

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko - technologická

Aplikační možnosti perovskitových sloučenin typu SrSnO_3

Bc. Martina Šnajdarová

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martina Šnajdarová**
Osobní číslo: **C16513**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Anorganická technologie**
Název tématu: **Aplikační možnosti perovskitových sloučenin typu SrSnO₃**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

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

Ověřte možnost přípravy perovskitových sloučenin odvozených od struktury SrSnO₃ reakcemi v pevné fázi a zhodnoťte jejich aplikační možnosti. Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly:

1. Vypracujte literární rešerši prací zaměřených na syntézu, vlastnosti a praktické využití perovskitových sloučenin zejména jako anorganické pigmenty nebo katalyzátory.
2. Na základě získaných poznatků navrhnete a rozpracujete podmínky syntézy sloučenin typu SrSn_{1-x}M_xO₃ (kde M = Fe, Mn, V, Ga) a Sr_{1-x}Eu_xSnO₃ reakcemi v pevné fázi, které by mohly vést k tvorbě požadovaných systémů při teplotách do 1300 °C.
3. Objektivně zhodnoťte kvalitu připravených sloučenin a ověřte jejich aplikační vlastnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů či jako katalyzátorů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.

Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce: **19. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 19. února 2018

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 11. 5. 2018

Martina Šnajdarová

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí práce Ing. Žanetě Dohnalové, Ph.D., za odborné vedení, cenné připomínky a ochotu v průběhu tvorby celé práce. Ráda bych poděkovala i Ing. Stanislavu Šlangovi za provedení měření na elektronovém mikroskopu na pracovišti „Centrum materiálů a nanotechnologií“, jmenovitě projektům ED4.10011.0251 a LM2015082, ze kterých bylo měření financováno.

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



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



ANOTACE

Předkládaná diplomová práce se zabývá syntézou a hodnocením fyzikálních a chemických vlastností perovskitových pigmentů typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$, kde A představuje dopující prvky Fe, Mn, V, Ga a pigmentů typu $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$, kde A představuje dopující prvek Eu. Pigmenty byly připraveny několika syntézními způsoby a následným výpalem za vysokých teplot. Hlavní pozornost byla věnována hodnocení barevných vlastností připravených sloučenin, velikosti částic, termické stability, dále byl zjišťován specifický povrch a pozorována byla i morfologie částic připravených pigmentů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Perovskitové sloučeniny, keramické pigmenty, katalyzátory

TITLE

Application options of perovskite compounds based on SrSnO_3

ANNOTATION

This thesis deals with the synthesis and evaluation of physical and chemical properties of perovskite pigments type $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$, where A represents doping elements of Fe, Mn, V, Ga, and pigments type $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$, where A represents doping element Eu. These compounds were prepared by several synthesis methods and subsequent calcination at high temperatures. The main attention was focused to observing the color properties of the prepared compounds, the particle size, the temperature stability, and there were analyzed a specific surface area and the particle morphology of the prepared pigments.

KEYWORDS

Perovskite compounds, ceramic pigments, catalysts

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

a^*	barevná souřadnice (zelená – červená)
b^*	barevná souřadnice (žlutá – modrá)
L^*	souřadnice jasů
S	sytost barvy
D65	normalizované denní bílé světlo
H°	míra barevného tónu v cylindrické soustavě
ΔE_{CIE}^*	míra barevné difference mezi vzorkem a standardem
CIE	mezinárodní komise pro osvětlení
x, y, z	trichromatické souřadnice
X, Y, Z	trichromatické složky
d_{10}	dolní decil velikosti částic
d_{50}	medián
d_{90}	horní decil velikosti částic
span	parametr poskytující informace o míře monodisperzity vzorku
S	specifický povrch
n_a	naadsorbované množství plynu
n_m	množství naadsorbovaného plynu v monovrstvě
C	BET konstanta
p	tlak adsorbovaného plynu
p_0	rovnovážný tlak nasycených par
N_a	Avogadrova konstanta
H	celková dávka ozáření
a, b, c	mřížkové parametry
Θ	Braggův difrakční úhel
RIR	faktor vyjadřující vzájemný poměr jednotlivých fází ve vzorku
λ	vlnová délka záření
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
YAG	yttrito – hlinitý granát
YAM	monoklinický hlinitan yttritý
PEG	polyethylenglykol

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obrázek 1: Struktura minerálu perovskitu CaTiO_3	15
Obrázek 2: Klasifikace perovskitových sloučenin (oktaedrální vs toleranční faktor)	17
Obrázek 3: Změna energie reakčního systému při reakci $\text{A+B} \rightarrow \text{A-B}$ nekatalyzované a katalyzované.....	24
Obrázek 4: Typy adsorpčních izoterem	28
Obrázek 5: Hunterův diagram	32
Obrázek 6: Příprava vzorků na fázovou analýzu.....	37
Obrázek 7: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny SrSnO_3 (teplota výpalu $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$)	44
Obrázek 8: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny SrSnO_3 (teplota výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$)	44
Obrázek 9: Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	45
Obrázek 10: Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	46
Obrázek 11: Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	47
Obrázek 12: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	47
Obrázek 13: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	48
Obrázek 14: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	50
Obrázek 15: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	50
Obrázek 16: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$ připravené uhličitanovou metodou	52
Obrázek 17: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnMn}_{0,05}\text{O}_3$ připravené uhličitanovou metodou	53
Obrázek 18: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnV}_{0,05}\text{O}_3$ připravené uhličitanovou metodou	53
Obrázek 19: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnGa}_{0,05}\text{O}_3$ připravené uhličitanovou metodou	54
Obrázek 20: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ připravené uhličitanovou metodou	55
Obrázek 21: Snímek ze SEM vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ připraveného šťavelanovou metodou č.3 po výpalu na $1300\text{ }^\circ\text{C}$	64
Obrázek 22: Snímek ze SEM vzorku $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ připraveného šťavelanovou metodou č.3 po výpalu na $1300\text{ }^\circ\text{C}$	65

Obrázek 23: Snímek ze SEM vzorků připravených šťavelanovou metodou č. 3 po výpalu na 1300 °C.....	66
Obrázek 24: Snímek ze SEM vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ připraveného uhličitanovou metodou po výpalu na 1300 °C.....	67
Obrázek 25: Snímek ze SEM vzorku $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ připraveného uhličitanovou metodou po výpalu na 1300 °C.....	68
Obrázek 26: Snímek ze SEM vzorků připravených uhličitanovou metodou po výpalu na 1300 °C.....	69
Obrázek 27: Snímky ze SEM vzorků $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ po výpalu na 1000 °C připravené šťavelanovou metodou č.3(vlevo) a uhličitanovou metodou (vpravo)	69
Obrázek 28: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ kde $x = 0,05$ připravených šťavelanovou metodou č. 3	74
Obrázek 29: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ kde $x = 0,1$ připravených šťavelanovou metodou č. 3	77
Obrázek 30: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ kde $x = 0,2$ připravených šťavelanovou metodou č. 3	80
Obrázek 31: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ kde $x = 0,05$ připravených uhličitanovou metodou.....	83
Obrázek 32: Vliv koncentrace vnášeného dopantu na výsledné vybarvení sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ připravených šťavelanovou metodou č. 3 po výpalu na 1300 °C aplikovaných do organického pojivového systému	86
Obrázek 33: Závislost změny celkové barevné difference na dávce ozáření vzorků $\text{SrSn}_{0,95}\text{A}_{0,05}\text{O}_3$ připravených šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou po teplotě výpalu na 1300 °C.....	93
Tabulka 1: Fázové složení vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3/(\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3)$, kde $x = 0,1$ a $0,2$ po teplotě výpalu 1200 °C a 1300 °C.....	49
Tabulka 2: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1000 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ (šťavelanová metoda).....	56
Tabulka 3: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1200 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ (šťavelanová metoda).....	56
Tabulka 4: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1300 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ (šťavelanová metoda).....	57
Tabulka 5: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1000 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,1$ (šťavelanová metoda).....	58
Tabulka 6: Distribuce velikosti částic pigmentů vypálených na 1200 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,1$ (šťavelanová metoda).....	58

Tabulka 7: Distribuce velikosti částic pigmentů vypálených na 1300 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,1$ (šťavelanová metoda).....	59
Tabulka 8: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1000 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,2$ (šťavelanová metoda).....	60
Tabulka 9: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1200 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,2$ (šťavelanová metoda).....	60
Tabulka 10: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1300 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,2$ (šťavelanová metoda).....	61
Tabulka 11: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1000 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ (uhličitanová metoda).....	62
Tabulka 12: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1200 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ (uhličitanová metoda).....	62
Tabulka 13: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1300 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ (uhličitanová metoda).....	63
Tabulka 14: Specifický povrch vzorků připravených šťavelanovou metodou č. 3 po výpalu na 1000 °C.....	70
Tabulka 15: Specifický povrch vzorků připravených šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou po výpalu na 1300 °C.....	71
Tabulka 16: Barevné souřadnice sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$, kde $x = 0,05$ připravených šťavelanovou metodou č. 3 po jednotlivých teplotách výpalu.....	74
Tabulka 17: Barevné souřadnice sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ kde $x = 0,1$ připravených šťavelanovou metodou č. 3 po jednotlivých teplotách výpalu.....	77
Tabulka 18: Barevné souřadnice sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ kde $x = 0,2$ připravených šťavelanovou metodou č. 3 po jednotlivých teplotách výpalu.....	80
Tabulka 19: Barevné souřadnice sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ kde $x = 0,05$ připravených uhličitanovou metodou po jednotlivých teplotách výpalu.....	83
Tabulka 20: Vliv koncentrace vnášených dopantů na výsledné vybarvení vzorků aplikovaných do organického pojivového systému.....	86
Tabulka 21: Teploty smršťování vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$, kde $x = 0,05$, po teplotě výpalu na 1000 °C.....	88
Tabulka 22: Barevné vlastnosti sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ připravené šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou po expozici slunečnímu záření.....	90
Tabulka 23: Barevné vlastnosti sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ připravené šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou po expozici slunečnímu záření.....	91
Tabulka 24: Barevné vlastnosti sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ připravené šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou po expozici slunečnímu záření.....	92

OBSAH

1	Úvod.....	13
2	Teoretická část	14
2.1	Perovskit a jeho vlastnosti	14
2.1.1	Struktura perovskitů a jejich odvození	15
2.1.2	Perovskitové sloučeniny	17
2.2	Metody příprav perovskitových sloučenin	19
2.2.1	Reakce v pevné a kapalně fázi	19
2.2.2	Faktory ovlivňující průběh vysokoteplotních reakcí.....	21
2.3	Katalytické vlastnosti perovskitových sloučenin	22
2.3.1	Historie katalýzy	22
2.3.2	Obecný princip katalýzy.....	23
2.3.3	Perovskitové katalyzátory	24
2.4	Měření specifického povrchu práškových materiálů.....	26
2.4.1	Adsorpce	27
2.4.2	Metoda BET	28
2.5	Barevnost a její měření	30
2.5.1	Objektivní vyjadřování barevnosti	30
2.5.2	Měření barevnosti.....	32
3	Experimentální část.....	34
3.1	Použité chemikálie a zařízení	34
3.1.1	Použité chemikálie	34
3.1.2	Použitá zařízení	34
3.2	Syntéza pigmentů	35
3.2.1	Syntéza perovskitových pigmentů na bázi SrSnO ₃	35
3.2.2	Kalcinace reakční směsi	36
3.2.3	Zpracování kalcinátu	37
3.3	Měření rentgenové difrakční analýzy	37
3.4	Měření tepelné stability	38
3.5	Měření velikosti částic.....	38
3.6	Měření barevnosti	39
3.7	Aplikace pigmentů do organického pojivového systému.....	39
3.8	Simulace slunečního záření	40
3.9	Měření specifického povrchu	40
4	Výsledky a diskuze	41

4.1	Vliv syntézního způsobu na fázové složení vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$	42
4.1.1	Fázové složení vzorků připravených šřavelanovou metodou	42
4.1.2	Fázové složení vzorků připravených uhličitanovou metodou	51
4.2	Granulometrická analýza sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$	55
4.2.1	Vliv teploty výpalu a koncentrace vnášených dopantů na velikost částic sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ připravených šřavelanovou metodou č. 3	55
4.2.2	Vliv teploty výpalu a koncentrace vnášených dopantů na velikost částic sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ připravených uhličitanovou metodou	61
4.2.3	Morfologie částic sloučenin $\text{SrSn}_{0,95}\text{A}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,95}\text{SnA}_{0,05}\text{O}_3$ připravených šřavelanovou metodou č. 3	64
4.2.4	Morfologie částic sloučenin $\text{SrSn}_{0,95}\text{A}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,95}\text{SnA}_{0,05}\text{O}_3$ připravených uhličitanovou metodou.....	66
4.2.5	Specifický povrch sloučenin $\text{SrSn}_{0,95}\text{A}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,95}\text{SnA}_{0,05}\text{O}_3$	70
4.3	Hodnocení barevných vlastností připravených sloučenin	72
4.3.1	Barevné vlastnosti sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ připravených šřavelanovou metodou č. 3	72
4.3.2	Barevné vlastnosti sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ připravených uhličitanovou metodou.....	81
4.3.3	Barevné vlastnosti sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ aplikovaných do organického pojivového systému.....	84
4.4	Hodnocení termické a sluneční stability připravených sloučenin	88
4.4.1	Hodnocení termické stability	88
4.4.2	Hodnocení sluneční stability	89
5	ZÁVĚR	94
6	LITERATURA	97
7	PŘÍLOHA	101

1 ÚVOD

V posledních letech je ze strany legislativy ale i společnosti kladen velký důraz na environmentální aspekty chemických výrob a výjimkou není ani výroba anorganických pigmentů, přičemž je zkoumána především jejich ekologická a hygienická nezávadnost. Impuls pro celosvětový výzkum ekologicky bezproblémových pigmentů dala na počátku 90. let minulého století mimo jiné švýcarská společnost CIBA - Geigy, která rozdělila prvky vyskytující se běžně v anorganických pigmentech do několika hlavních skupin dle jejich vlivu na životní prostředí a zdraví člověka. Do skupiny pigmentů s nejvyšším stupněm omezení se například řadí sloučeniny s obsahem Cr^{6+} , Pb^{2+} , Pb^{4+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Se^{4+} , As^{3+} , As^{5+} . Do skupiny směřující k budoucímu omezení se řadí pigmenty obsahující ionty Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{4+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , V^{5+} . Uvedeny jsou i prvky takřka bezproblémové, mezi ně se řadí například ionty lanthanoidů, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ti^{4+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Nb^{5+} , Mo^{5+} , W^{6+} .¹ Evropská unie v současnosti upravuje pravidla pro výrobu, uvádění na trh nebo používání látek jako takových na základě nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. 1907/2006, známého pod označením REACH. Hlavním cílem tohoto nařízení je snaha uvést na trh pouze látky se známými vlastnostmi, tedy takovými, které jsou netoxické a ekologicky bezproblémové. Již delší dobu se výzkum katedry anorganické technologie Univerzity Pardubice zaměřuje právě na syntézu ekologicky nezávadných a zároveň termicky a chemicky stálých anorganických pigmentů, které by mohly nahradit doposud používané pigmenty s ne příliš atraktivními environmentálními dopady. V hlavním centru pozornosti stojí právě perovskitové, ale i pyrochlorové² či spinelové sloučeniny, které jsou dopovány prvky především ze skupiny lanthanoidů.

