeny na vystavení testovaných vzorků umělým podmínkám, které napodobují přírodní podmínky, které mají rozhodující vliv na ochranné vlastnosti povlaků, jejich degradaci a hlavně na rozsahu povrchové koroze ošetřeného podkladu. ⁶

U materiálů, které jsou vystaveny velkým teplotním změnám a vysokému mechanickému namáhání využíváme pigmenty ne-isometrické, např. slída, mastek, určité druhy silikátů, skleněné vločky a kovové pigmenty s lamelovou strukturou jako je hliníkový bronz a hliníkový prášek. ⁷



Obr. 1: Schéma závislosti částic na průchodu korozivních látek skrz pigmentovou vrstvu.⁷

2.2 Netoxické pigmenty

Anorganické pigmenty, které se velmi často používají v průmyslu, se zejména skládají z toxických kovů jako je kadmium, olovo, chrom nebo kobalt. V mnoha zemích je zakázáno používání výše uvedených toxických pigmentů, a proto poptávka po rozvojových netoxických pigmentech je velmi vysoká. Hlavním cílem je vyvinout pigmenty na bázi směsných oxidů pro povrchovou úpravu s netoxickými kovovými ionty jako je cer, praseodym, yttrium a přechodnými kovy, jako je zirkon.⁸

V posledních letech se vývoj v průmyslu nátěrových hmot zaměřuje na využití enviromentálních technologií, tj. povlaky se sníženým obsahem těkavých organických látek. Snížení nákladů, zvýšení anti korozivní účinnosti organických povlaků a splnění legislativních požadavků (odstranění organických rozpouštědel a nahrazení toxických pigmentů) jsou hlavní cíle pro rozvoj šetrných povlaků k životnímu prostředí v souladu se směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2004/42 / ES (pevné částice, barvy, nátěry, které obsahují malé množství těkavých organických sloučenin a žádný obsah zinku a těžkých kovů).

Výrobci pigmentů jsou nuceni reagovat na požadavky EU, a proto rozšiřují portfolia produktů s novými pigmenty, které by měly nahradit tradiční účinné antikorozi pigmenty, jako jsou sloučeniny obsahující šestmocný chrom a olovo, ty byly hlavní součástí široké škály antikorozi pigmentů. Tyto sloučeniny mají negativní vliv nejen na životní prostředí, ale i na zdraví v důsledku jejich toxicity.

Orthofosforečnan zinečnatý je nejstarší představitel netoxických pigmentů a jeho toxicita je přibližně padesátkrát nižší ve srovnání s chromany. V roce 2004, pigmenty na bázi

zinečnatých fosfátů byly klasifikovány v souladu s evropskou směrnicí 2004/73/EU, jako nebezpečné látky pro životní prostředí. V důsledku této skutečnosti se výrobci zabývají vývojem nových inhibitorů koroze s nízkým nebo nulovým obsahem zinku. Tento inhibitor by měl být použitelný ve většině pojivových systémech a měl by být vhodný pro různé kovové podklady. Pigmenty na bázi boritanů, fosfosilikátů, borosilikátů, iontoměničů nebo molybdenany patří mezi antikorozi pigmenty, které splňují ekologické požadavky. Antikorozi pigmenty obsahující Ca^{2+} kationty mohou být slibné alternativy, ačkoliv tyto pigmenty neposkytují stejný inhibiční účinek jako podobné sloučeniny obsahující baryum nebo stroncium. Bylo zjištěno, že Ca^{2+} ionty mohou být přibližně pětkrát účinnější než ionty Zn^{2+} ve vodných extraktech. ⁶

2.3 Příklady pigmentů

2.3.1 Oxidy kovů

Oxidy kovů mohou být použity pro speciální účely jako pigmenty, plniva, nebo jako funkční přísady do barev. Tvar jejich primárních částic významně ovlivňuje mechanické a antikorozi vlastnosti výsledného nátěrového filmu.

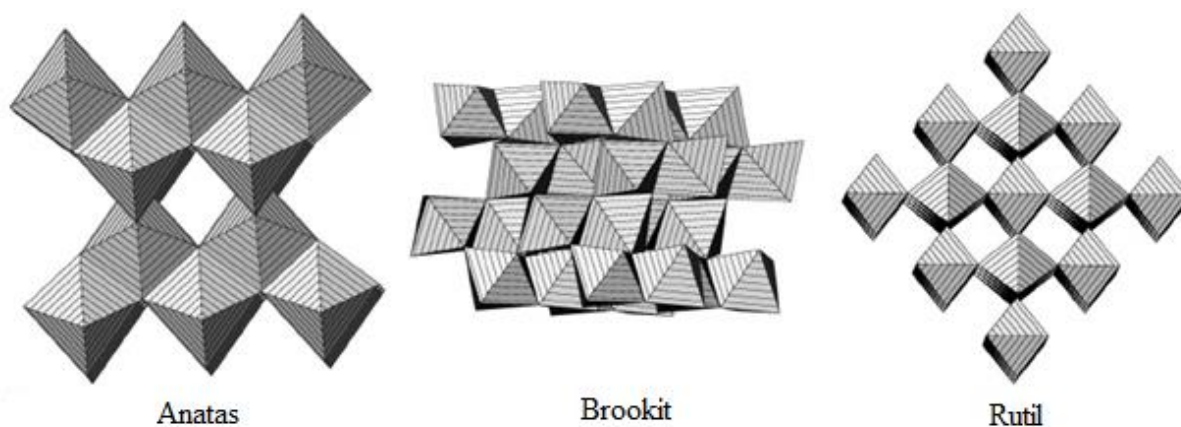
Anorganické pigmenty nebo plniva v organických pojivech zlepšují mechanické vlastnosti, a současně způsobují nehomogenitu systému. Voda a plyny velmi rychle pronikají na rozhraní organické a anorganické fáze do nátěrového filmu a tím rozrušují ochrannou funkci povlaku. Pokud je v systému přítomen kov, je výše uvedená situace doplněna korozi kovu a tím zkrusuje organický film oxidačními produkty. Aby bylo zabráněno těmto nežádoucím reakcím, jsou do nátěrových hmot přidávány antikorozi pigmenty. Oxid zinečnatý vykazuje inhibiční vlastnosti vyplývající zejména z jeho schopnosti chemickou reakcí s kyselými látkami difundovat skrz povlak a tím vytvořit ochrannou vrstvu. Mezi alkalické oxidy patří oxid hořečnatý, který neutralizuje kyselé látky a tím snižuje rychlost korozivních reakcí. ⁹

2.3.2 Titanová běloba

Oxid titaničitý je jeden z nejvíce studovaných oxidů díky svým elektrochemickým a fotokatalytickým vlastnostem. Běžné metody syntézy oxidu titaničitého obvykle vyžadují krok s vysokou teplotou pro krystalizaci amorfního materiálu do jedné z polymorfních forem oxidu titaničitého jako je anatas, brookit a rutil. Současná práce zkoumá vznik krystalických částic titaničitanů prostřednictvím řešení na bázi bez tepelného zpracování, s důrazem na výsledný polymorf, krystalovou morfologii, plochu a rozměry částic.

Oxidy kovů jsou velmi důležité a nejčastěji používané jako katalyzátory nebo nosiče katalyzátorů v heterogenní katalýze, díky svým acidobazickým a redoxním vlastnostem. Oxid titaničitý hraje mezi oxidy kovů nejvýznamnější roli kvůli svým elektrochemickým vlastnostem, vysokou fotokatalytickou aktivitou, vysokou chemickou stabilitou a je netoxický. Je široce používán jako bílý pigment do nátěrových hmot, kosmetických výrobků nebo v zubní pastě, dále ve fotovoltaice a jako materiál elektrod v lithium iontových akumulátorech.¹⁰

Přestože mají anatas a rutil stejné chemické složení TiO_2 , mají různou krystalovou strukturu. To vede k rozdílným fyzikálně-chemickým vlastnostem, jako je tepelná stabilita, hustota a povrchová struktura. Většina katalytických reakcí na heterogenních katalyzátorech probíhá na povrchu katalyzátoru a v důsledku toho jsou výkony těchto katalyzátorů ovlivněny povrchovou strukturou. Rutilová struktura je ve srovnání s anatasovou stabilnější při vysokých teplotách. Je dobře zdokumentováno, že fázový přechod z anatasu na rutil probíhá od 550 do 700°C, v závislosti na přípravě.¹¹



Obr. 2: Strukturné uspořádání atomů anatasu, brookitu a rutilu.¹²

Titanová běloba dobře odolává atmosférickým vlivům, nereaguje s oxidem siřičitým, uhličitým, sirovodíkem a ani s jinými plyny. Za běžných podmínek nepodléhá oxidačně-redukčním reakcím a je stálá vůči slabším anorganickým i organickým kyselinám. V hydroxidech, kyselině fluorovodíkové a horké kyselině sírové dochází k nepatrnému rozpouštění.²

2.3.3 Molybdenany a Fosforečnany

Ochranný účinek molybdenanů je založen na nepatrné rozpustnosti Zn^{2+} a Ca^{2+} iontů v molybdenanech spolu s dobrou inhibicí koroze působením molybdenanových iontů ve vodném roztoku. Tyto ionty vytvářejí při kontaktu s kovem přilnavou vrstvu oxidu, která zabraňuje korozi.