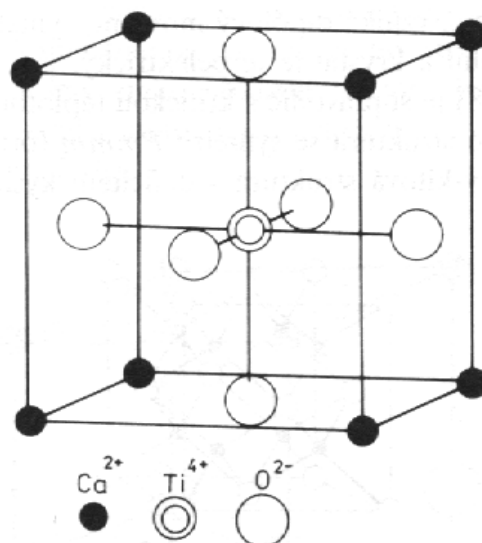
Cílem předkládané diplomové práce je příprava perovskitových sloučenin typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$, kde A představuje prvky Fe, Mn, V, Ga a sloučeniny $\text{Sr}_{1-x}\text{SnEu}_x\text{O}_3$ reakcemi v pevné fázi a jejich následné testování z pohledu možného aplikačního využití jako anorganické pigmenty či katalyzátory. Práce se primárně zaměřuje na hodnocení barevných vlastností, dále sleduje distribuci velikosti částic připravených vzorků, jejich fázové složení, termickou stabilitu a chemickou odolnost, neopomíjí však ani měrný povrch či světlostálost připravených pigmentů. Všechny měřené vlastnosti byly zkoumány s ohledem na způsob přípravy pigmentů, teplotu výpalu a koncentraci vnášených iontů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 PEROVSKIT A JEHO VLASTNOSTI

Minerál perovskit byl poprvé objeven roku 1839 v Uralském pohoří. Tehdejším objevitelem byl německý mineralog Gustav Rose (1798 - 1873), který minerál pojmenoval podle ruského diplomata, archeologa a mineraloga Lva Alexejeviče Perovského (1792–1856). Z chemického hlediska se jedná o oxid titaničito – vápenatý (CaTiO_3), který má za pokojové teploty kosočtverečnou krystalovou strukturu.

Molekulová hmotnost perovskitu činí $135,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, tvrdost se na Mohsově stupnici pohybuje v intervalu hodnot 5 - 5,5 a hustota v rozmezí $3,98 - 4,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Minerál se vyznačuje nerovným až lasturnatým lomem, kovovým až diamantovým leskem a je rozpustný v HF a H_2SO_4 . Barva minerálu je poměrně rozmanitá, pohybuje se ve žlutých, tmavě hnědých, černých až červenohnědých odstínech. Mezi významná světová naleziště perovskitu patří například okolí ruských měst Chelyabinsk a Zlatoust, dále okolí kanadského Montrealu a oblast německého Lacher See. Minerál se v malé míře vyskytuje i na našem území, a to především v blízkosti obce Loučná pod Klínovcem či v okolí Stráže pod Ralskem.³ V poslední době se tento minerál a od něj odvozené perovskitové sloučeniny dostávají do popředí díky svým atraktivním polovodičovým, ferromagnetickým, ferroelektrickým a fotokatalytickým vlastnostem. Výzkumy se zaměřují na syntézu nových perovskitových solárních článků, které by svou účinností mohly konkurovat doposud používaným křemíkovým článkům.⁴



Obrázek 1: *Struktura minerálu perovskitu CaTiO_3* ⁵

2.1.1 STRUKTURA PEROVSKITŮ A JEJICH ODVOZENÍ

Perovskity tvoří skupinu sloučenin, jejichž struktura je odvozena od zmíněného minerálu perovskitu CaTiO_3 (obrázek 1). Mají obecný vzorec ABX_3 , přičemž A představuje kationt, který má znatelně větší iontový poloměr než kation B, X představuje aniont, běžně O^{2-} , ale perovskitovou strukturu mohou tvořit i některé halogenidy, hydridy či nitridy. Různou kombinací kationtů A a B lze připravit celou řadu sloučenin. Příkladem může být kombinace kationtů $\text{A}^{2+}/\text{B}^{4+}$, kde A představuje kov alkalických zemin (Mg, Ca, Sr), B reprezentuje kov ze 4. skupiny (Ti, Zr, Hf). Další možností je kombinace A^+/B^{5+} , kde A představuje alkalický kov a B kov z 5. skupiny (V, Nb, Ta). Dále se vyskytuje kombinace $\text{A}^{3+}/\text{B}^{3+}$, kde A reprezentuje lanthanoid (La, Gd, Eu) a B přechodný prvek.⁶

Dopováním, tedy nahrazováním kationtů A a B kationty jiných prvků, je možné docílit poměrně výrazných změn ve vlastnostech původní sloučeniny. Kationty mohou být vnášeny do struktury ve stejném oxidačním čísle, jako má původní kationt, nebo s rozdílným oxidačním číslem. Pokud dojde vlivem vnášení dopantů do struktury k porušení elektroneutality - tedy součet nábojů kationtů A a B se nebude rovnat celkovému náboji na straně aniontů, ve struktuře perovskitu dojde ke vzniku nestechiometrie, která může přispět např. k vyšší vodivosti či katalytické aktivitě. Dle toho, zda nestechiometrie vzniká na straně kationtů či aniontu, rozlišujeme nestechiometrii kationovou a kyslíkovou.⁷

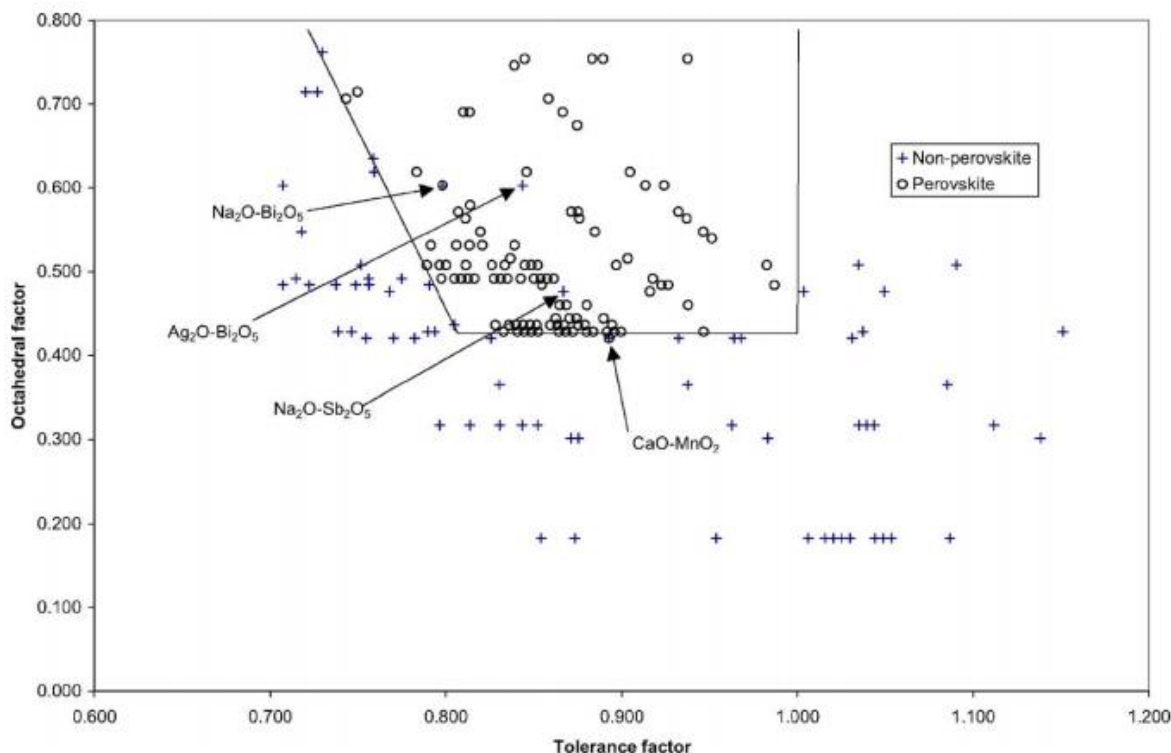
Ideální perovskitová struktura je nejčastěji odvozována ze strukturních typů CsCl a ReO₃. Při odvození od strukturního typu CsCl lze perovskitovou strukturu získat nahrazením atomů Cs kationty B (Ti⁴⁺) obklopenými aniontovými oktaedry (O²⁻) a nahrazením atomů Cl kationty A (Ca²⁺). Při odvození od strukturního typu ReO₃ je kation A (Ca²⁺) umístěn do středu krychle, kterou v jejích rozích tvoří oktaedry B (Ti⁴⁺) X(O²⁻)₆.⁸ Trojrozměrná perovskitová struktura je tvořena vrstvami AO₃, mezi nimiž jsou vrstvy tvořené prvky B. Kationty prvku A a aniony kyslíku jsou v nejtěsnějším kubickém uspořádání, kationty prvku B jsou umístěny v intersticiálním prostoru uvnitř oktaedru. Kationt A má v této struktuře koordinační číslo 12, kationt B má koordinační číslo 6.⁹ Struktura kubických perovskitů je tedy tvořena oktaedry BO₆, které jsou navzájem spojeny svými vrcholy.

Poměr iontových poloměrů kationtu B a aniontu O (R_B/R_O) udává hodnotu tzv. oktaedrálního faktoru, který u ideálních kubických perovskitů leží obvykle v intervalu hodnot 0,414 - 0,732.¹⁰ Přesto však existují sloučeniny, jejichž hodnota oktaedrálního faktoru sice leží v uvedeném rozmezí, ale perovskitovou strukturu netvoří. O konkrétní struktuře perovskitové sloučeniny totiž vždy rozhoduje celá řada faktorů jako například teplota, složení a tlak. O tom, zda budou dané prvky tvořit perovskitovou strukturu či nikoli, mimo jiné rozhoduje i tzv. Goldschmidtův toleranční faktor (t)¹¹ definovaný rovnicí (1):

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

V rovnici figurující R_A a R_B představují iontové poloměry kationtů A a B a R_O iontový poloměr kyslíkového aniontu.

Hodnota tolerančního faktoru ideálních kubických perovskitů je rovna 1, pokud je délka vazby dána součtem dvou iontových poloměrů. Hodnota t se u většiny kubických perovskitů pohybuje v rozmezí 0,815 - 0,964, ovšem ani to není zárukou pro vznik perovskitové struktury. To znamená, že existuje skupina sloučenin, jejichž toleranční faktor sice leží v uvedeném intervalu hodnot 0,815 - 0,964, ale perovskitovou strukturu netvoří. Muller a Roy vyjádřili z vypočtených hodnot tolerančních faktorů t a oktaedrálních faktorů strukturní diagram (obrázek. 2), který znázorňuje kubické a nekubické perovskity.¹⁰



Obrazek 2: Klasifikace perovskitových sloučenin (oktaedrální vs toleranční faktor)¹⁰

2.1.2 PEROVSKITOVÉ SLOUČENINY

Perovskitové sloučeniny patří k velmi atraktivním materiálům a v současné době jsou předmětem mnoha výzkumů po celém světě. Důvodem je široká škála zajímavých vlastností těchto sloučenin využitelných v různých odvětvích chemického průmyslu. Například sloučeniny na bázi SrZrO₃ a SrCeO₃ dopované yttriem jsou intenzivně zkoumány z hlediska jejich protonové vodivosti.¹² Perovskitem zkoumaným pro své fotoluminescenční vlastnosti a zároveň pro své potenciální využití do lithium - iontových baterií či jako součást vysokoteplotních vlhkostních čidel je sloučenina SrSnO₃.¹³ Řada perovskitových sloučenin disponuje i katalytickými vlastnostmi, jako například sloučenina typu La_{0,4}Sr_{0,6}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O₃, jež se jako katalyzátor zúčastňuje reakce selektivní redukce oxidu dusnatého na plynný dusík.¹⁴ Velmi často se také využívá citlivosti některých perovskitových sloučenin na plyny obsahující kyslík a nebo jejich citlivosti na vlhkost. Například sloučeniny typu LnMBO₃, kde Ln představuje prvek ze skupiny lanthanoidů, B prvek ze skupiny kovů alkalických zemin a M přechodný kov, jsou schopny detekovat etanol. Detekce je založena na zvýšení měrného odporu perovskitu v závislosti na koncentraci plynu¹⁵. Ještě stále ne zcela objasněné jsou

ferroelektrické vlastnosti některých perovskitů, přičemž typickými představiteli jsou směsné oxidy BaTiO_3 a PbTiO_3 , které jsou zkoumány především za účelem svého uplatnění v elektronickém a elektrotechnickém průmyslu jakožto snímačů nebo paměťových prvků.¹⁶ Ferroelektrické materiály jsou typické svou samovolnou polarizací, jejíž směr se dá měnit pomocí vnějšího elektrického pole. Ferroelektrické materiály se řadí mezi piezoelektrické materiály, u kterých je vlivem mechanického působení vyvolána polarizace a zároveň působením vnějšího elektrického pole dochází k deformaci materiálu.