Fosforečnanové pigmenty jsou další často využívané pigmenty, které jsou šetrné k životnímu prostředí, nejpoužívanější je fosforečnan zinečnatý, který se používá na základní antikoroziční nátěr a je použitelný pro všechny typy povrchů. Při přidání fosforečnanů do pryskyřic zlepšují vysychání a přilnavost ke kovovému substrátu.

Fosforečnomolybdenany, označované jako molybdenany druhé generace obsahují synergickou kombinaci fosforečnanů a molybdenanů, což vede k výjimečným antikorozičním vlastnostem a použití ve speciálních typech nátěrových hmot na bázi rozpouštědel.¹³

2.4 Příklady toxických pigmentů

2.4.1 Pigmenty s obsahem Cr^{6+}

Chromany jsou jednou z nejčastějších používaných chemikálií v systémech ochrany proti korozi kovových povrchů z důvodu jejich vynikajícího poměru účinnost/cena. Byly široce používány jako antikoroziční pigmenty, protože se ukázalo, že dokážou dobře snížit katodickou redukci kyslíku. Nicméně je dobře známo, že jsou vysoce toxické a jejich použití představuje vysoké riziko pro zdraví lidí a životní prostředí, což vedlo k velkému omezení jejich použití.

V této souvislosti je rostoucí zájem najít alternativní látky, které by nahradili šestimocný chrom, a to se stalo hlavním úkolem v posledním desetiletí pro všechny sektory zapojené do ochrany kovových podkladů. Studované alternativy šetrné k životnímu prostředí zahrnují fosfáty, molybdenany, fosfomolybdenany, baryum metaboritan, oxidy s kovovou strukturou, benzoáty a vanadičnany.¹⁴

2.4.2 Pigmenty s obsahem olova

Široké znečišťování životního prostředí těžkými kovy je v současné době jedním z nejzávažnějších ekologických dilemat. Mezi těžkými kovy je olovo předmětem rostoucího zájmu kvůli jeho vysoké stálosti pro životní prostředí, závažné toxicitě a široké distribuci. Olovo je hlášeno jako druhá nejnebezpečnější látka po arzenu ze strany agentury pro toxické

látky a registr nemocí. V rostlinách je toxicita olova často spojena s narušením příjmu a transportu vody a živin.¹⁵

2.5 Perovskity

Původní termín perovskit se vztahuje k minerálu oxidu titaničitého s chemickým složením CaTiO_3 a je pojmenován podle ruské mineraloga Lva Perovského. Tento název byl od té doby použit na celou třídu materiálů se stejným typem krystalové struktury, CaTiO_3 ($\text{ABX}_3 / \text{ABO}_3$), který je známý jako struktura perovskitu.¹⁶

Perovskity jsou smíšené oxidy perovskitového typu s obecným vzorcem AnBnO_{3n+2} , kde A zastupují prvky jako baryum, stroncium nebo bor a B zastupují prvky jako například kobalt, železo nebo mangan. Perovskity mají často vysokou pohyblivost kyslíkových mezer, a proto vykazují silnou iontovou vodivost.¹⁷

Typ krystalové struktury je dán počtem n a může být upraven množstvím obsažených kyslíků. Koncentrace nosiče náboje elektricky vodivých oxidů se může měnit vhodným substituentem v místě A nebo B.¹⁸

Zhotovení perovskitů má velký vědecko-technický význam kvůli jejich feroelektrickým, pyroelektrickým, piezoelektrickým, dielektrickým a katalytickým vlastnostem.¹⁹

Perovskity jsou široce používány v elektronickém průmyslu, jako například teplotní rezistory, kondenzátory nebo piezoelektrické převodníky.²⁰

2.5.1 Piezoelektrické, pyroelektrické a feroelektrické vlastnosti

K pochopení definice feroelektriny je třeba zmínit piezoelektrinu a pyroelektrinu, protože mají spolu zajímavý vztah z hlediska krystalických struktur. Všechny krystaly mohou být rozděleny do 32 různých tříd, například rozdělení pomocí symetrie prvků: střed symetrie, osy otáčení, zrcadlové roviny, nebo jejich kombinací. U 32 skupin pododdělení sedmi základních krystalových systému, které jsou seřazeny vzestupně podle symetrie, triklinický, jednoklonný, kosočtverečný, tetragonální, trigonální, hexagonální a krychlový. 21 tříd z 32 nejsou středově symetrické, což je nezbytná podmínka pro existenci piezoelektriny. 20 z nich je piezoelektrických a z těchto 20 krystalických tříd jich 10 vykazuje pyroelektrické vlastnosti. Tato skupina materiálů vykazuje trvalou polaritu. Pyroelektrická polarizace je vyvinuta spontánně a udržuje se trvalými dipóly ve struktuře. Tato polarizace se mění s teplotou a je pojmenována jako pyroelektrina. Feroelektrická skupina je podskupinou

spontánně polarizovaných krystalů. Na jedné straně je to feroelektrická polarizace podobná polarizaci pyroelektrické a na druhé straně je rozdíl těchto dvou polarizací, protože feroelektrická polarizace je vratná pomocí vnějšího elektrického pole. Proto materiály, které jsou definovány, jako feroelektrické musí mít dvě vlastnosti a to přítomnost spontánní polarizace a vratnost polarizace pod elektrickým polem.

Pyroelektrické účinky feroelektrických materiálů se projevuje změnou polarizace, jako funkce teploty, což vede ke snížení vazebného náboje potřebného pro kompenzaci sníženého dipólového momentu na zvýšení nebo snížení teploty. Změna napětí na elektrodách je mírou změny polarizace materiálu v důsledku absorbované tepelné energie. Pro udržení vysokého výkonu feroelektrických materiálů je důležitý vysoký pyroelektrický koeficient a nízké specifické teplo, dielektrická konstanta a dielektrický ztrátový faktor. Mezi nejdůležitější feroelektrické keramiky, které mají dobré pyroelektrické vlastnosti patří titaničitan strontnatobarnatý a titaničitan olovnato-zirkonitý. Tyto dva materiály jsou považovány za feroelektrické tepelné detektory (absorbovaná energie se generuje v závislosti na teplotní změně polarizace), první zmíněný také jako dielektrický bolometr. Vzhledem k jejich nižší ceně, dobré dostupnosti, snadnému zpracování a dobré stabilitě je feroelektrická keramika považována jako lepší volba ve srovnání s krystalickými materiály pro termovizní aplikace. Feroelektrická keramika se v tenkovrstvých formách komerčně používá k bezpečnostním aplikacím nebo k nočnímu sledování.²¹

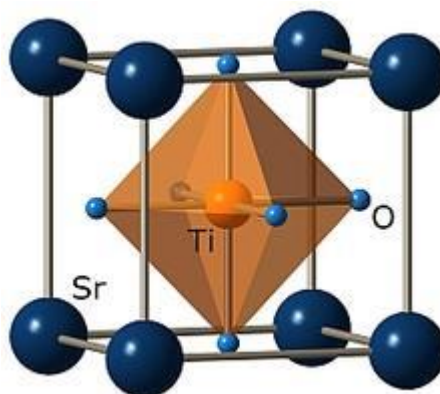
2.5.2 Titaničitan strontnatý

SrTiO_3 patří do skupiny perovskitových oxidů ABO_3 , kde A a B jsou prvky s různou valencí a iontovými poloměry. Struktura a vlastnosti perovskitových oxidů ABO_3 úzce souvisí s velikostí aniontů a kationtů. Většina z těchto oxidů vykazuje strukturální přechod z krychlové na tetragonální fázi.