V současné době nabývá čím dál více na popularitě výzkum pigmentů na bázi perovskitů. Důvodem je ve většině případů vysoká termická stabilita pigmentů a spojení pigmentačních a dalších fyzikálních vlastností jako jsou například fotokatalytické či polovodičové vlastnosti. Dalším důvodem k výzkumu je tendence k nahrazování některých ekologicky nepříznivých pigmentů za ty ekologicky bezproblémové. Mezi pigmenty se žlutým až oranžovým barevným odstínem, jejichž barevný odstín závisí na koncentraci vnášeného iontu, se může zařadit například $\text{BaSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ ¹⁷ nebo sloučenina typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ ¹⁸, jejichž hostitelskou mřížku tvoří bílý SrSnO_3 . Matrici SrSnO_3 lze dále dopovat například vanadem, potom vznikají pigmenty obecného vzorce $\text{SrSn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ¹⁹ a v závislosti na obsahu vanadu ve vzorku lze docílit různé intenzity žlutého zbarvení. K pigmentům se zářivě žlutým barevným odstínem patří například sloučeniny typu ALnO_3 , kde A představuje Ca, Sr, Ba a Ln reprezentuje Pr, Tb či Ce.²⁰ Další hostitelskou mřížkou, jež je hojně využívána k syntéze pigmentů, je například CaSnO_3 , do jejíž struktury jsou vnášeny v různých koncentracích ionty terbia a ceru, což ve výsledku může dát pigmentu hnědě červený barevný odstín.²¹ Červený barevný odstín poskytují taktéž sloučeniny typu $\text{YAl}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$, kde $y = 0 - 0,05$. U toho typu pigmentů postačuje teplota výpalu 1000 °C k tomu, aby vznikla jednofázová struktura.²² Další skupinou sloučenin vyznačující se zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi jsou orthoferity s obecným vzorcem RFeO_3 , kde R představuje trojmocný kationt prvku ze skupiny vzácných zemin. Tyto sloučeniny byly poprvé identifikovány v 50. letech minulého století. Využití orthoferitů je široké, mimo jiné díky svým polovodičovým a magnetickým vlastnostem. Uplatňují se jako katalyzátory, fotokatalyzátory, plynné senzory a jsou součástí mnoha ferromagnetických materiálů.²³ Perovskitové sloučeniny na bázi CaTiO_3 jsou zkoumány jako antikoroziční pigmenty²⁴ a v případě dopování základní mřížky tohoto perovskitu ionty chrómu tvoří žlutě zbarvené pigmenty.²⁵

2.2 METODY PŘÍPRAV PEROVSKITOVÝCH SLOUČENIN

Jak již bylo uvedeno, perovskity jsou materiály se širokým aplikačním potenciálem a celá řada perovskitových sloučenin našla své uplatnění i jako keramické pigmenty. Keramické pigmenty jsou práškové látky, které mají po rozptýlení ve vhodném prostředí krycí či vybarvovací schopnosti a na rozdíl od základních anorganických pigmentů se navíc vyznačují vysokou termickou a chemickou stabilitou. Spolu s antikoroziními, perleťovými, magnetickými a luminescenčními pigmenty se řadí do skupiny speciálních anorganických pigmentů. Základem keramických pigmentů je většinou bezbarvá termicky stabilní hostitelská mřížka, do níž je začleňována chromoforová složka způsobující barevnost. Nejčastěji jsou do základní struktury vnášeny ionty s nezaplněnými d či f orbitaly.²⁶

Existuje mnoho způsobů, jak perovskitové sloučeniny připravit. Výběr vhodné metody vždy závisí na žádaných chemických, fyzikálních a technologických vlastnostech připravované látky, ale také na finanční nákladnosti dané syntézy. Nejčastěji se k přípravě perovskitových sloučenin využívají reakce v pevné či kapalně fázi, jako jsou klasická keramická metoda, klasická keramická metoda s využitím mechanoaktivace, sol gel metoda, srážení a další techniky.

2.2.1 REAKCE V PEVNÉ A KAPALNÉ FÁZI

Příkladem reakce v pevné fázi je klasická keramická metoda, která je založena na difúzní reakci a používají se při ní vysoké teploty výpalu. Principem metody je homogenizace výchozích látek a následná kalcinace reakčních směsí v práškové formě při odpovídajících teplotách, produktem jsou mikrokrytalické sloučeniny v práškové formě. Nevýhodou této metody je vznik poměrně hrubého produktu, a proto mnohdy dochází v posledním kroku ještě k mletí připraveného produktu. Vzhledem k tomu, že během reakce se vzorek nepromíchává, zvyšuje se u této metody i riziko vzniku nežádoucích fází.²⁷ Klasickou keramickou metodou je možné připravit například červený pigment YAlO_3 , kde byly jako výchozí látky použity Y_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Cr_2O_3 a $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Směs byla zhomogenizována a následně podrobena kalcinaci v teplotním rozmezí 1000 - 1700 °C. V průběhu výpalu byla pomocí rentgenové difrakční analýzy sledována fázová struktura vzorku a bylo zjištěno, že při teplotě 1000 °C se začala objevovat fáze YAM, tedy $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_{12}$, a samotná fáze perovskitu poprvé vznikla při

teplotě 1200 °C. Koncentrace perovskitové fáze rostla s teplotou výpalu až do finální teploty 1700 °C. Vznikající perovskit byl doprovázen fázemi YAM a YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).²⁸

Dalším způsobem, jak připravit perovskitové sloučeniny, je mechanoaktivace za sucha či za mokra. V obou případech se využívá účinku mletí směsi v planetovém mlýnu, kdy je do vzorku během jeho přípravy dodávána mechanoaktivační energie.²⁹ Mletí probíhá v mlecích miskách, ve kterých jsou uložena mlecí tělesa, nejčastěji ve formě kuliček. V případě mokré mechanoaktivace je do mlecích misek s mlecími tělesy ještě přidán roztok, například voda, voda ve směsi ethanolem smíchané v poměru 1:1 nebo aceton.³⁰ Jelikož během reakce dochází mletím k promíchávání vzorku, zvyšuje se rychlost difúze a dochází k lepšímu proreagování směsi. Po mechanoaktivaci následuje opět výpal vzorku.

Dále se k syntéze perovskitových sloučenin využívá reakcí v kapalně fázi. Příkladem může být sol gel metoda. Mezi její výhody patří například vysoká čistota a homogenita připravovaných sloučenin a úzká distribuce velikosti částic. Podstatou sol gel syntézy je tvorba koloidního roztoku pevných částic v kapalině – solu, který je poté polykondenzační reakcí přeměněn na gel. Gel je složen z trojrozměrné sítě tvořené makromolekulami polymeru, ve které je uzavřena kapalina. Při sušení se z gelu odstraní zbytky rozpouštědla a získá se oxidický materiál o vysoké čistotě.³¹ Tímto způsobem se dá připravit například LaNiO_3 , kdy jako výchozí látky byly použity $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, všechny v analytické čistotě. Byly připraveny roztoky $0,02 \text{ mol.l}^{-1} \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0,02 \text{ mol.l}^{-1} \text{ La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, které byly poté přidány do 200 ml destilované vody. Hodnota pH vzniklého roztoku byla přidávkem malého množství amoniaku upravena na hodnotu 7. Následně byl roztok na elektrickém vařiči za stálého míchání zahříván na 130 °C po dobu 2 hodin. Během dehydratačního procesu docházelo k polykondenzační reakci mezi kyselinou citronovou a dusičnany. Vznikl transparentní gel, který byl přemístěn do pece, kde byl zahříván na 300 °C. Po pár minutách došlo ke kompletnímu spálení gelu na popel, který byl v dalším kroku podroben kalcinaci v teplotním rozmezí 500 – 900 °C (po 100 °C). U uvedeného perovskitu byla poté sledována jeho fotokatalytická aktivita v závislosti na teplotě výpalu.³²

Často používaná metoda je spolusrážení neboli koprecipitace. Je to jev, kdy dochází ke srážení více než jedné složky z roztoku. Může k tomu dojít několika způsoby, například adsorpcí iontů na povrchu vznikající sraženiny nebo uzavíráním nečistot do rostoucích krystalů vznikající fáze. Mezi výhody této metody patří především vysoká čistota vznikajícího produktu, distribuce velikosti částic však může být poměrně široká. Zajímavou obměnou koprecipitace je Pechiniho

metoda, při níž se tvoří polymerní matrice, jež může být formována např. do tenkých vrstev. Vychází se z α -hydroxykarboxylové kyseliny, která je schopna tvořit s mnoha kationty stabilní cheláty. Po přidavku polymerního alkoholu (PEG) do směsi a následném zahřátí dochází k přeměně chelátové struktury v polymerní, která se vyznačuje rovnoměrnou distribucí kationtů. Přibližně okolo teploty 300 °C dochází k rozkladu organické fáze a tvoří se velmi reaktivní oxidy.³³

Mezi zajímavé techniky se řadí solvotermální syntézy, při kterých se pro přípravu práškových materiálů používají organická rozpouštědla při teplotách 100 - 400 °C, přičemž morfologie připravovaných prášků závisí na použitém rozpouštědle, teplotě, pH roztoků a na koncentraci výchozích látek.³⁴ V případě, že se jako rozpouštědlo použije voda, jedná se o hydrotermální syntézu. Výhodou hydrotermální syntézy je získání vysoce krystalického a jemného oxidového prášku s uniformním tvarem a úzkou distribucí částic. Nevýhodou je nákladnost metody a její nízká produktivita.³⁵

2.2.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ PRŮBĚH VYSOKOTEPLŮTNÍCH REAKCÍ

Faktory, které hrají roli při syntéze keramických pigmentů, lze rozdělit do dvou skupin, a to na faktory termodynamické a kinetické. Do termodynamických faktorů patří podmínka rovnováhy neboli minima Gibbsovy energie systému $dG = 0$ vyjádřená rovnicí (2):

$$G = H - TS \quad (2)$$

kde G představuje Gibbsovu energii, H enthalpii, T termodynamickou teplotu a S entropii systému. S rostoucí teplotou roste energie H , ale roste i význam entropického členu TS a neuspořádanost systému vyjádřená entropií S . Při vyšších teplotách je tedy první člen H vyrovnáván entropickým členem TS . Je-li entropický člen vyšší než první člen, pak $dG < 0$ a reakce probíhá samovolně.

Mezi kinetické faktory patří například existence tzv. Hedvallova efektu, který souvisí se zvýšením chemické reaktivity ve směsi pevných fází, a to v okolí teploty, při které probíhá alespoň v jedné reagující složce fázová přeměna (přechod modifikace). Příčinou zvýšené reaktivity je narušená struktura, která umožňuje zvýšení rychlosti transportních dějů. Dále hraje v kinetice vysokoteplotních reakcí velkou roli tzv. Tammanova teplota, při které se pevná fáze stává reaktivní v důsledku zvýšení difúzních dějů. Tammanova teplota se zjišťuje sledováním

snadnosti míchání práškového materiálu mechanickým míchadélkem při ohřevu, kdy se od určité teploty míchání zhorší v důsledku vzájemného tření částic a jejich slinování. U oxidových materiálů je hodnota Tammanovy teploty rovna přibližně $\frac{1}{2}$ hodnoty teploty tání.

Významný je také vliv tzv. mineralizátorů. Obecně se jedná o látky, které reakci usnadňují a urychlují. Mohou působit jako taviva poskytující kapalnou fázi a zlepšující tak dotek částic pevné fáze, mohou však i snižovat aktivační energii reakce a působit tak jako katalyzátory. Příkladem takových látek mohou být níže tající soli a jejich systémy (LiF, NaCl, NaF, NaCl - NaF, CaO - B₂O). Reaktivitu látek ovlivňuje také vznik mřížkových poruch, zejména vakancí, jejichž koncentrace se s rostoucí teplotou zvyšuje. Tím dochází ke zvyšování entropického členu a snížení hodnoty Gibbsovy energie. Tvorbu poruch lze podpořit přidávkem příměsí s jinou valencí, než jakou disponují ionty reagujících látek. Pozitivní dopad na kinetiku reakce má i zabudování iontů s nezaplňenou elektronovou strukturou (Ni²⁺, Fe²⁺, Co²⁺), jimiž lze dosáhnout vytvoření asymetrických skupin, v jejichž blízkosti dochází ke snadnější a rychlejší difúzi.²⁶

2.3 KATALYTICKÉ VLASTNOSTI PEROVSKITOVÝCH SLOUČENIN

2.3.1 HISTORIE KATALÝZY

Pojem „katalýza“ poprvé navrhnul v roce 1838 švédský chemik Jöns Jacob Berzelius (1779 – 1848). Praktické využívání katalýzy má však své počátky v dávných dobách, kdy byl empiricky objeven katalytický účinek enzymů produkovaných živými organismy. Mezi prastaré technologie, které se používají dodnes, patřila například výroba ethanolu alkoholovým kvašením za působení kvasinek či výroba kyseliny octové oxidací ethanolu za působení octových bakterií. Na počátku 19. století se začalo využívat katalytického působení některých anorganických látek, jako například platiny při zapalování směsi vzduchu a vodíku. Prvním průmyslovým procesem, který využíval neenzymového katalyzátoru, byla výroba kyseliny sírové oxidací oxidu siřičitého vzduchem na platinovém katalyzátoru. Na počátku 20. století došlo k rozmachu výroby ztužených tuků hydrogenací rostlinných olejů pomocí niklových katalyzátorů.

Průlomem v oblasti katalýzy byla syntéza amoniaku z jeho prvků na železném katalyzátoru, což byl výsledek dlouholetého výzkumu vědců Fritze Habera (1868 – 1934) a Carla Bosche

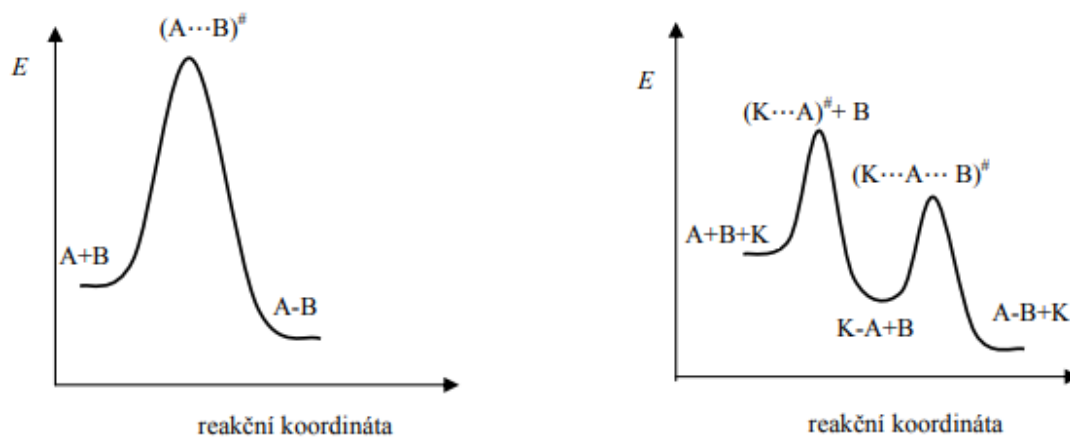
(1874 – 1940). Poprvé byla tato syntéza využita v německé firmě BASF, a zavedení tohoto procesu ovlivnilo technický rozvoj v celém chemickém průmyslu. Stojí za zmínku, že Fritz Haber získal roku 1918 za syntézu amoniaku Nobelovu cenu, kterou si ovšem mohl vyzvednout až v roce 1919, jelikož byl zapsán na seznamu válečných zločinců kvůli svému podílu na chlórovém útoku v Ypres, což celou situaci spjatou s předáním Nobelovy ceny činilo kontroverzní.³⁶ Rozmach průmyslové katalýzy později vyvolaly i potřeby vzniklé během druhé světové války. Konkrétně se jednalo o nutnost zpracovat ropu na kvalitní kapalná paliva, čímž došlo k rozmachu petrochemických procesů. Další podněty k výzkumu katalýzy vyplynuly postupem času především z ekologických požadavků, a tak došlo k vývoji automobilových katalyzátorů a katalyzátorů určených ke zpracování koncových odplynů z různých druhů elektráren a výrob. V dnešní době je již většina průmyslových procesů katalyzovaných, jedná se například o výrobu kyseliny sírové a dusičné, syntézního plynu, butadienu, motorových paliv, anilínu či fenolu.³⁷

2.3.2 OBECNÝ PRINCIP KATALÝZY

Katalýza je děj, při kterém dochází ke změně rychlosti chemických reakcí za působení katalyzátorů. Katalyzátory jsou látky, které přechodně reagují s reaktanty a na konci katalytického děje obnovují své chemické složení. Děj, při kterém dochází ke zvýšení rychlosti chemické reakce, se nazývá pozitivní katalýza. Negativní katalýza je naopak spojena se zpomalením reakce. V praxi se využívá hlavně pozitivní katalýzy, kdy katalyzátor snižuje aktivační energii reakce a urychluje tedy dosažení rovnováhy, nemění však rovnovážné složení reakce. *Obrázek 3* znázorňuje, že v případě katalyzované reakce spolu reaktanty A a B nereagují přímo, ale katalyzátor K vytvoří s jedním z nich meziprodukt AK, který potom reaguje s reaktantem B. Teprve poté vzniká produkt AB a katalyzátor se uvolní.³⁸

Katalyzátory lze rozdělit do několika skupin, a to z různých hledisek. Dle chemické povahy katalyzátorů je dělíme na acidobazické (působí jako kyseliny a zásady), redoxní (přecházejí z oxidovaného do redukováného stavu), koordinační (s reaktanty tvoří přechodně koordinační sloučeniny) atd. Dle typu reakcí, které urychlují, je lze rozdělit na katalyzátory hydrogenační, oxidační, esterifikační, dehydratační, alkylační atd. Dle fázového složení reagujícího systému lze rozlišovat katalýzu homogenní a heterogenní. Pokud má katalyzátor shodné skupenství jako reagující látky, jedná se o homogenní katalýzu, která je ovšem v průmyslu méně častá. Pokud

má katalyzátor odlišné skupenství než reagující látky, jedná se o heterogenní katalýzu. Nejběžnější je případ pevného katalyzátoru a plynných reaktantů.³⁷



Obrázek 3: Změna energie reakčního systému při reakci $A+B \rightarrow A-B$ nekatalyzované a katalyzované³⁷

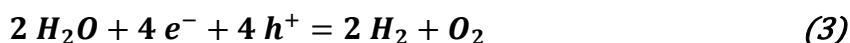
2.3.3 PEROVSKITOVÉ KATALYZÁTORY

Některé perovskitové sloučeniny vykazují katalytickou aktivitu. Katalyzátory na bázi perovskitů se používají například při totální či parciální oxidaci metanu na syntézní plyn, oxidaci oxidu uhelnatého na oxid uhličitý či oxidaci oxidu dusnatého na dusík. V hojné míře se využívá i jejich fotokatalytických vlastností. Často se u dopovaných perovskitových struktur využívá jejich multifunkčnosti, jako například katalyzátorů a kyslíkových membrán současně.

V poslední době se například zkoumají možnosti, jak nahradit drahé platinové katalyzátory v automobilech. Slibnými materiály se zdají být perovskitové sloučeniny typu LaCoO_3 či LaMnO_3 . Ke katalýze reakce dochází díky Co^{2+} iontům přítomným na povrchu katalyzátoru. Tyto ionty dále reagují s adsorbovaným kyslíkem a oxidem uhelnatým za vzniku uhličitanu, jenž se dále rozkládána kyslík a oxid uhličitý.³⁹ Čím dál více je jako slibný energetický zdroj, který zároveň splňuje ekologické požadavky, vnímán vodík, který je využíván jako palivo do palivových článků. K jeho výrobě se nejčastěji využívá parciální oxidace uhlovodíků na syntézní plyn ($\text{CO} + \text{H}_2$). Syntézní plyn je významnou surovinou pro mnoho průmyslových procesů, ale také slouží jako palivo pro palivové články. Jako potenciální katalyzátor pro

částečnou oxidaci metanu na syntézní plyn byla například zkoumána perovskitová sloučenina typu $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$.⁴⁰

Velmi atraktivní a v současné době intenzívně zkoumány jsou fotokatalytické vlastnosti perovskitů. Jelikož se v dnešní době hledají různé způsoby, jak ekologicky vyrábět vodík, zkoumá se celá řada perovskitových materiálů, které by se mohli uplatnit jako katalyzátory při rozkladu vody na H_2 a O_2 . Za rozvoj fotokatalytického jevu se zasloužili v 70. letech minulého století japonské chemičky Fudžišima a Honda, kteří objevili proces fotokatalytického rozkladu vody za působení UV záření, kdy tento proces probíhal na elektrodě z oxidu titaničitého.⁴¹ Fotokatalýza je fyzikální jev probíhající na povrchu polovodičů, kdy působením záření a fotokatalyzátoru dochází k chemickému rozkladu látek. Pokud fotokatalyzátor absorbuje kvantum světelné energie, které je vyšší, než je jeho šířka zakázaného pásu, dojde k přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu za vzniku kladně nabitě díry na místě, kde byl původně elektron. Tímto způsobem dochází k redoxním reakcím, a v případě fotokatalýzy rozkladu vody z molekuly H_2O vzniká H_2 a O_2 . Reakci lze shrnout jako přenos 4 elektronů z kyslíku na katalyzátor a následně zpět na vodík, přičemž vzniká 1 mol O_2 a 2 moly H_2 ⁴²:



Mezi sloučeniny disponující fotokatalytickými vlastnostmi patří například LaNiO_3 , který byl připraven sol gel technikou a v závislosti na použité teplotě výpalu (600 – 900 °C) byla pozorována jeho fotokatalytická aktivita. Do skleněné kádinky bylo předloženo 0,4 g LiNO_3 , které byly poté dispergovány ve 200 ml roztoku methylovaného o koncentraci 10 mg.l⁻¹. Jako zdroj záření byla použita xenonová lampa ($\lambda = 468$ nm). Roztok byl míchán po dobu 30 minut a poté byl vystaven ozařování xenonovou lampou. Během ozařování bylo po daných časových intervalech kontinuálně odváděno 5 ml suspenze, která byla odstředěna, a následně bylo u roztoku pomocí UV-VIS spektrofotometru měřeno jeho absorpční spektrum. Koncentrace methylovaného byla zjišťována pomocí měření změny absorbance roztoku při $\lambda = 464$ nm. Bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou výpalu LiNO_3 klesala hodnota měrného povrchu a tím i schopnost rozkládat methylovaný. Po 5 hodinách došlo k rozkladu 74,9 % methylovaného a rychlostní konstanta reakce u vzorku vypáleného na 600 °C měla hodnotu 0,1520.³²

Perovskitem, u kterého byla zkoumána jeho schopnost katalyzovat reakci spojenou se vznikem H_2 z roztoku etanolu, byla sloučenina typu MSnO_3 , kde M představuje Ca, Sr, Ba.

Sloučeniny byly připraveny hydrotermální metodou, kdy jako výchozí sloučeniny byly použity CaCl_2 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Tyto látky byly rozpuštěny ve 350 ml destilované vody a roztok byl míchán po dobu 30 min. Dále byl připraven roztok NaOH, a to rozpuštěním 16 g NaOH ve 100 ml destilované vody. Roztok byl taktéž míchán po dobu 30 minut. Následně byl roztok NaOH smíchán s prvním roztokem, a následovalo míchání po dobu 1 hod. Poté bylo 100 ml takto vzniklého roztoku vloženo do autoklávu, kde byl zahříván na teplotu 180 °C po dobu 24 hod. Vzniklé sraženiny byly po ochlazení promyty, zfiltrvány a následovala kalcinace produktu na teplotu 700 °C po dobu 6 hod. U vzorků byly sledovány hodnoty měrného povrchu, morfologie částic a fázová struktura. Měření fotokatalytické aktivity bylo prováděno ve speciálním zařízení naplněném argonem, do kterého bylo předloženo 0,1 g fotokatalyzátoru, který byl dispergován v roztoku etanolu. Jako zdroj záření byla použita Hg lampa ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Plyny, které se během expozice ze vzorku uvolňovaly, byly detekovány plynovým chromatografem a bylo zjištěno množství uvolněného vodíku. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u vzorku CaSnO_3 .⁴³

Perovskitem schopným fotokatalyzovat proces štěpení vody na H_2 a O_2 je například SrSnO_3 dopovaný RuO_2 . Jako zdroj záření byla použita Hg lampa a fotokatalytické vlastnosti byly měřeny za použití 0,5 g SrSnO_3 . K vývoji H_2 docházelo z roztoku etanolu (50 ml CH_3OH a 320 ml H_2O) za přítomnosti malého množství platiny jako kokatalyzátoru a k vývoji O_2 docházelo z roztoku AgNO_3 (5 mmol AgNO_3 a 370 ml H_2O). Oba plyny byly detekovány pomocí plynového chromatografu. Výsledky poukazují na to, že potenciál spodní hladiny vodivostního pásu sloučeniny SrSnO_3 má dostatečně nízkou hodnotu na to, aby došlo k produkci H_2 , a zároveň disponuje dostatečně kladným potenciálem horní hladiny valenčního pásu, aby mohlo dojít k vývoji O_2 . Splněním obou těchto podmínek se jeví SrSnO_3 jako vhodný fotokatalyzátor pro proces štěpení vody na její prvky. Zároveň bylo dokázáno, že SrSnO_3 dopovaný malým množstvím RuO_2 dosahuje lepších fotokatalytických vlastností, než SrSnO_3 samotný.⁴⁴

2.4 MĚŘENÍ SPECIFICKÉHO POVRCHU PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ

Specifický povrch patří mezi parametry, které značně ovlivňují využití materiálů. Jeho hodnota je spjata s procesem adsorpce, která je součástí katalytických dějů na povrchu tuhých látek. Nejčastěji je hodnota specifického povrchu v literatuře vyjadřována v jednotkách

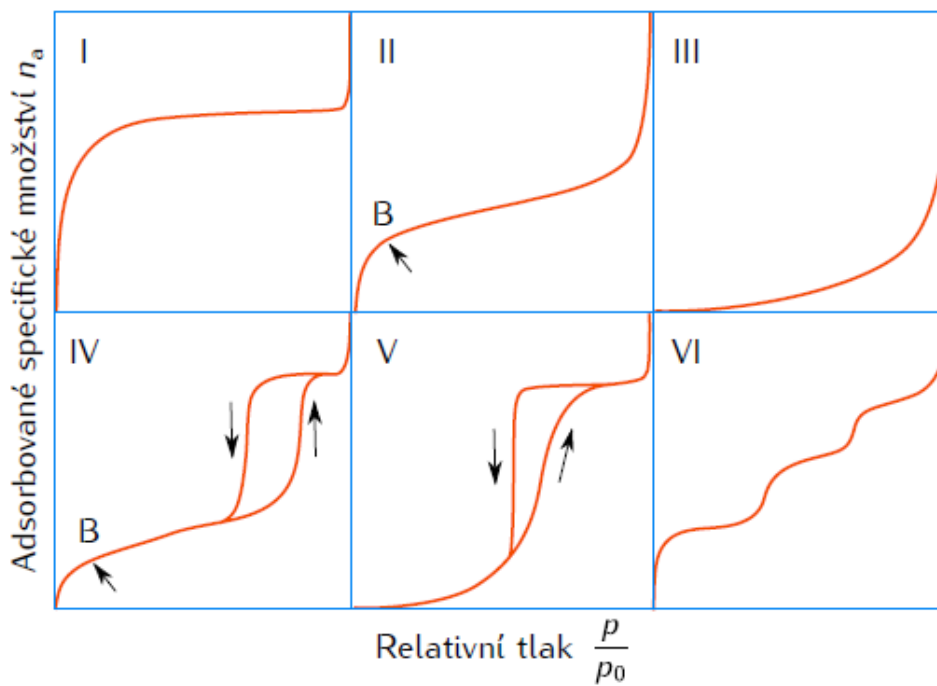
$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, tedy jako plocha vzorku vztažená na jeho hmotnost. Znalost hodnoty této veličiny je nutná ke studiu sorpčních a adsorpčních procesů, chemické reaktivity pevných látek, výpočtu měrných povrchových energií a k popisu energetické bilance při fragmentaci pevných látek. K jejímu měření je nejčastěji využívána metoda adsorpce plynu na povrchu vzorku, tzv. metoda BET. Ta je ovšem finančně i časově náročná, skládá se totiž z desorpční a adsorpční fáze. Přístroje provádějící BET měření mohou sice analyzovat několik vzorků najednou, ani to však většinou nestačí a požadavky na počet provedených měření obvykle výrazně přesahují časové možnosti přístroje. Měření jediného vzorku tedy většinou trvá několik hodin. Dalším úskalím této metody je fakt, že zejména při nižších hodnotách měrných povrchů lze pozorovat špatnou reprodukovatelnost výsledků měření. U vzorků s měrným povrchem do $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ je to až $\pm 70 \%$.⁴⁵