SrTiO_3 se ve velkém měřítku používá zejména jako substrát tenkých vrstev perovskitových sloučenin jako vysoko-tepelný supravodič.²²

Titaničitan strontnatý je jedním z důležitých multifunkčních perovskitových materiálů feroelektrických materiálů. V průmyslu a komerčních aplikacích je široce používán u piezoelektrických ovladačů, vícevrstvých kondenzátorů, polovodičových pamětí DRAM a fotokatalyzátorů. Vyznačuje se vysokou tepelnou a chemickou stabilitou, nízkým koeficientem tepelné roztažnosti, vysokou dielektrickou konstantou a dobrou mechanickou pevností. V poslední době existují různé způsoby zhotovení prášku SrTiO_3 jako je, sol-gel

metoda v pevné fázi, hydrotermická reakce, srážecí metodou a spalovací syntézou. Mokrě metody přípravy jako jsou hydrotermální a srážecí metody jsou složité a drahé, zatímco metoda sol-gel je nejzajímavější způsob přípravy nanočástic o vysoké čistotě, dobré homogenitě a syntetizované částice jsou v řádu nanometrů.²³

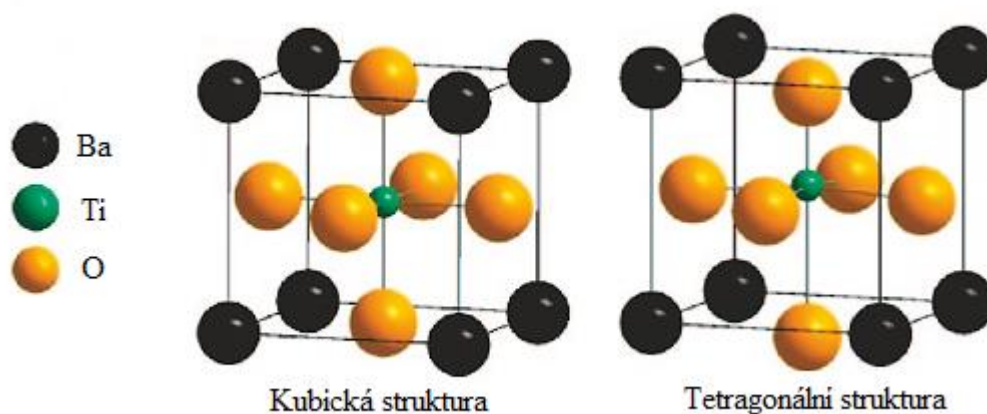


Obr. 3: Strukturné uspořádání atomů molekuly SrTiO_3 .²⁴

2.5.3 Titaničitan barnatý

BaTiO_3 patří k jednomu z nejvíce studovaných perovskitových materiálů, díky jeho vysoké dielektrické konstantě a feroelektrickým vlastnostem, které jsou nezbytné pro tenkovrstvé elektronické součástky a elektrooptické materiály. V průmyslu se často využívá jako dielektrický materiál keramických kapacitorů.

Titaničitan barnatý se vyskytuje v různých krystalografických strukturách, z nichž tetragonální a křehlové polymorfy mají největší význam. Tetragonální polymorf je termodynamicky stabilní forma při pokojové teplotě, avšak většina syntéz vede ke kubické struktuře, ošetřením vysokou teplotou okolo 1100 K dojde k fázové transformaci z kubické do tetragonální struktury, která přetrvává po ochlazení na pokojovou teplotu. Tetragonální polymorf titaničitanu barnatého je feroelektrický a křehlový polymorf paraelektrický.¹⁹

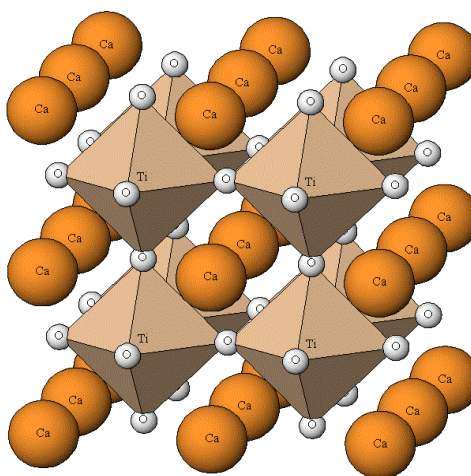


Obr. 4: Strukturné uspořádání atomů u dvou polymorfů BaTiO₃.²⁵

2.5.4 Titaničitan vápenatý

CaTiO₃ je jedním z nejdůležitějších oxidů perovskitového typu a získal velkou pozornost díky svým výjimečným dielektrickým, katalytickým a fotoelektrickým vlastnostem, které jsou velmi citlivé na tvar a velikost částic. Pomocí experimentálních podmínek můžeme ovlivnit velikost a tvar částic pomocí reakční teploty nebo koncentrací roztoku.²⁶

Kvůli své specifické struktuře a fyzikálním vlastnostem je CaTiO₃ používán jako elektrokeramika, součást jednotlivých obvodů, zejména v kondenzátorech nebo senzorech. Používá se jako termistor, což je odporový prvek s teplotní citlivostí, který je žáruvzdorný a má vysokou odolnost proti korozi. Termistory jsou typy odporů, které mění svůj elektrický odpor v závislosti na teplotě.²⁷



Obr. 5: Strukturné uspořádání atomů molekuly CaTiO₃.²⁸

2.6 Polymery

Tento název pochází z řeckých slov „poly“ a „mer“, což znamená „mnoho“ a „jednotky“ nebo „části“. Jsou to velké molekuly, které se skládají z více opakujících se jednotek nebo monomerů spojených kovalentními vazbami. Mezi dva hlavní typy polymerů patří přírodní a syntetické. Z přírodních polymerů to jsou kaučuk, celulóza, polysacharidy, hedvábí, vlna, nukleové kyseliny a proteiny a syntetických pak nylon, teflon, polystyren, polyvinylchlorid, epoxidové pryskyřice a elastomery. Polymery mají řadu výhod, jako jsou inertnost, nízká specifická hmotnost, nízké výrobní náklady a laditelné mechanické vlastnosti.

Současné trendy se zaměřují na vývoj tzv. biopolymerů, což jsou polymery vyrobené z obnovitelných zdrojů. Použití biopolymerů představuje čistší a bezpečnější způsob, jak minimalizovat dopad na životní prostředí.

2.6.1 Rozdělení polymerů

2.6.1.1 Podle jejich původu

1. Přírodní polymery: Polymery získané z přírodních zdrojů (zvířat a rostlin). Ty zahrnují škrob, celulózu, hedvábí, vlnu, proteiny, nukleové kyseliny a přírodní kaučuk.
2. Polosyntetické polymery: Tyto polymery jsou vyrobeny z přírodních, organických nebo mikrobiálních látek za použití chemických nebo fermentačních technik ke změně jejich fyzikálních vlastností. Příklady zahrnují vulkanizované pryže a diacetát celulózy.
3. Syntetické polymery: vyrobené chemickou cestou v laboratořích nebo průmyslu. Mezi tyto polymery patří polyethylen (PE), polyvinylchlorid (PVC), polystyren (PS), polytetrafluorethen (PTFE, teflon), nylon a syntetický kaučuk.

2.6.1.2 Podle jejich polymerace

1. Homopolymery: Polymery, které se připravují polymerací za použití pouze jednoho typu monomeru.
2. Kopolymery: Polymery jsou syntetizovány polymerací dvou nebo více různých monomerů. Například kopolymerací styrenu a butadienu získáme styren-butadienový kaučuk.

3. Přidáváním polymerů: Polymery jsou tvořeny opakovaným přidáváním molekul monomeru bez odstraňování malých molekul nebo vedlejších produktů. Tyto polymery typicky zahrnují například polypropylen (PP), PE a PVC.
4. Kondenzační polymery: Tyto polymery jsou vytvořeny opakovanou kondenzací dvou různých bi- nebo tri- funkčních monomerů bez jednoduchých molekul, jako jsou voda, methanol a amoniak. Typický příklad je syntéza nylonu-66.

2.6.1.3 Podle struktury

1. Lineární polymery: U těchto polymerů jsou monomerní jednotky spojeny dohromady tak, aby vytvořily dlouhé a přímě lineární řetězce. Tyto struktury neobsahují žádné postranní řetězce a jsou hustě zabalené, což vede k vysoké hustotě, pevnosti v tahu a bodu tání.
2. Polymery s rozvětveným řetězcem: Monomery jsou spojeny do dlouhých řetězců prostřednictvím větví různých délek. Tyto polymery představují dlouhé přímé řetězce opatřené postranními řetězci, které jsou nepravidelně baleny, a proto mají nízkou hustotu, pevnost v tahu a teplotu tání.
3. Zesíťované polymery: Monomerní jednotky jsou zesíťované dohromady tak, že vytvářejí trojrozměrnou zesíťovanou strukturu. Lineární řetězce jsou připojeny silnou kovalentní vazbou. Síťová struktura způsobuje, že tyto polymery jsou tvrdé, tuhé a křehké.

2.6.1.4 Podle mezimolekulárních sil

Mezimolekulární síly objevující se v polymerech jsou van der Waalsovy síly a vodíkové můstky. Na základě velikosti těchto sil jsou polymery klasifikovány do čtyř skupin.

1. Elastomery: Tyto polymery vykazují pružné pryžové vlastnosti, protože jejich řetězce jsou drženy těmi nejslabšími mezimolekulárními silami. Nejznámější příklad elastomeru je přírodní kaučuk, který se při nízkém namáhání snadno roztahuje a následně získává svůj původní tvar.
2. Vlákna: Vlákenné polymery vykazují vysokou pevnost v tahu a vysokou pružnost, které plynou ze silných mezimolekulárních sil mezi řetězci, což vede ke snížení elasticity. Tyto síly se skládají z vodíkových vazeb nebo interakce dipól-dipól. Tyto polymery jsou zpracovány do dlouhých a tenkých vláken.

3. Termoplastické polymery: Termoplastické polymery jsou charakteristické mezimolekulárními silami mezi elastomery a vlákny, ty zahrnují lineární nebo slabě rozvětvené řetězce, které jsou jen málo nebo vůbec zesítěné. Polymerní řetězce jsou drženy pomocí van der Waalsových sil. Díky absenci síťování umožňuje polymerům opakované měknutí a vytvrzení teplem. Typické příklady termoplastů jsou PS, PE, PP, nylon, polyester a PVC.
4. Teplem tvrditelné polymery: Tyto polymery obsahují zesítěné a silně rozvětvené molekuly. Po zahřátí dojde k rozsáhlému zesíťování a získá velkou tvrdost a netavitelnost. Tyto polymery nelze znovu použít nebo recyklovat, jako jsou epoxidové pryskyřice.²⁹

2.6.2 Použití a vlastnosti polymerů v nátěrových povlacích

Zvýšený vědecký a technický zájem vodivých polymerních materiálů vede k získávání vysokého množství perspektivních nových materiálů se širokou škálou vlastností a aplikacemi. Praktické aplikace těchto polymerů je předmětem zájmu v mnoha oblastech. Ochrana oxidujících kovů proti korozi je jednou z intenzivně zkoumaných aplikací. Jsou navrženy celé řady způsobů, jak kontrolovat korozi, zahrnující nátěrové a konverzní filmy, ale téměř všechny obsahují závadný materiál. Elektroaktivní polymery byly navrženy jako vhodné alternativy a mohou být použity jako ochranné povlaky, aplikované chemickou nebo elektrochemickou metodou. Výhodou elektrochemické metody je přímá syntéza polymeru na povrch kovu bez jakýchkoliv organických přísad. Chemicky syntetizované filmy mají špatnou přilnavost ke kovům, a proto nemohou být použity v praxi. Bylo prokázáno, že mezi vodivými polymery je polyanilin lepší kandidát antikorozičního nátěru na kov, který je stabilní pro životní prostředí. Bylo zjištěno, že čisté povlaky polyanilinu trpí špatnými mechanickými vlastnostmi a špatnou přilnavostí, což omezuje jejich praktické použití zejména v agresivních prostředích. Pro zlepšení antikoroziční účinnosti se polyanilin používá v kompozitu spolu s jiným vhodným polymerem jako je styren butadienový kaučuk.³⁰

2.7 Kompozitní materiály

Kompozit je složen ze dvou základních fází, jedna je spojitá, také zvaná jako matrice a druhá nespojitá, známá jako dispergovaná sekundární fáze. Matrice má v kompozitu mnoho úloh, jako jsou tvar a povrch výrobku, zajišťuje přenos síly na dispergovanou fázi, vzájemně odděluje jednotlivé částice dispergované fáze od sebe a zabraňuje tak spojitému šíření trhliny a nakonec chrání dispergovanou fázi před účinky vnějšího prostředí. Dispergovaná fáze může

být ve formě částic, krátkých vláken a whiskerů nebo dlouhých vláken a tkanin podle toho, jakých vlastností chceme u kompozitních materiálů docílit. Vlastnosti kompozitu výrazně ovlivňuje fyzikální a chemická podstata rozhraní mezi matricí a dispergovanou fází.³¹ Pro kompozitní materiály je charakteristická výroba, která je prováděna mechanickým mísením jednotlivých složek, což je odlišuje od slitin.³²

Použití kompozitních materiálů v moderní technice má za cíl navrhovat zejména konstrukce velmi lehké, ale s vysokými hodnotami mechanických vlastností, které jsou stejně dobré jako například u slitin hliníku, titanu nebo dokonce lepší.³¹

2.7.1 Historie kompozitu

Mezi první historicky zmíněné příklady kompozitu se nachází v bibli. Jednalo se o kompozitní bloky, které se skládaly ze sušené hlíny a slámy, o dodávky slámy do těchto bloků se přeli židé s faraonem, což zapříčinilo odchod židů z Egypta.

Další známý příklad již modernějšího kompozitního materiálu, který silně zasáhl do křižáckých válek, je damascenská ocel. Jedná se o kompozit složený ze střídavě opakujících se plátků středně uhlíkové (pod 0,5 % uhlíku) a vysokouhlíkové oceli (okolo 2 % uhlíku), díky čemuž tento kompozit získal optimální kombinaci tvrdosti a houževnatosti.

2.7.2 Rozdělení kompozitních materiálů

2.7.2.1 Podle disperzní fáze

I když je nejběžnější pevná disperzní fáze, není to pravidlo. Proto je možné kompozity rozdělit na tři základní typy:

1. Kompozit prvního typu: Má jednu nebo více disperzní z pevné fáze. Tento typ kompozitu je v technice nejčastěji využíván.
2. Kompozit druhého typu: Tento typ kompozitu má kapalnou disperzi. Kompozity tohoto typu dnes nejsou příliš časté, patří sem některé pórovité struktury s póry vyplněnými například mazacím olejem. Z přírodních kompozitů sem můžeme zařadit čerstvé dřevo.
3. Kompozit třetího typu: Kompozit tohoto typu obsahuje plynnou disperzi. Patří sem všechny pěnové materiály, z nichž jsou dnes velmi populární především různé kovové pěny.

2.7.2.2 Podle typu matrice

Jako základní rozdělení kompozitních materiálů se nejčastěji používá rozdělení podle typu matric.

1. Kompozitní materiály s plastovou maticí (Plastic Matrix Composites – PMC)
2. Kompozitní materiály s kovovou maticí (Metal Matrix Composites – MMC)
3. Kompozitní materiály s keramickou maticí (Ceramic Matrix Composites – CMC)

Některé kompozitní materiály do těchto rozdělení zcela nezapadají jako je třeba kompozit se skleněnou maticí, ale kvůli podobným vlastnostem se zpravidla přiřazuje ke kompozitům s keramickou maticí.

2.7.2.3 Podle tvaru pevných částic

Tvar jednotlivých částí disperze se hodně podílí na anizotropii vlastností i na způsobu interakce mezi maticí a disperzí. Podle tvaru disperze lze kompozity rozdělit na:

1. Částicové, disperze je ve tvaru částic.
2. Vláknové, disperze je ve tvaru vláken (převládá podélný rozměr, vlákna nemají ohybnou tuhost).
3. Deskové, matrice i disperze jsou složeny ze vzájemně se střídajících desek, není dobře rozlišitelné, co je matrice a co disperze.³²

3 Experimentální část

3.1 Příprava perovskitového pigment

3.1.1 Navážky surovin pro přípravu perovskitů

V tabulce 1 jsou uvedeny navážky výchozích surovin a jejich výrobci.

Tabulka 1: Navážky a výrobci výchozích surovin.