2.4.1 ADSORPCE

Důležitým jevem v katalýze tuhými látkami je vazba reagujících látek na povrch katalyzátorů. Tímto jevem je adsorpce, která ovšem není jen součástí katalytických dějů, ale je rovněž základem separačních procesů pro dělení látek s různými adsorpčními schopnostmi. Adsorpce se stává krokem v katalytickém cyklu, pokud má současně povahu tvorby katalytického komplexu nebo jestliže tuto tvorbu komplexu předchází. To platí i o produktech, takže zjednodušeně lze říci, že heterogenní katalýza probíhá s reaktanty v adsorbovaném stavu. Dle intenzity interakce adsorbátu (látka schopná adsorpce) a adsorbentu (látka, na jejímž povrchu dochází k adsorpci), se rozlišuje fyzisorpce a chemisorpce. Zásadní rozdíl mezi nimi je v tom, že u fyzisorpce se uplatňují mezi molekulami adsorbátu a tuhou látkou slabé vazebné interakce, naproti tomu u chemisorpce se uplatňují silné vazebné interakce. Mezi další rozdíly mezi nimi patří i to, že fyzisorpce je na rozdíl od chemisorpce vratná, nespecifická, nezávisí na druhu adsorbentu a probíhá za nízkých teplot.

Tloušťka adsorpční vrstvy je u chemisorpce jednovrstvá, u fyzisorpce naopak vícevrstvá. Míra adsorpce je vyjadřována jako množství naadsorbované látky na jednotkové množství adsorbentu a závislost naadsorbovaného množství na parciálním tlaku či koncentraci adsorbovaného plynu udávají adsorpční izotermy, přičemž mezi ty nejznámější patří Langmuirova a Freundlichova izoterma. Pro zjištění specifického povrchu látek se využívá rovnice, která popisuje vícevrstvou fyzikální adsorpci, tzv. BET metoda.⁴⁶ Dle systému IUPAC jsou adsorpční izotermy klasifikovány do šesti skupin (*obrázek 4*), přičemž tvar izotermy dává

první informaci o zkoumaném materiálu. Typ I je typický pro mikroporézní materiály s malým vnějším povrchem (zeolity), typ II naopak pro materiály neporézní či makroporézní s malou velikostí částic. Typ VI poukazuje na násobnou multivrstvou adsorpci.



Obrázek 4: Typy adsorpčních izoterem⁴⁶

2.4.2 METODA BET

BET izoterma byla poprvé formulována v roce 1938 vědci Brunauerem, Emettem a Tellerem, po kterých byla následně pojmenována. Tuto rovnici, která kvantitativně popisuje fyzikální adsorpci plynů na tuhých adsorbentech, odvodili z Langmuirovy izotermy, která platí pro chemisorpci. BET metoda se stala nástrojem pro zjišťování specifického povrchu porézních materiálů, zvláště katalyzátorů a adsorbentů, pro něž je hodnota specifického povrchu stěžejním ukazatelem kvality.

Co se obecného principu měření týče, nejprve je vzorek zbaven povrchových kontaminací zahříváním ve vakuu. Po vyčištění povrchu a ustálení teploty jsou postupně k měřené látce přidávány malé dávky plynu. Měří se množství plynu, které se adsorbuje na povrchu. Při vytvoření molekulární monovrstvy lze podle BET teorie vypočítat měrný povrch ze znalosti plochy, kterou zaujímá jedna molekula, a z počtu adsorbovaných molekul. Další adsorpce vede

k tvorbě multivrstev a z adsorpční izotermy lze např. metodou BJH určit distribuci velikostí pórů. Po úplném zaplnění póru je možno ze znalosti hustoty adsorbátu vypočítat celkový objem pórů. Vyhodnocením hystereze na záznamu adsorpční a desorpční části izotermy je možné určit tvar pórů.

Měření specifického povrchu metodou BET je ovšem spjato s přijutím několika předpokladů, které sice v praxi nejsou splněny, ale představují značné zjednodušení. Mezi tyto předpoklady patří například plochý povrch adsorbentu, energeticky ekvivalentní adsorpční místa, vyloučení existence vzájemných interakcí mezi adsorbovanými molekulami, neomezený počet adsorpčních vrstev, nekonečný při nasyceném tlaku, rychlost desorpce molekul v určité vrstvě je rovna rychlosti kondenzace ve vrstvě nacházející se o jednu níže, adsorpční energie je rovna pro všechny molekuly vyjma první vrstvy energii zkapalnění adsorbátu.⁴⁷ Rovnice BET má obecný tvar:

$$n_a = n_m \frac{C \frac{p}{p_0}}{1 - \frac{p}{p_0} [1 + (C-1) \frac{p}{p_0}]} \quad (4)$$

kde n_a představuje naadsorbované množství v mol.g⁻¹, n_m množství naadsorbované v monomolekulární vrstvě, p je tlak adsorbovaného plynu v Pa či torr, p_0 představuje rovnovážný tlak nasycených par a C je BET konstanta, která vyjadřuje, jakou afinitu mají molekuly adsorbátu k povrchu adsorbentu. Lineární vyjádření rovnice vhodné pro regresní analýzu má podobu:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (5)$$

Rovnice obvykle vyhovuje pro oblast relativních tlaků $p/p_0 = 0,05 - 0,3$. Specifický povrch lze poté určit ze znalosti množství naadsorbovaného v monomolekulární vrstvě n_a , dále plochy, kterou zaujímá jedna molekula adsorbátu S_1 a Avogadrovy konstanty N_A :

$$S = N_A n_a S_1 \quad (6)$$

2.5 BAREVNOST A JEJÍ MĚŘENÍ

Již od pradávna se používaly barevné pigmenty k tomu, aby plnily estetické funkce. Lidé si pomocí nich zdobili tělo, barvili oděvy či zdobili své příbytky. Využívalo se přírodních hlinků a okrů, ale pigmenty byly taktéž získávány zpracováním různých nerostů, kupříkladu auripigmentu či malachitu. Ve starém Egyptě se pigmenty začaly připravovat také uměle a vznikla tak první olovnatá běloba či egyptská modř. Od 18. století nastal průmyslový rozvoj výroby umělých pigmentů, jejichž produkce postupem času vytlačila v minulosti hojně používané přírodní pigmenty.

2.5.1 OBJEKTIVNÍ VYJADŘOVÁNÍ BAREVNOSTI

S pigmenty tedy úzce souvisí barevnost. Tu lze na rozdíl od barvy, jejíž vnímání je zcela subjektivní záležitostí, objektivně vyjádřit. Pro číselné vyjadřování barvy je možné využít trichromatického systému CIE, který patří k nejrozšířenějšímu systému hodnocení barevnosti. Systém CIE popisuje každou barvu třemi hodnotami, tzv. trichromatickými složkami X , Y , Z . Tato metoda je založena na skutečnosti, že aditivním mísením třech vhodně zvolených měrných (základních) světél lze vzbudit zrakový vjem jakékoliv barvy. Zjednodušeně se složka X považuje za míru červené barvy, Y za míru zelené barvy a Z za míru modré barvy. Ke znázornění barevnosti je využíváno třírozměrného zobrazení v kolorimetrickém prostoru XYZ . Vzhledem k tomu, že toto prostorové zobrazení je z důvodu charakterizace vjemu barvy v třírozměrném prostoru nepraktické, jsou vynášeny tzv. trichromatické souřadnice x , y , z , které se počítají dle vztahů²⁶:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (7)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (8)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (9)$$

Jelikož je prostorové zobrazení nepraktické, je vhodné využívat rovinné zobrazení barevnosti pomocí souřadnic x a y v tzv. kolorimetrickém trojúhelníku CIE. Barevné souřadnice vytvářejí podkovitý útvar, po jehož obvodu jsou vyznačeny vlnové délky. Na spojnici koncových bodů

křivky (380 a 770 nm) leží purpurové barvy, které se ve spektru nevyskytují a vznikají smísením fialových a červených krajních odstínů. Bílé barvě odpovídá bod W, který leží uprostřed trojúhelníka a jeho souřadnice závisí na volbě smluvního světla. Nulová sytost je přisuzována bílé barvě. Barvy na obvodu křivky mají sytost 100 %. K úplnému popisu barvy je třeba ještě uvádět trichromatickou složku Y , která představuje míru jasu (světlosti).²⁶

Z důvodu nerovnoměrného odstupňování barev v souřadnicovém trojúhelníku se dnes častěji využívá tzv. prostoru stejných barevných diferencí CIE $L^*a^*b^*$. Převod naměřených složek X , Y , Z na pravoúhlé souřadnice L^* , a^* , b^* se provádí podle definovaných vztahů. Souřadnice L^* odpovídá jas, souřadnice a^* a b^* vyjadřují barevný tón. Tento systém umožňuje v prostoru umístit barvu vzorku (S) i standardního vzorku (T). Celková barevná diference (ΔE_{CIE}^*) mezi dvěma barvami je potom vyjádřena vztahem²⁶:

$$\Delta E_{CIE}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

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

Pokud leží hodnota ΔE_{CIE}^* mezi 0 a 0,5, jedná se o nepostřehnutelnou barevnou diferenci. Pokud je hodnota ΔE_{CIE}^* větší než 3, jedná se již o velkou barevnou diferenci. Hodnota ΔE_{CIE}^* je tedy mírou vnímatelné barevné diference mezi vzorkem a standardem, ale neidentifikuje povahu diference. Tuto informaci lze získat až po rozdělení ΔE_{CIE}^* do tří složek, které mohou být v CIE $L^*a^*b^*$ prostoru vyjadřovány dvěma způsoby. Jeden ze způsobů je vyjádření pomocí pravoúhlých souřadnic ΔL^* , Δa^* a Δb^* , kde ΔL^* je jasová odchylka a Δa^* i Δb^* jsou rozdíly v pozicích a^*b^* diagramu. Další způsob je převedení pravoúhlých souřadnic L^* , a^* , b^* do cylindrických L^* , S , H° . Takto lze vyjadřovat barevné diference v cylindrických souřadnicích (CIE LCH), pro které platí²⁷:

$$L^* = 116 \left(100 \frac{Y}{Y_0}\right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (11)$$

$$S = [(\mathbf{a}^*)^2 + (\mathbf{b}^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$H^\circ = \text{arc tg } \mathbf{b}^*/\mathbf{a}^* \quad (13)$$

Pro vyjádření difference v barvě mezi vzorkem (S) a standardem (T) platí:

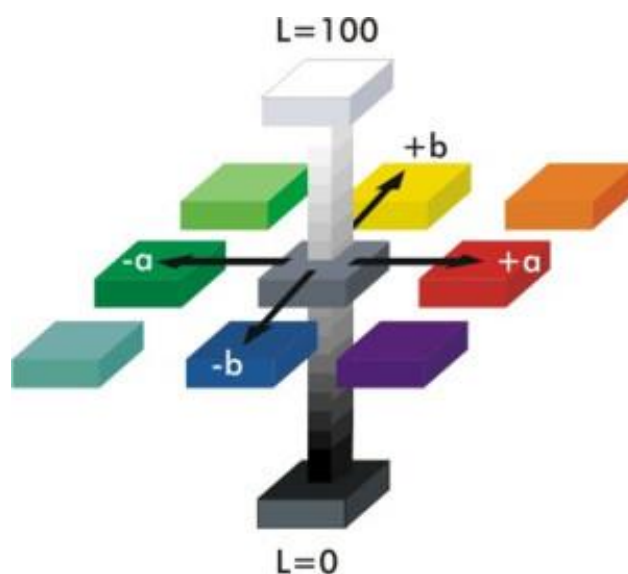
ΔL^* označuje diferenci v jasnosti: $\Delta L^* = L_S^* - L_T^*$

ΔS označuje diferenci v sytosti: $\Delta S = S_S - S_T$

ΔH° označuje změnu v barevném tónu, kterou lze vyjádřit pomocí následující rovnice:

$$\Delta H^\circ = [(\Delta E_{CIE}^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta S)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Barevné souřadnice L^* , a^* , b^* se znázorňují například v Hunterově diagramu (obrázek.5):



Obrázek 5: Hunterův diagram²⁷

2.5.2 MĚŘENÍ BAREVNOSTI

Barevnost lze měřit dvěma základními způsoby, a to kolorimetricky a spektrofotometricky. Kolorimetrická metoda měří odražené světlo od objektu, měří přímo hodnoty X, Y a Z. Předností kolorimetrů jsou malé rozměry a mobilita. Spektrofotometry měří spektrální odrazivost (remisi) vzorku, kdy z těchto dat vypočítají hodnoty trichromatických složek. Předností spektrofotometrů je jejich vysoká přesnost měření. Základními prvky spektrofotometru jsou: zdroj světla, monochromátor, detektor záření, zesilovač a výstup naměřených hodnot, kdy se remise odečítá na stupnici potenciometru. Jako zdroj je hojně používána vysokotlaká xenonová výbojka, monochromatické světlo se získává lámavými hranoly nebo mřížkou v kombinaci se