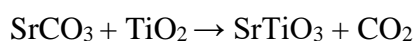
Látka	m_{SrCO_3} [g]	Výrobce	m_{TiO_2} [g]	Výrobce	Typ
SrTiO_3 (anatas)	80,45	Sigma-Aldrich Chemistry	43,52	Precheza a.s.	Anatas
SrTiO_3 (rutil)	80,45	Sigma-Aldrich Chemistry	43,52	Precheza a.s.	Rutil

Pigmenty byly naváženy na analytických vahách s přesností 0,01 g. Výchozí látky byly kvantitativně převedeny do třecí misky s tloučkem, kde byly homogenizovány po dobu 30 minut.

3.1.2 Kalcinace

Pigmenty byly připraveny kalcinací (reakce za zvýšené teploty), podle rovnice 1:

Rovnice 1:



Po homogenizaci byly směsi s pigmenty převedeny do žíhacích kelímků a podrobeny první kalcinaci v peci při teplotě 1000 °C po dobu 2 hodin. Po vypálení byly znovu intenzivně promíchány a podrobeny druhé kalcinaci při teplotě 1180 °C.

3.1.3 Úprava velikosti primárních částic

Velikost primárních částic obou perovskitů byla po kalcinaci upravena mokrým mletím. Pigment byl převeden do zirkonové misky, dále byly přidány zirkonové kuličky různých velikosti a celá směs byla zalita etanolem tak, aby vytvořila kašovitou hmotu. Mlecí nádoba s pigmentem byla upevněna v planetárním mlýně a mleta po dobu 4 hodin při rychlosti 400 otáček/minutu. Po dvou hodinách byla směs na 30 minut ponechána v klidu a na další dvě hodiny byl změněn směr otáčení na druhou stranu. Po mletí byly zirkonové kuličky odstraněny přelitím směsi přes sítko. Každá suspenze byla zfiltrována přes Büchnerovu nálevku a promyta 2 litry destilované vody o teplotě přibližně 60 °C tak, aby během filtrace

nedocházelo k vysušení a případnému popraskání pigmentu. Na závěr filtrace byl pigment promyt 50 ml acetonu. Po ukončení filtrace byl pigment převeden na hodinové sklíčko a ponechán volnému sušení na vzduchu po dobu 24 hodin a následně dosušen v sušárně při teplotě 110 °C. Dokonale prosušený pigment byl převeden do uzavíratelné skleněné, označené nádoby a uchován pro další potřeby.

3.2 Použité výchozí látky

TiO₂ (Oxid titaničitý AV-01 SF)

Výrobce: Precheza a.s., Přerov, Czech Republic

Typ: Anatasový

TiO₂ (Oxid titaničitý R02)

Výrobce: Precheza a.s., Přerov, Czech Republic

Typ: Rutilový

SrCO₃ (Uhličitan strontnatý)

Výrobce: Sigma-Aldrich Chemistry

3.3 Použité přístroje a laboratorní vybavení

Laboratorní váhy KERN&Sohn GmbH, Laboratorní sušárna typ KBC 6 – 100/250, Micromeritics AutoPycnometr 1320, Laboratorní elektrická pec Clasic, Planetový mlýn Pulverisette 6 Fritsch GmbH, Membránová vývěva Merc Říčany, Ostatní běžné vybavení laboratoře.

3.4 Specifikace připravených pigmentů na základě fyzikálně chemických veličin

3.4.1 Stanovení hustoty pigmentu

Ke stanovení byl použit Micromeritics Autopycnometer 1320. Jedná se o plynový pyknometr měřící objem vzorku na základě objemu plynu helia vytěsněného měřeným vzorkem. Na základě tohoto měření byla zjištěna měrná hmotnost vzorku za pomoci zadané hodnoty hmotnosti naváženého vzorku na analytických vahách. Měření bylo provedeno 10 krát a ze změřených hodnot byl vypočten aritmetický průměr.

3.4.2 Stanovení olejového čísla

Na analytických vahách s přesností 0,0001g byly naváženy dané pigmenty v rozmezí 1 až 2 gramů. Navážený pigment byl kvantitativně převeden do třecí misky, ke kterému byl po

kapkách přikapáván lněný olej z byrety. Směs pigmentu a lněného oleje byla třena tloučkem dokud se veškerý pigment nenabalil na tlouček a miska zůstala čistá. Konečná spotřeba lněného oleje byla odečtena na stupnici byrety. Ze třech měření bylo vypočítáno olejové číslo pomocí vzorce 1. a následně vypočítám aritmetický průměr.

Vzorec 1:

$$o. \check{c}. = \frac{100 \cdot \text{spotřeba oleje [ml]} \cdot 0,93}{\text{navážka [g]}}$$

kde: o. č. - olejové číslo [g/100 g pigmentu]

0,93 - hustota lněného oleje [g/cm³]

3.4.3 Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP)

Kritická objemová koncentrace pigmentů byla vypočtena z hustoty stanovené autopyknometrem a ze spotřeby lněného oleje stanovovaného pigmentu pomocí vzorce 2. KOKP je důležitou a zároveň limitující konstantou pro některé druhy pigmentů při jejich aplikaci do nátěrových systémů.

Vzorec 2:

$$KOKP = \frac{\frac{10000}{\rho}}{\left(\frac{100}{\rho} + \frac{o. \check{c}.}{0,93}\right)}$$

kde: KOKP - kritická objemová koncentrace pigmentů

o. č. – olejové číslo [g/100g pigmentu]

ρ - hustota pigmentu [g/cm³]

0,93 - hustota lněného oleje [g/cm³]

3.4.4 Stanovení složení pigmentu pomocí metody XRF

XRF (X-ray fluorescence) je nedestruktivní analytická technika pro určování základního složení materiálu. XRF analyzátory určují složení vzorku měřením fluorescenčního rentgenového záření vyzařovaného ze vzorku. Každý ozářený prvek vyzařuje jiným specifickým fluorescenčním rentgenovým zářením, což je důvod, proč je XRF vynikající metoda pro kvantitativní a kvalitativní analýzu materiálového složení.

Vzorek se ozařuje vysokou energií rentgenového záření. Když na atom ve vzorku dopadá dostatečně velké rentgenové záření, dojde k uvolnění elektronu ve vnitřní orbitální vrstvě. Když elektron klesne zpět do nižšího energetického stavu, dojde k uvolnění fluorescenčního rentgenového záření. Energie tohoto rentgenového záření je rovna rozdílu specifické energie mezi dvěma kvantovými stavy elektronu. Měření této energie je základem XRF analýzy.³³

3.4.5 Stanovení struktury pigmentu pomocí metody XRD

X-ray difrakce (XRD) je výkonná nedestruktivní metoda pro charakterizaci krystalických materiálů. Poskytuje informace o krystalové struktuře, textuře krystalů, a dalších strukturních parametrech, jako je průměrná velikost zrna, krystalinita, deformace a krystalové vady. Rentgenové difrakční píky jsou produkovány konstruktivní interferencí monochromatického paprsku rentgenového záření ohnutého v určitém úhlu od každé sady roviny mřížky ve vzorku. Těmito píky se určí rozdělení atomů v mřížce. V důsledku toho je rentgenový difrakční obrazec pravidelných atomových uspořádání v daném materiálu. Vícenásobné difrakční systémy jsou vybaveny optickými moduly, které mohou být vyměňovány v závislosti na požadavku analýzy. Různé kombinace optických modulů umožňují analýzu prášků, nátěrů, tenkých vrstev atd.³⁴

4 Vyhodnocení výsledků

V tabulkách 2-3 jsou uvedeny vypočítané hodnoty jednotlivých olejových čísel a kritické objemové koncentrace výchozích látek. Na obrázcích 6-13 jsou graficky vyhodnoceny připravené pigmenty.

4.1 Výsledky olejového čísla

V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty vypočtených olejových čísel výchozích surovin z navážky a spotřeby lněného oleje pomocí vzorce 1.

Tabulka 2: Výsledky olejových čísel výchozích surovin

Látka	m [g]	V _{lněný olej} [ml]	o. č. [g/100 g pigmentu]	Průměr o. č.
SrCO ₃	1,2848	0,40	28,9539	28,92
	1,4298	0,48	31,2212	
	1,2244	0,35	26,5845	
TiO ₂ (anatas)	1,4670	0,40	25,3579	25,5932
	1,3821	0,37	24,8969	
	1,5427	0,44	26,5249	
TiO ₂ (rutil)	1,4243	0,40	26,1181	26,333
	1,3660	0,39	26,552	
	1,3423	0,38	26,3279	
SrTiO ₃ (anatas)	1,4304	0,37	24,0562	23,3721
	1,3759	0,33	22,3054	
	1,4877	0,38	23,7547	
SrTiO ₃ (rutil)	1,4611	0,31	19,7317	20,9827
	1,4490	0,33	21,1801	
	1,4771	0,35	22,0364	

4.2 Výsledky kritické objemové koncentrace

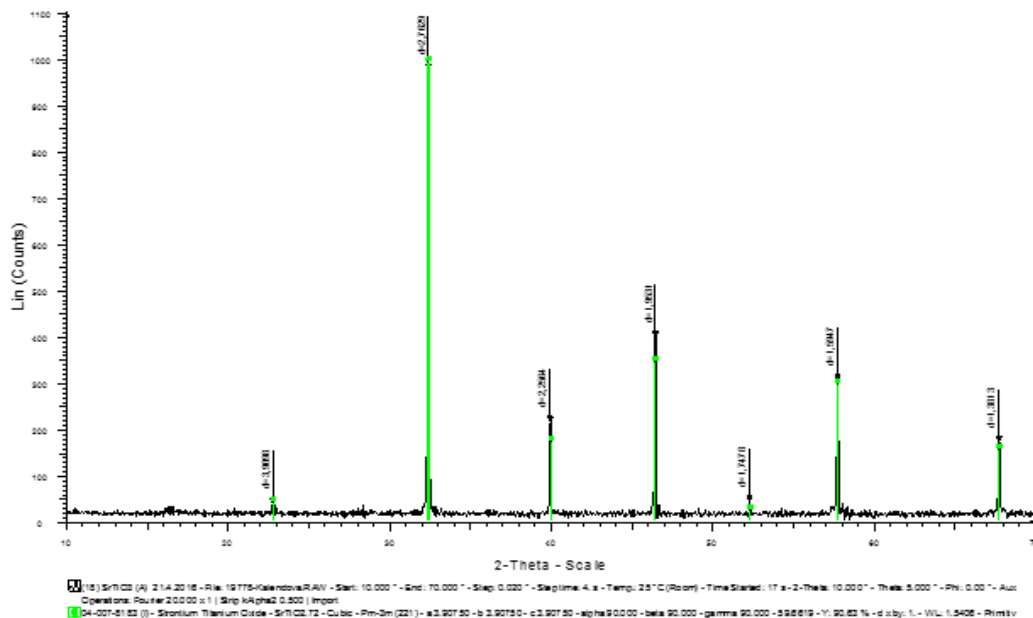
V tabulce 3 jsou uvedeny hodnoty KOKP TiO₂ (anatas, rutil) a SrTiO₃ (anatas, rutil) vypočtené pomocí vzorce 2.

Tabulka 3: Výsledky KOKP TiO₂ (anatas, rutil) a SrTiO₃ (anatas, rutil).

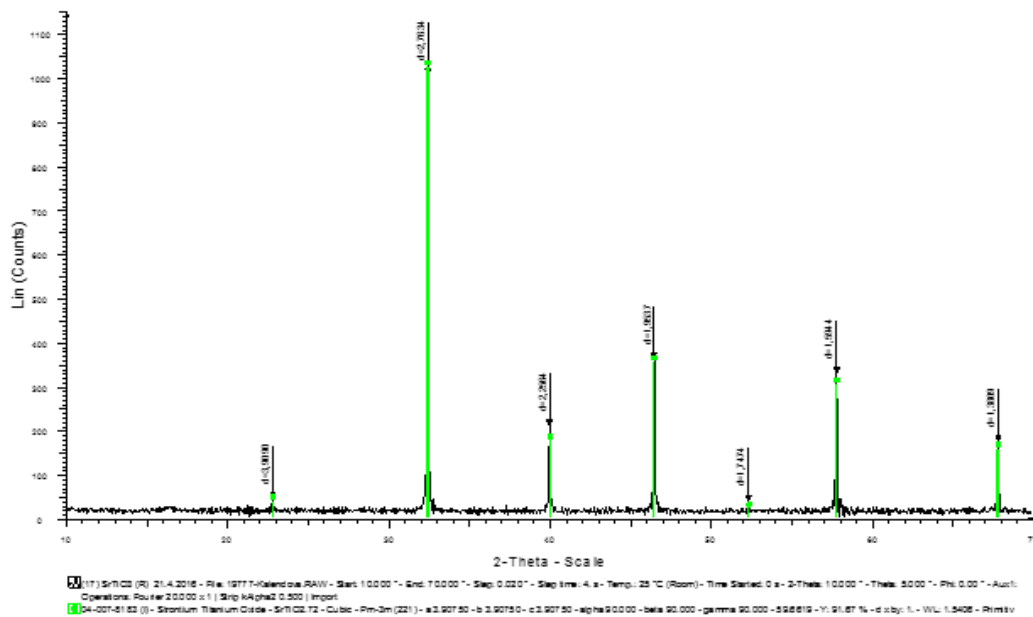
Látka	o. č. [g/100 g pigmentu]	ρ [g/cm ³]	KOKP
TiO ₂ (anatas)	25,5932	6,5021	35,85
TiO ₂ (rutil)	26,3330	3,8204	48,04
SrTiO ₃ (anatas)	23,3721	5,1172	43,74
SrTiO ₃ (rutil)	20,9827	5,0583	46,70

4.3 Výsledky rentgenové difrakční analýzy

Na obrázcích 6 a 7 jsou vyhodnocené difraktogramy připravených pigmentů SrTiO₃ (anatas, rutil).



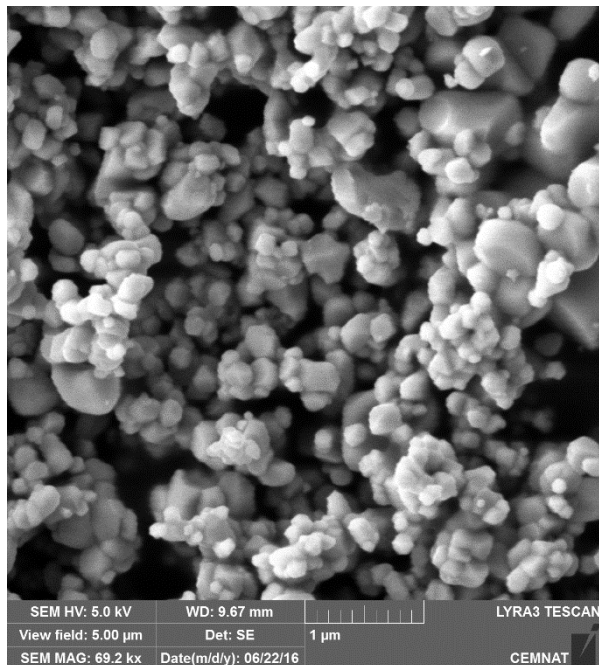
Obr. 6: Difraktogram vzorku SrTiO₃ (anatas)



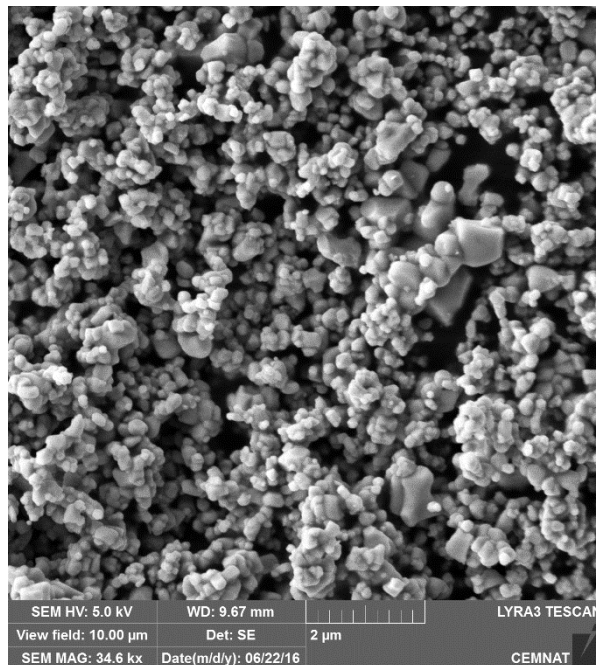
Obr. 7: Difraktogram vzorku SrTiO₃ (rutil)