štěrbinami a odraznými zrcadly. Jako detektor záření, který převádí světelný signál na elektrický, je nejčastěji používán fotonásobič. Elektrony dopadají na první elektrodu fotonásobiče (dynodu), kde se jejich počet násobí a systémem dalších dynod dojde k zisku dalších elektronů, které nakonec dopadají na anodu.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZAŘÍZENÍ

3.1.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

Šťavelan strontnatý	SrC_2O_4	Alfa Aesar, USA
Šťavelan cíničitý	SnC_2O_4	Alfa Aesar, USA
Chlorid strontnatý hexahydrát	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acros organics, USA
Chlorid cíničitý pentahydrát	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Acros organics, USA
Oxid cíničitý	SnO_2	Sigma Aldrich, USA
Šťavelan sodný	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Penta, ČR
Uhličitan sodný dekahydrát	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Lachema– Neratovice ČR
Polyethylenglykol	$\text{C}_{2n+2}\text{H}_{4n+6}\text{O}_{n+2}$	Merck, SRN
Oxid gallitý	Ga_2O_3	Sigma Aldrich, USA
Oxid europitý	Eu_2O_3	Sigma Aldrich, USA
Oxid vanadičný	V_2O_5	Penta, ČR
Oxid železitý	Fe_2O_3	Precheza a.s., ČR
Uhličitan manganatý	MnCO_3	Sheperd, USA
Chlorid manganatý tetrahydrát	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Chemapol, ČR
Chlorid železitý hexahydrát	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Winlab, VB
Pyrofosforečnan sodný dekahydrát	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Fosfa, ČR
Akrylátový disperzní lak Parketol		Balakom, ČR
Destilovaná voda		

3.1.2 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ

Spektrofotometr Color Quest XE	Hunter Lab, USA
Laserový granulometr MasterSizer 2000/MU	Malvern Instruments, Ltd., VB
Difraktometr MiniFlex 600	Rigaku, Japonsko

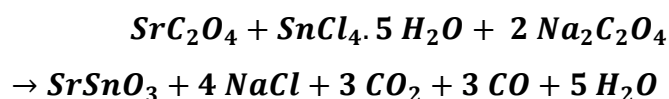
BET analyzátor NOVA 1200e	Quantachrome Instruments, Německo
Žárový mikroskop	Hesse Instruments, VB
Skenovací elektronový mikroskop	JSMF, JEOL Ltd.
Testovací xenonová komora Q - sun XE - 1	Q - panel Lab. Products, USA
Vibrační mlýn VM-4	OPS, ČR
Hmoždířový mlýn Pulverisette 2	Fritsch, Německo
Elektrická laboratorní pec typ 1013L	Clasic CZ, spol. s.r.o., ČR
Sušárna G - 100 / 250	Premed, Polsko
Termostat s chlazením F34-HE	Julabo GmbH, Německo
Laboratorní váhy KERN EG 420	KERN & Sohn, GmbH, SRN
Birdův aplikátor (100 μm)	
Lesklý bílý neabsorbující papír	
Běžné laboratorní vybavení	

3.2 SYNTÉZA PIGMENTŮ

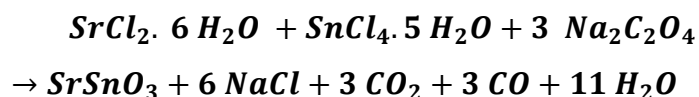
3.2.1 SYNTÉZA PEROVSKITOVÝCH PIGMENTŮ NA BÁZI SrSnO₃

Pigmenty uvedeného typu byly připraveny čtyřmi syntézními způsoby. Vznik základní perovskitové mřížky popisují následující rovnice:

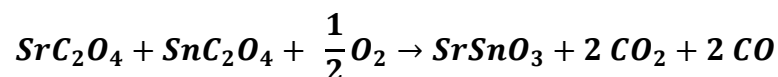
- ŠŤAVELANOVÁ METODA Č. 1



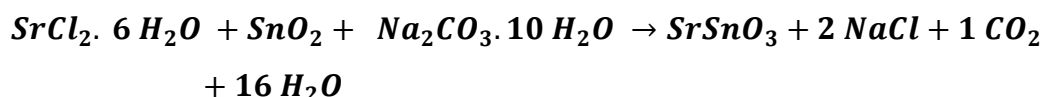
- ŠŤAVELANOVÁ METODA Č. 2



- **ŠTAVELANOVÁ METODA Č. 3**



- **UHLIČITANOVÁ METODA**



Základní hostitelská mřížka perovskitu SrSnO₃ byla dopována barvícími ionty a byly připraveny pigmenty typu SrSn_{1-x}A_xO₃, kde A = Fe, Mn, V, Ga a Sr_{1-x}SnA_xO₃, kde A = Eu. Dopanty byly vnášeny ve formě Fe₂O₃ (šťavelanová metoda č. 3), FeCl₃·6H₂O (šťavelanová metoda č. 1, 2 a uhličitanová metoda), V₂O₅, MnCO₃ (šťavelanová metoda č.3), MnCl₂·4H₂O (šťavelanová metoda č. 1, 2 a uhličitanová metoda), Eu₂O₃ a Ga₂O₃. Reakční směs byla vždy připravena z navážek výchozích surovin vypočtených dle stechiometrických rovnic. Nejprve byly naváženy výchozí látky s přesností na tři desetinná místa. Směs byla dále homogenizována po dobu 30 minut v hmoždířovém mlýnu. Během homogenizace bylo ke směsi vždy přidáno 2,5 ml polyethylenglykolu. V dalším kroku byla vzniklá pasta převedena do korundového kelímku a vložena do elektrické pece, kde byla podrobena kalcinaci.

3.2.2 KALCINACE REAKČNÍ SMĚSI

V průběhu homogenizace reakčních komponent a polyethylenglykolu v hmoždířovém mlýnu je předpokládán vznik směsných šťavelanů, případně uhličitanů, které se pak v průběhu kalcinace rozkládají za vzniku perovskitové struktury. Kalcinace se řadí k energeticky nejnáročnějším operacím syntézy keramických pigmentů, jelikož se využívá poměrně vysokých teplot. Dopované pigmenty byly kalcinovány postupně při teplotách 950 °C po dobu 6 hodin, 1000 °C po dobu 4 hodin, 1200 °C a 1300 °C po dobu 2 hodin. Rychlost ohřevu pece činila 10 °C/min. Po zchladnutí produktu kalcinace byly vzorky vyjmuty z pece a následovalo další zpracování kalcinátu.

3.2.3 ZPRACOVÁNÍ KALCINÁTU

Po kalcinaci byly jednotlivé pigmenty zhomogenizovány v porcelánové třecí misce. U některých pigmentů došlo během kalcinace ke spékání, ty byly proto podrobeny rozmělnění ve vibračním mlýnu. Jednotlivé pigmenty byly poté promyty dekantací v 1000 ml horké destilované vody, čímž došlo k rozpuštění nežádoucích vedlejších meziproductů, které byly od požadovaného práškové produktu odděleny filtrací za pomoci Büchnerovy nálevky. Po zfiltrování byl produkt vysušen a připraven k jeho analýze.

3.3 MĚŘENÍ RENTGENOVÉ DIFRAKČNÍ ANALÝZY

Po každém výpalu byla u připravených pigmentů provedena rentgenová difrakční analýza pomocí rentgenového difraktometru MiniFlex 600 s vertikálním goniometrem $\Theta - 2\Theta$. Bylo využíváno rentgenového záření mědi CuK_α (1,5418 Å, $U = 40 \text{ kV}$, $I = 15 \text{ mA}$) a vysokorychlostní 1D detektor D/teX Ultra. Měření bylo vždy prováděno v rozsahu úhlů 2Θ od 10° do 80° s krokem 0,02 a rychlostí měření $10^\circ/\text{min}$. Získané difraktogramy byly vyhodnoceny dle databáze PDF - 2.



Obrázek 6: Příprava vzorků na fázovou analýzu

3.4 MĚŘENÍ TEPELNÉ STABILITY

Dalším hodnoceným parametrem byla termická stabilita pigmentů. Ta byla testována pomocí žárového mikroskopu, který sleduje rozměrové a tvarové změny vzorku probíhající během jeho zahřívání. Tato analýza byla použita pro vzorky připravené syntézním způsobem č. 3 a uhličitanovou metodou vypálené na teplotu 1000 °C.

Nejprve byla ze vzorku vytvořena tableta. Ta vznikla rozetřením malého množství pigmentu s několika kapkami ethanolu, tato směs byla pomocí špachtle převedena do otvoru kovové desky a za pomoci tabletovací tyčinky byla směs vtlačována na dno desky, dokud nedošlo k jejímu udusání. Poté byla z destičky pomocí tyčinky vytlačena tableta, která byla umístěna na podložku a s ní na měřicí místo termočlánek. Nakonec byly pomocí počítače nastaveny podmínky měření a byla zahájena analýza. Vzorky byly zahřívány do teploty 1500 °C, přičemž během měření byl vzorek automaticky snímán. Výstupem měření byla žárově mikroskopická křivka, ze které byly určeny charakteristické teplotní body pro každý vzorek.

3.5 MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC

Pro měření distribuce velikosti částic byl použit přístroj MasterSizer 2000/MU, který vzorky analyzuje pomocí tzv. červeného světla (He – Ne laser s $\lambda=633$ nm) a tzv. modrého světla (solid state light source s $\lambda = 466$ nm). Přístroj využívá jevu difrakce dopadajícího světla na částicích a získaný signál je vyhodnocován na základě Mieho rozptylu či Fraunhoferova ohybu. Měření na základě Mieho rozptylu, které bylo využito také pro měření připravených vzorků, se neobejde bez znalosti optických parametrů dispergační kapaliny a dispergované látky. Přístroj disponuje rozsáhlou databází materiálů s předdefinovanými indexy losa absorpčními indexy, které jsou zpracovány do tzv. SOP souborů. Pro samotné měření a vyhodnocování signálu na základě Mieho teorie je pak nutné zvolit příslušný SOP soubor. Systém před každým měřením odečítá pozadí a nastavuje optiku, pak teprve dochází k měření samotného vzorku. V klasickém uspořádání je využíváno tzv. průtočného měření, což znamená, že vzorek je kontinuálně odváděn do měřicí cely a odtud zpět do zásobní kádinky.

Pro vlastní měření bylo naváženo 0,25 g vzorku, který byl následně upraven na kapalnou disperzi rozptýlením ve 40 ml difosforečnou tetrasodného (o koncentraci 0,15 g.l⁻¹) použitím ultrazvukového homogenizátoru po dobu 4 minut. Poté byla disperze dávkována do roztoku

800 ml destilované vody obsahující 4,8 ml difosforečnou tetrasodného (o koncentraci 3 g.l⁻¹). Vhodná koncentrace vzorku pigmentu v dispergační kapalině byla vyhodnocena přístrojem automaticky. Disperze kapaliny se vzorkem byla přiváděna do měřicí cely, kde probíhalo vlastní měření. Přístroj poskytl informace o velikosti částic přímo v podobě hodnot d_{10} , d_{50} a d_{90} také v podobě frekvenčních a kumulativních funkcí.

3.6 MĚŘENÍ BAREVNOSTI

Barevnost pigmentů byla měřena jak ve formě nátěru, tak ve formě prášku, a byla hodnocena pomocí spektrofotometru Color Quest XE. Geometrie měření přístroje je $d/8^\circ$, což znamená, že měřený vzorek je osvětlován difúzně a je pozorován pod úhlem, který nepřesahuje 8° od kolmice. Jako zdroj světla slouží normalizované bílé denní světlo s označením D65. Pro měření se využívá hodnot pro 2° normálního pozorovatele a 10° doplňkového pozorovatele. Spektrofotometr má k dispozici několik kolorimetrických prostorů, přičemž pro hodnocení připravených vzorků byl využíván systém CIE $L^*a^*b^*$. Před každým měřením byl přístroj kalibrován. Jako standard byla použita bílá kachle s cejchovanými hodnotami trichromatických složek X, Y, Z ($X=80,21$; $Y=85,07$; $Z=89,63$ pro podmínky měření D65/10°), která byla dodána výrobcem. Jako další standard byla použita světelná past (černé těleso).

Poté následovalo samotné měření připravených vzorků přiložením nátěru či kyvety k měřicímu otvoru. Každý vzorek byl proměřen třikrát a přístroj vypočítal průměrné hodnoty barevných souřadnic L^* , a^* , b^* .

3.7 APLIKACE PIGMENTŮ DO ORGANICKÉHO POJIVOVÉHO SYSTÉMU

Ke zjištění pigmentově aplikačních vlastností práškových materiálů se využívá mimo jiné stahovací zkouška, která zároveň dostatečně vypovídá o vybarvovacích a krycích schopnostech pigmentů.

Do organického pojiva byly aplikovány vzorky podrobené finální teplotě výpalu 1300 °C a připravené syntézním způsobem č.3 a uhličitanovou metodou. Ke zjištění barevných vlastností pigmentů v plném tónu byl vždy navážen zhruba 1 g pigmentu, který byl následně rozetřen v achátové třecí misce. K takto připravenému pigmentu bylo přidáno asi 1,5 cm³ disperzního akrylátového laku a pomocí tloučku byl pigment spolu s organickým pojivovým systémem

zpracován až do vzniku husté pasty schopné tečení. Takto připravená pasta byla pomocí ocelové špachtle přenesena na neabsorbující bílý lesklý papír tak, aby pasta vytvořila tenkou linii na okraji papíru. Tažením pomocí Birdova aplikátoru o šířce štěrbin 100 μm přes vrstvu naneseného pigmentu došlo k vytvoření hladké rovné vrstvy nátěrového filmu. Nátěry byly vždy ponechány samovolnému schnutí na vzduchu po dobu asi 2 hodin. Poté byly podrobeny zkoušce barevných vlastností na spektrofotometru Color Quest XE.

3.8 SIMULACE SLUNEČNÍHO ZÁŘENÍ

Dále byla sledována světlostálost pigmentů v prášku. Měření bylo prováděno se vzorky vypálenými na 1300 °C s koncentrací vnášeného dopantu $x = 0,05$ připravenými syntézním způsobem č.3 a uhličitanovou metodou. Ke sledování světlostálosti byl použit přístroj Q – SUN a měření bylo prováděno dle platné normy ČSN EN ISO 787 – 15:1995. Denní světlo bylo simulováno xenonovou výbojkou. Intenzita ozáření v rovině držáku byla 0,51 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ při vlnové délce 340 nm a simulace probíhala při teplotě černého tělesa 65 °C bez ostříku vzorku pro simulaci srážek. Jeden testovací cyklus měl délku 216 hodin. Celkem byly provedeny 2 cykly měření. Po každém cyklu byla změřena barevnost exponované plochy a byla porovnána s neexponovanými vzorky.

3.9 MĚŘENÍ SPECIFICKÉHO POVRCHU

Vybrané vzorky byly podrobeny měření specifického povrchu vyhodnocením BET izotermy. K tomu byl použit přístroj NOVA 1200e. Po zapnutí přístroje, vývěvy a spuštění plynů byla na analytických vahách zvážena prázdná kyveta s tyčinkou, do které byl poté předložen vzorek. Kyveta s tyčinkou i se vzorkem byla opět zvážena. Následovalo odplynění vzorku vložení kyvety do zahřívacího vaku, zasunutím do držáku a ručním nastavením odplynění vzorku po dobu 4 hodin při teplotě 200 °C. Po uplynutí 4 hodin bylo vypnuto odplynění, kyveta byla vyndána ze zahřívacího vaku a byla zvážena na analytických vahách. Hmotnost kyvety se vzorkem a tyčinkou byla opět zaznamenána. Poté byla kyveta se vzorkem a tyčinkou vložena do úchyty měřicí stanice, na základnu pod kyvetu byla vložena Dewarova nádoba s tekutým dusíkem, a byla spuštěna analýza v programu NOVWIN.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V následujících kapitolách jsou hodnoceny některé chemické, fyzikální a technologické vlastnosti připravených pigmentů typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$, kde x nabývá hodnot 0,05; 0,1; 0,2 a A představuje dopující prvky Fe, Mn, V, Ga a Eu. Reakční směsi byly připraveny uvedenými čtyřmi syntézními způsoby a byly postupně vypalovány na teploty 950 °C, 1000 °C, 1200 °C a 1300 °C.

Po každém výpalu byla provedena rentgenová difrakční analýza, pomocí níž byl především sledován vliv teploty výpalu na fázové složení připravené sloučeniny.

Sledovanou vlastností všech připravených pigmentů byla barevnost, jež byla měřena přístrojem Color Quest XE. Barevnost byla u všech vzorků měřena v prášku a u vzorků s teplotou výpalu 1300 °C byla měřena i po jejich aplikaci do organického pojivového systému. Byl sledován vliv teploty výpalu a koncentrace vnášeného dopantu na výsledné vybarvení.

Dále byla za pomoci přístroje MasterSizer 2000/MU sledována distribuce velikosti částic a její změny spjaté s teplotou výpalu a koncentrací vnášeného dopantu, u pigmentů vypálených na teplotu 1000 °C byla zkoumána také jejich termická stabilita pomocí žárového mikroskopu.

U vzorků vypálených na teplotu 1300 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ byla sledována i jejich sluneční stabilita, dále byl měřen měrný povrch a pomocí skenovacího elektronového mikroskopu byla sledována i morfologie částic pigmentů, přičemž byl primárně sledován vliv použitých syntézních způsobů na uvedené vlastnosti.

4.1 VLIV SYNTÉZNÍHO ZPŮSOBU NA FÁZOVÉ SLOŽENÍ VZORKŮ $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$

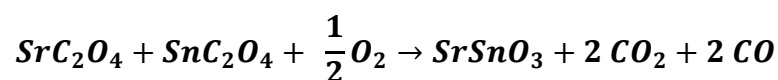
4.1.1 FÁZOVÉ SLOŽENÍ VZORKŮ PŘIPRAVENÝCH ŠŤAVELANOVOU METODOU

Perovskitové sloučeniny odvozené od základní struktury SrSnO_3 byly připravovány třemi šťavelanovými metodami dle rovnic 1-3 (kap. 3.2.1). Část iontů Sn^{4+} byla substituována ionty Fe, Mn, Ga V za vzniku sloučenin, jejichž předpokládané složení vyjadřuje obecný vzorec $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$. Dále byla provedena částečná substituce iontů Sr^{2+} ionty Eu^{3+} a předpokládán vznik sloučeniny $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{SnO}_3$. Rozsah substituce iontů Sn^{4+} , resp. Sn^{2+} byl definován hodnotou $x = 0,05 - 0,2$.

Reakční směsi byly připraveny ze surovin, jejichž navážky byly spočítány ze stechiometrie rovnic 1 a 2 upravených pro vnesení dopantů do vznikající struktury perovskitu v množství $x = 0,05$ ve formě $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 , Ga_2O_3 a V_2O_5 . Ve všech případech po homogenizaci vznikla z reakční směsi pastovitá a rychle tuhnoucí směs, kterou prakticky nebylo možné dále zpracovat, protože velmi rychle tuhla už v samotné achátové misce hmoždířového mlýnu. Přestože byly syntézy opakovány několikrát, vždy poskytly těžce zpracovatelný, lepkavý produkt a z praktického a časového hlediska bylo tedy od prvních dvou šťavelanových metod odstoupeno.

Třetí, šťavelanová metoda, popisuje vznik perovskitové sloučeniny SrSnO_3 podle reakční rovnice 3 (kap. 3.2.1). U sloučenin obecného vzorce $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{SnO}_3$, kde $x = 0,05; 0,1; 0,2$, byly dopanty vnášeny ve formě Fe_2O_3 , MnCO_3 , V_2O_5 , Ga_2O_3 a Eu_2O_3 .

Nejprve byl sledován vznik sloučeniny SrSnO_3 a tedy fázové složení zpracované reakční směsí v závislosti na teplotě kalcinace. Navážka výchozích látek byla spočítána dle stechiometrie již dříve uvedené rovnice obecně popisující způsob šťavelanové přípravy č. 3:



Zhomogenizovaná reakční směs byla podrobena výpalu postupně na teploty 300 °C, 500 °C, 950 °C, 1200 °C a 1300 °C a po každém výpalu bylo sledováno fázové složení vzorku. Na obrázku 7 a 8 jsou uvedeny difraktogramy kalcinačních produktů, jež dokumentují fázové složení vzorku po jednotlivých teplotách výpalu. Důvodem pro tyto kroky bylo určení teploty

vzniku hostitelské mřížky a sledování všech fázových změn, ke kterým může v průběhu výpalu dojít.

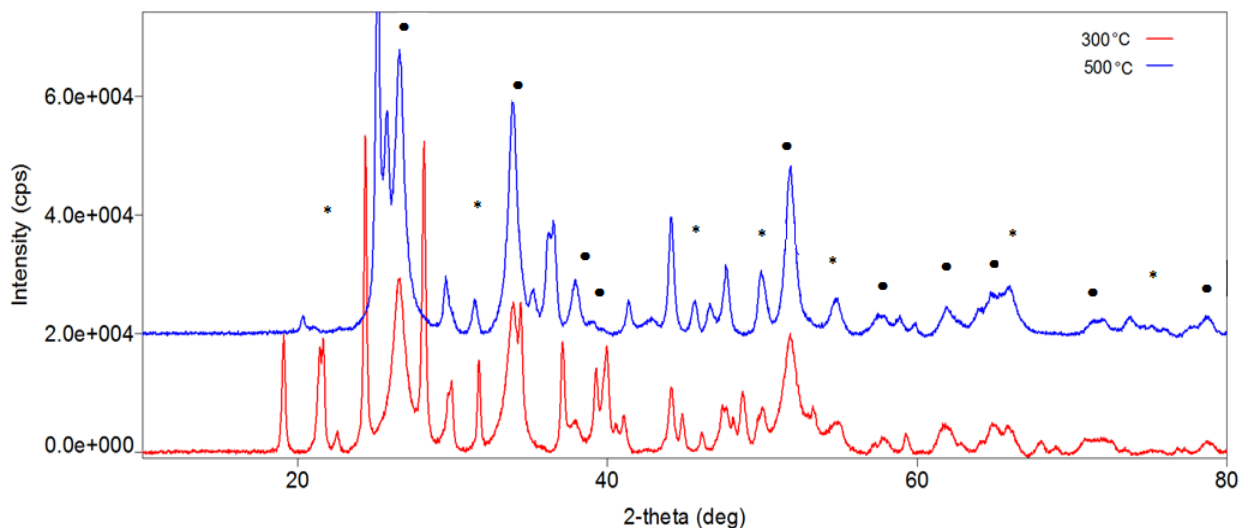
Spodní červená křivka záznamu na *obrázku 7* představuje záznam vzorku vypáleného na 300 °C. Z difraktogramu vyplývá, že vzorek je po této teplotě výpalu třífázový. Byly identifikovány linie odpovídající vznikajícím fázím SnO₂, SrCO₃ a některé píky již byly přiřazeny perovskitu SrSnO₃. Píky odpovídající perovskitové fázi, které se vyskytují při hodnotách úhlu 2 Θ cca 22, 31, 45, 50, 56, 65 a 74, jsou vyznačeny na obrázku znakem (*). Píky odpovídající sloučenině SnO₂ jsou patrné při úhlech cca 26, 34, 36, 38, 54, 58, 62, 68, 75 a 78 2 Θ a jsou označeny symbolem (•). Ostatní linie zaznamenané na difraktogramu odpovídají přítomnosti fáze SrCO₃.

Zvýšením teploty výpalu na 500 °C (modrá křivka) se nepatrně zvýšila intenzita signálu odpovídající fázi perovskitu, přičemž na difraktogramu byly opět identifikovány linie odpovídající přítomnosti dalších dvou fází, a to opět SrCO₃ a SnO₂.

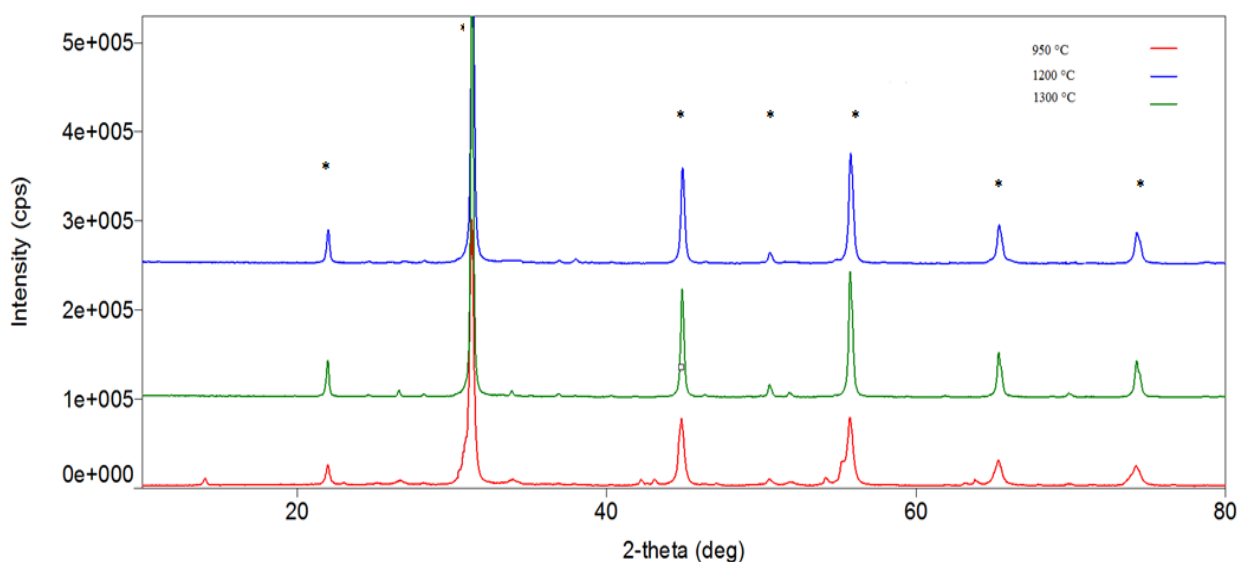
Z *obrázku 8* je patrné, že teprve teplota výpalu 950 °C (zelená křivka) poskytla dvoufázový systém, u kterého převažuje perovskitová fáze SrSnO₃ vyznačen na obrázku znakem (*) nad sekundární vznikající fází Sr₂SnO₄. Hodnoty RIR, naznačující vzájemný poměr jednotlivých fází ve vzorku ukazují, že zastoupení perovskitové fáze ve vzorku je cca 96 %.

U teploty výpalu 1200 °C (fialová křivka) došlo ke zvýšení hodnoty RIR u perovskitové fáze na cca 98 %, druhou detekovanou fází byla opět sloučenina Sr₂SnO₄.

Jednofázový systém s výraznými sedmi píky odpovídající právě sloučenině SrSnO₃ poskytla až teplota výpalu 1300 °C (vrchní červená křivka). Na difraktogramu byly tedy detekovány pouze linie odpovídající sloučenině SrSnO₃ (01 - 081 - 2514), která krystalizuje v orthorombické soustavě a je popsána mřížkovými parametry a = 0,571126 nm, b = 0,80840 nm, c = 0,57076 nm.