4.4 Výsledky SEM analýzy

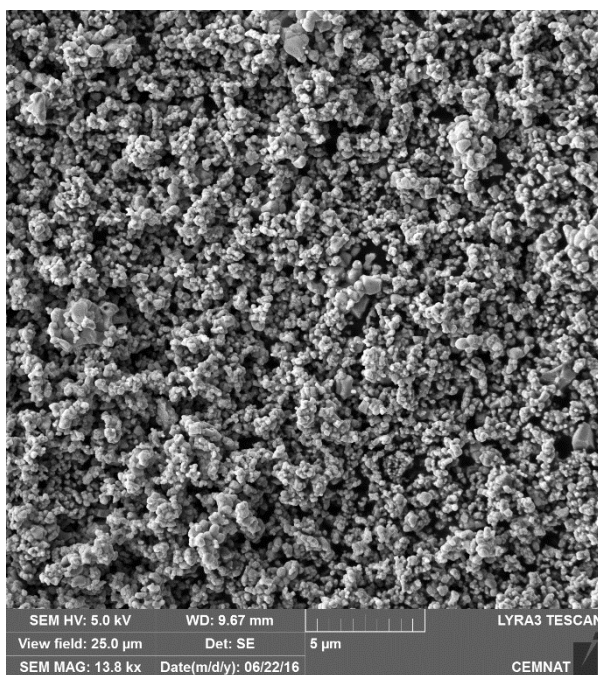
Na obrázcích 8-13 jsou výsledky SEM analýzy připravených pigmentů SrTiO₃ (anatas, rutil) v zorném poli 5,10 a 25 μm.



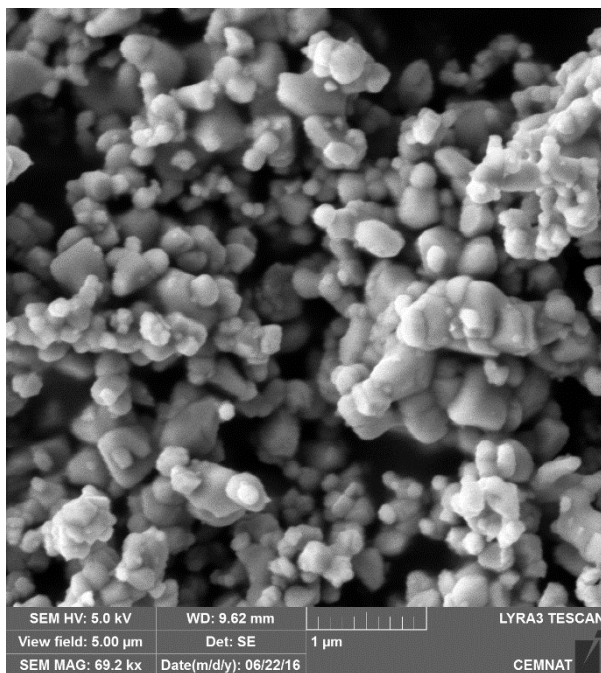
Obr. 8: SrTiO₃ (anatas), zorné pole 5,00 μm



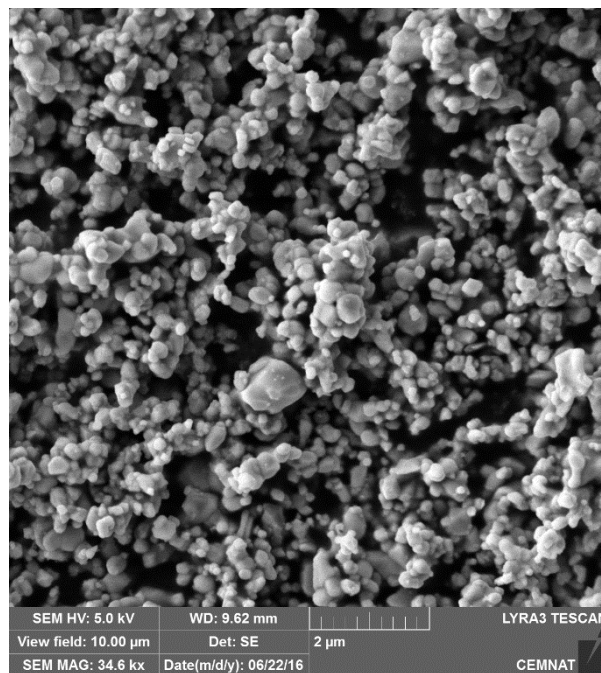
Obr. 9: SrTiO₃ (anatas), zorné pole 10,00 μm



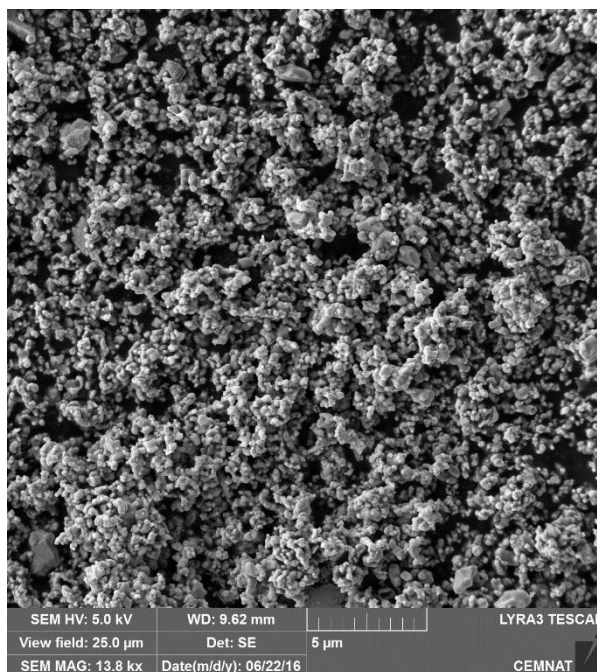
Obr. 10: SrTiO₃ (anatas), zorné pole 25,00 μm



Obr. 11: SrTiO₃ (rutil), zorné pole 5,00 μm



Obr. 12: SrTiO₃ (rutil), zorné pole 10,00 μm



Obr. 13: SrTiO₃ (rutil), zorné pole 25,00 μm

4.5 Diskuze

U výchozích surovin a připravených pigmentů bylo pomocí lněného oleje stanoveno olejové číslo, které činilo: $\text{SrCO}_3 = 28,92$ g/100g pigmentu; TiO_2 (anatas) = 25,5932 g/100g pigmentu; TiO_2 (rutil) = 26,333 g/100g pigmentu; SrTiO_3 (anatas) = 23,3721 g/100g pigmentu; SrTiO_3 (rutil) = 20,9827 g/100g. Z těchto stanovených olejových čísel bylo pomocí hustot naměřených autopyknetrem vypočtena kritická objemová koncentrace připravených pigmentů a výchozích titanových bělob: TiO_2 (anatas) KOKP = 35,85; TiO_2 (rutil) KOKP = 48,04; SrTiO_3 (anatas) KOKP = 43,74; SrTiO_3 (rutil) KOKP = 46,70. Vypočtené hodnoty kritické objemové koncentrace nám ukazují, že u anatasové formy jsou nižší než u rutilové, z čehož lze usoudit, že rutilová forma potřebuje vyšší plnění než anatasová a tím je dána i vyšší spotřeba výchozích surovin u rutilové formy. Na druhou stranu má vyšší odolnost v korozivním prostředí, avšak rozdíl anatasové a rutilové je v tomto ohledu téměř nepatrný. Dále byly připravené pigmenty SrTiO_3 podrobeny rentgenové fluorescenční a difrakční analýze, ze kterých oba pigmenty, jak rutilové tak anatasové formy vyšly prakticky stejně, s rozdílem na ekonomickou stránku.

5 Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá především pigmenty perovkitového typu. V teoretické části byli popsány vlastnosti a použití pigmentů jak toxických s obsahem chromu a olova tak i netoxických bez obsahu těchto těžkých kovů, na které jsou stále větší nároky kvůli rostoucímu zájmu ekologické stránky. Dále byli popsány piezoelektrické, pyroelektrické a feroelektrické vlastnosti perovskitů a vlastnosti a rozdělení kompozitních a polymerních materiálů, které se v nátěrových hmotách používají.

Byly připraveny dva pigmenty SrTiO_3 s rozdílnými vstupními surovinami, u jednoho byla použita titanová běloba v podobě anatasové struktury a u druhé v podobě rutilové. U obou pigmentů a výchozích látek bylo změřeno olejové číslo a vypočtena kritická objemová koncentrace. Připravené pigmenty byli dále charakterizovány pomocí rentgenové fluorescenční a difrakční analýzy, ze kterých je patrný prakticky stejný výsledek připravených pigmentů, ačkoliv byli použity odlišné struktury titanové běloby. Díky stejným výsledkům rentgenových analýz obou pigmentů, vychází jako lepší vstupní surovina titanová běloba v podobě anatasu a to z důvodu ekonomického, jelikož jeho výroba je levnější než u typu rutilového.

6 Použitá literatura

1. HANS G. Pigments, Inorganic, 1. General. I: ELVERS, Barbara, ed. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th completely rev. Ed. Krefeld: Wiley-WCH, 2011. s. 225, 231. Vol. 27. ISBN 978-3-527-32943-4.
2. ŠULCOVÁ, Petra, DOHNALOVÁ, Žaneta. *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. 1. vydání. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. 117 s. ISBN 978-80-7395-947-0.
3. Morcillo, M. Anticorrosive behavior of alkyd paints fomulated with ion-exchange pigments. *Progress in Organic Coatings*. 2008, 61 (2-4), 283-290.
4. KUKAČKOVÁ, Helena, KALEDOVÁ, Andrea. Non-toxic Anticorrosive Pigments Intended for Applications in High-solids and Waterborne Paints. *Physics Procedia*. 2013, 44, 238-246.
5. M. Kantorová, D. Veselý. Mixed Metal Oxides with the Structure of Perovskute for Anticorrosion Organic Coatings. *Physics Procedia*. 2013, 44, 213-223.
6. JAŠKOVÁ, Veronika. Anticorrosive coatings containing modified phosphates. *Progress in Organic Coatings*. 2012, 75 (4), 328–334.
7. KALEDOVÁ, Andrea, VESELÝ, David. Anticorrosion efficiency of Zn_xMgyAl_{204} core-shell spinels in organic coating. *Progress in Organic Coatings*. 2008, 62 (1), 5-20.
8. CHANDIMI, Sam. Novel nontoxic nanopigments based on zirkonia and rare earth mixed oxides. *Crystal Research and Technology*. 2010, 45 (11), 1199-1203. ISSN 0232-1300.
9. KALEDOVÁ, A., VESELÝ, D. Synthesis and properties of morphologically different particles with the structure of zincite and paricalse in organic coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2009, 56 (2), 84-94.
10. FRÖSCHL, T., HÖRMANN, U. High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis. *Chemical Society Reviews*. 2012, 41 (15), 5313-5360.

11. ZHU, Haiyang, DONG, Lin. Effect of titania structure on the properties of its supported copper oxide catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011, 357 (2), 497-503.
12. https://www.researchgate.net/figure/228373338_fig3_Figure-4-Fragments-from-the-a-anatase-b-brookite-and-c-rutile-polymorphs-of-bulk (18. 11. 2016)
13. ABD EL-GHAFFAR, M., A. Preparation and characterisation of high performance yellow anticorrosive phosphomolybdate pigments. *Pigment & Resin Technology*. 2006, 35 (1), 22-29.
14. GRANIZO, N. Ion-exchange pigments in primer paints for anticorrosive protection of steel in atmospheric service: Anion-exchange pigments. *Progress in Organic Coatings*. 2013, 76 (2-3), 411-424.
15. DUMAT, Camille, PINELLI, Eric. Assessing the effect of metal speciation on lead toxicity to *Vicia faba* pigment contents. *Journal of Geochemical Exploration*. 2014, 144 (B), 290-297.
16. KAR, Prasenjit. Hole-Transporting Materials for Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Energy technology (Weinheim, Germany)*. 2016, 4 (8), 891-938.
17. ORLOVSKAYA, Nina. Structural Characterization Combined with the First Principles Simulations of Barium/Strontium Cobaltite/Ferrite as Promising Material for Solid Oxide Fuel Cells Cathodes and High-Temperature Oxygen Permeation Membranes. *ACS Applied Materials & Interface*. 2009, 1 (7), 1512-1519. ISSN 1944-8244.
18. LICHTENBERG, Frank. Synthesis of perovskite-related layered $A_nB_nO_{3n+2} = ABOX$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties. *Progress in Solid State Chemistry*. 2001, 29 (1-2), 1-70.
19. DEMIRÖRS, Ahmet Faik, IMHOF, Arnout. BaTiO₃, SrTiO₃, CaTiO₃, and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Particles: A General Approach for Monodisperse Colloidal Perovskites. *American Chemical Society*. 2009, 21 (13), 3002-3007.
20. BÄURER, Michael. Influence of Sr/Ti Stoichiometry on the Densification Behavior of Strontium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009, 92 (3), 601-606.

21. KONG, L., B. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Progress in Materials Science*. 2008, 53 (2), 207-322.
22. BOUDALI, Abdel. First-principles study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of SrTiO₃ perovskite cubic. *Physics Letters A*. 2009, 373 (8-9), 879–884.
23. THOUNTOM, Sarawut. The Effects of Sintering Temperature on the Physical and Electrical Properties of SrTiO₃ Ceramics Prepared Via Sol-Gel Combustion Method. *Ferroelectrics*. 2016, 491 (1), 79-86.
24. http://photonscience.desy.de/research/research_highlights/archive/perovskite_like_crystal_in_an_electric_field/index_eng.html (7. 3. 2017)
25. STEIGERWALD, L. Michael. Crystal Structure and the Paraelectric-to-Ferroelectric Phase Transition of Nanoscale BaTiO₃. *Journal of the American Society*. 2008, 130 (22), 6955-63.
26. DUAN, Yingwen. Synthesis and characterization of CaTiO₃ particles with controlled shape and size. *New Journal of Chemistry*. 2013, 37, 986-991.
27. GRALIK, Guilherme. Processing and characterization of CaTiO₃ perovskite ceramics. *Processing and Application of Ceramics*. 2014, 8 (2), 53-57.
28. <https://staff.aist.go.jp/nomura-k/common/STRUCIMAGES/Perovskite.gif> (3. 4. 2017)
29. LIN, Shan-Yang. An Overview of Advanced Hyphenated Techniques for Simultaneous Analysis and Characterization of Polymeric Materials. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science*. 2016, 41 (6). 482-530. ISSN: 1040-8436.

30. PREDEEP, P., Styrene butadiene co-polymer based conducting polymer composite as an effective corrosion protective coating. *Progress in Organic Coatings*. 2012, 74 (1), 14-18.
31. JANOVEC, Jiří, CEJP, Jiří, STEIDL, Josef. *Perspektivní Materiály*. 2. vydání. Praha: ČVUT, 2001. 135 s. ISBN 80-01-02341-9.
32. DAĐOUREK, Karel. *Kompozitní materiály – druhy a jejich užití*. 1. vydání. Liberec: Technická univerzita, 2007. 113 s. ISBN 978-80-7372-279-1.
33. <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-analysis-information/xrf-technology.html> (28. 2. 2017)
34. <http://www.eag.com/x-ray-diffraction-xrd/> (28. 2. 2017)

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Perovskity, jejich vlastnosti a využití v kompozitních a polymerních materiálech
Autor práce	Jan Rajs
Obor	Farmakochemie a medicínální materiály
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.
Anotace	<p>Bakalářská práce se zabývá studiem anorganických pigmentů, se zaměřením na směsné oxidy s perovskitovou strukturou. V teoretické části práce je nastíněno také základní rozdělení antikoročních pigmentů a jednotlivé druhy netoxických pigmentů. Další část práce pojednává o pigmentech na bázi směsných oxidů, hlavní důraz je kladen zejména na perovskitové sloučeniny a jejich použití.</p> <p>V experimentální části práce byly připraveny dva pigmenty se strukturou perovskitu – oxidu strontnato-titaničitého. Připravené pigmenty se lišily typem výchozích látek. U vzorků pigmentů byly zkoumány fyzikálně chemické vlastnosti, především hustota, spotřeba oleje a kritická objemová koncentrace pigmentu. Struktura pigmentů byla zkoumána pomocí rentgenové difrakční a skenovací mikroskopické analýzy.</p>
Klíčová slova	<ul style="list-style-type: none">- Pigment- Perovskit- Směsný oxid