Obrázek 7: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny SrSnO_3 (teplota výpalu 300 °C a 500 °C)

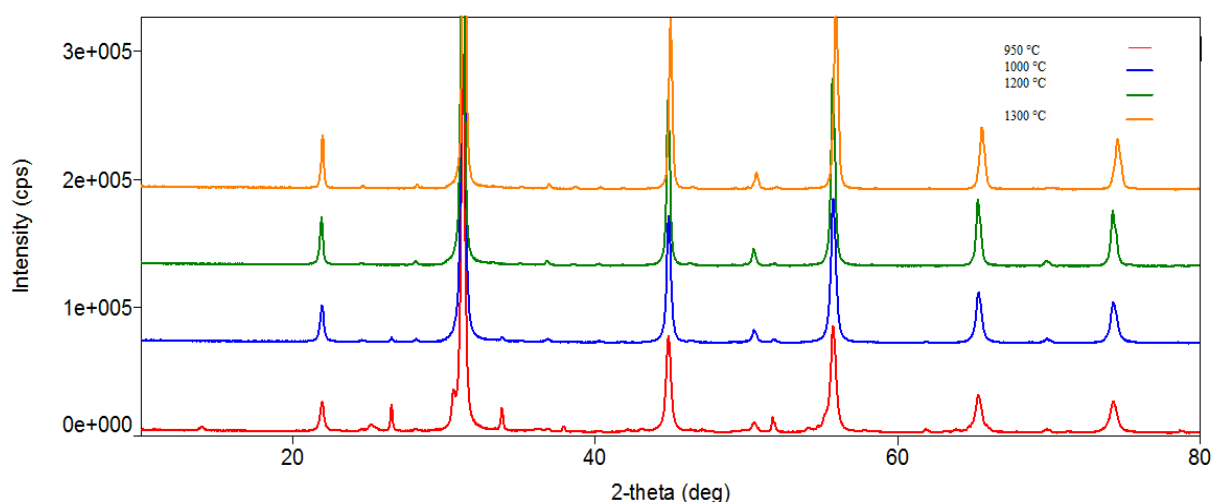


Obrázek 8: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny SrSnO_3 (teplota výpalu 950 °C, 1200 °C a 1300 °C)

Na základě uvedených výsledků byly poté připraveny stejným způsobem dopované perovskitové sloučeniny obecného vzorce $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{SnO}_3$, kde $x = 0,05; 0,1; 0,2$, výpalem při teplotách 950 °C, 1000 °C, 1200 °C a 1300 °C.

Spodní červená křivka záznamu na obrázku 9 představuje záznam po výpalu vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ na 950 °C. Z difraktogramu vyplývá, že vzorek je třífázový. Byly zde identifikovány linie odpovídající fázím SnO_2 , Sr_2SnO_4 a SrSnO_3 . Vzhledem k tomu, že nebyly

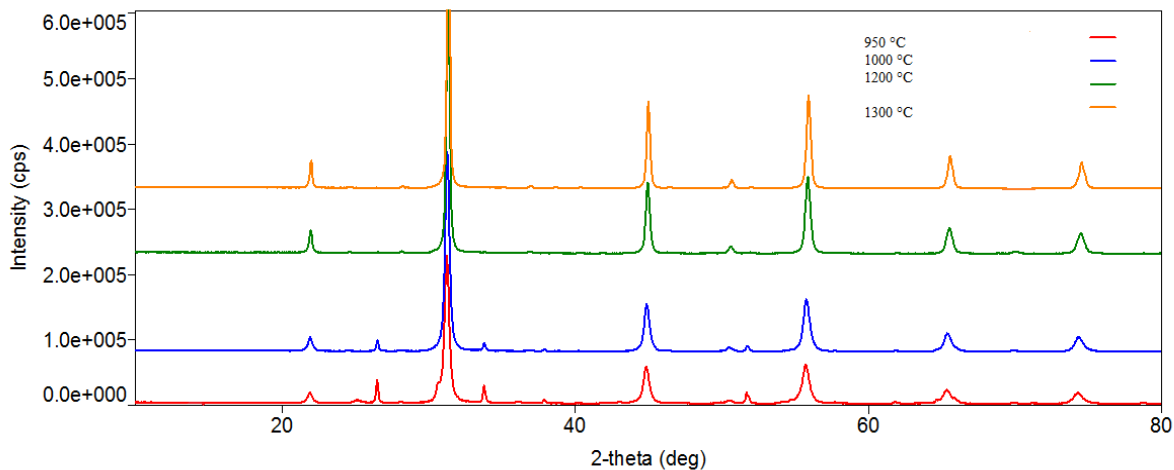
identifikovány žádné linie, jež by odpovídaly sloučenině Fe_2O_3 , lze předpokládat, že došlo k zabudování vnášeného dopantu do vznikající mřížky perovskitu. Hodnoty RIR, vyjadřující vzájemný poměr jednotlivých fází ve vzorku ukazují, že zastoupení perovskitové fáze ve vzorku je cca 85 %. Zvýšením teploty výpalu na 1000 °C (modrá křivka) se nepatrně zvýšila intenzita signálu odpovídající fázi perovskitu, intenzita signálu fáze SnO_2 se naopak snížila. Již zcela vymizela fáze Sr_2SnO_4 a systém se stal dvoufázovým. Teplota výpalu 1200 °C (zelená křivka) již poskytla jednofázový systém tvořený SrSnO_3 , který potvrdila i finální teplota výpalu vzorku na 1300 °C (žlutá křivka). Vnášením železitého kationtu do perovskitové struktury došlo k nepatrnému posunu difrakčních linií odpovídající fázi SrSnO_3 a mřížkové parametry měly u finální teploty výpalu vzorku hodnotu $a = 0,57000$ nm, $b = 0,80608$ nm a $c = 0,57002$ nm.



Obrázek 9: Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrSn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$

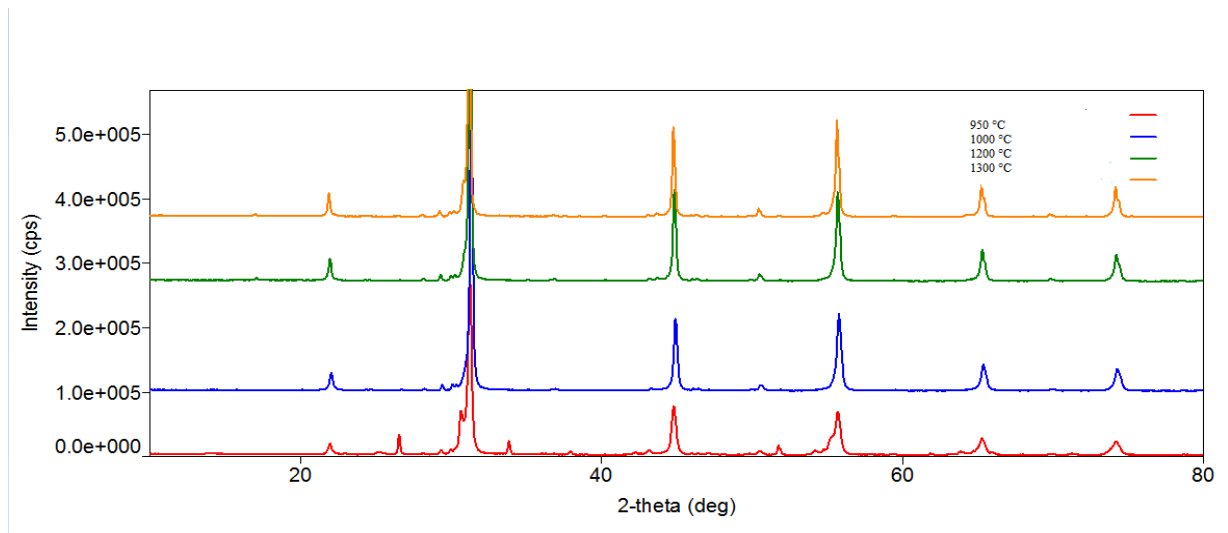
Obrázek 10 naznačuje vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrSn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$. Spodní červená křivka představuje záznam po teplotě výpalu na 950 °C a v tomto případě byl zjištěn dvoufázový systém. Majoritní fází byla sloučenina SrSnO_3 s hodnotou RIR 95,5 %. Vedlejší fází byla sloučenina SrMnO_3 . Zvýšení teploty výpalu na 1000 °C (modrá křivka) poskytlo opět dvoufázový systém, kde majoritní fází byla sloučenina SrSnO_3 a detekována byla stále i fáze SnO_2 . Zvýšením teploty výpalu na 1200 °C (zelená křivka) došlo ke vzniku jednofázového systému, což potvrdila i finální teplota výpalu (žlutá křivka). Zabudováním dopujících iontů opět došlo k nepatrnému posunu difrakčních linií, mřížkové parametry u dopované

perovskitové fáze měly hodnotu $a = 0,57010$ nm, $b = 0,80625$ nm a $c = 0,57013$ nm, tedy nižší hodnoty, než byly zjištěny u nedopované perovskitové fáze.



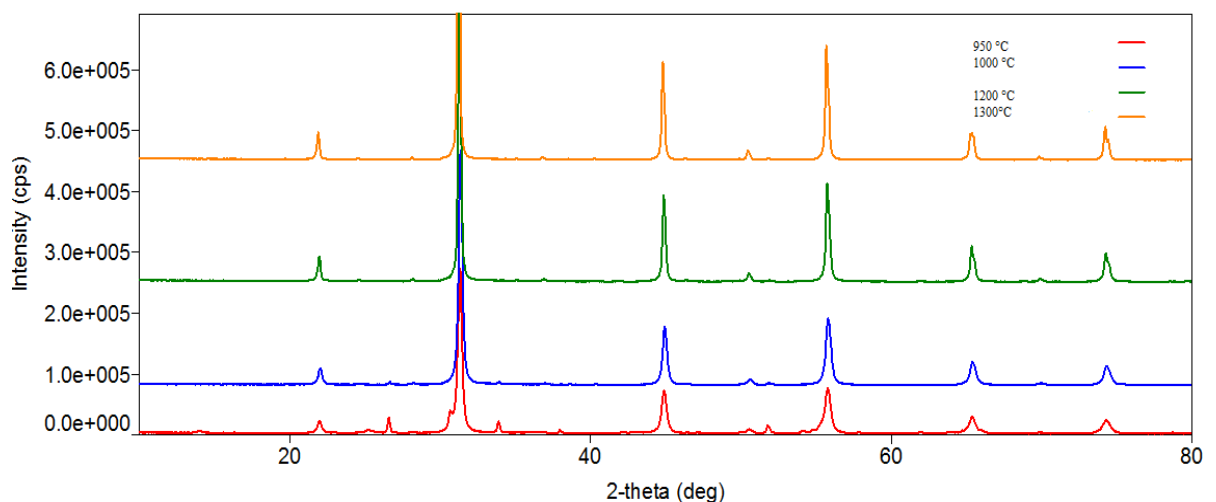
Obrázek 10: Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $SrSn_{0,95}Mn_{0,05}O_3$

Spodní červená křivka na obrázku 11 znázorňuje fázové složení vzorku $SrSn_{0,95}V_{0,05}O_3$ po výpalu na 950 °C. V systému byly detekovány čtyři fáze, a to majoritní perovskitová fáze $SrSnO_3$, dále pak sloučeniny Sr_2VO_4 , VO_2 a SnO_2 . Zvýšením teploty výpalu na 1000 °C (modrá křivka) došlo ke změně fázové složení ve smyslu vzniku nové fáze $Sr_3V_2O_7$ a V_7O_{13} doprovázející fázi $SrSnO_3$. Teplota výpalu 1200 °C (zelená křivka) poskytla dvoufázový systém s převládající perovskitovou fází a doprovodnou fází VO_2 . Sloučenina byla po finální teplotě výpalu tvořena třemi fázemi, a to $SrSnO_3$, $Sr_3V_2O_7$ a Sr_2VO_4 . Nejlepšího fázového složení bylo tedy dosaženo po teplotě výpalu na 950 °C, kde hodnota RIR pro dopovaný perovskit činila 94,3 % a se zvyšující se teplotou výpalu klesal obsah perovskitové fáze ve vzorku.



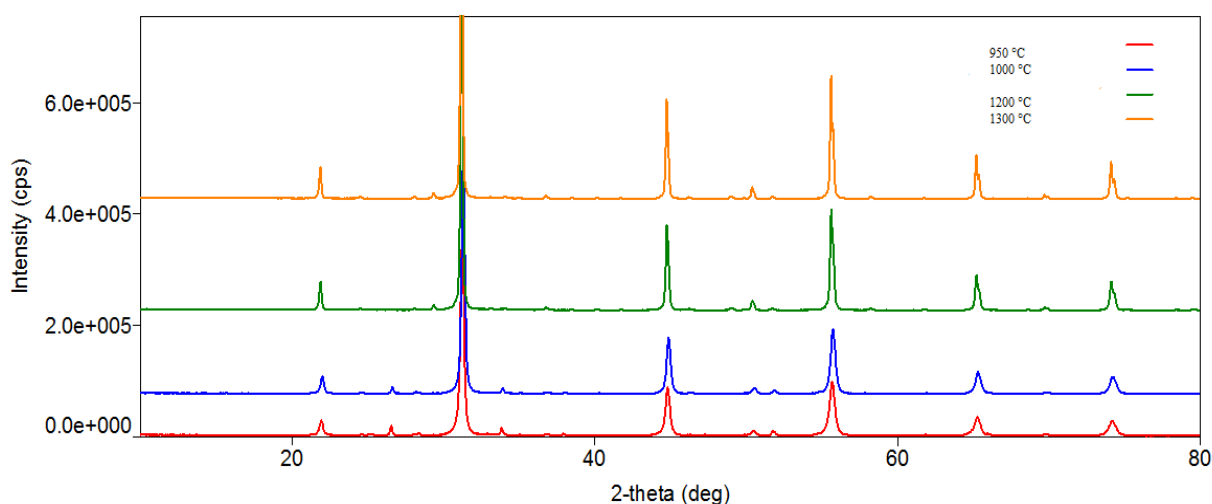
Obrázek 11: Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrSn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$

Obrázek 12 představuje vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrSn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$. Spodní červená křivka představuje záznam po výpalu vzorku na 950 °C a z difraktogramu vyplývá, že byly detekovány tři fáze, a to majoritní SrSnO_3 v doprovodu sloučenin Sr_2SnO_4 a SnO_2 . Zvýšení teploty výpalu na 1000 °C (modrá křivka) vedlo ke vzniku dvoufázového systému, hodnota RIR perovskitové fáze činila 99,2%, zbytek tvořila fáze SnO_2 . Teploty výpalu 1200 °C a 1300 °C poskytly již jednofázový produkt, dopovaný perovskit krystalizující v orthorombické soustavě s mřížkovými parametry $a = 0,57044$ nm, $b = 0,80649$ nm a $c = 0,57031$ nm.



Obrázek 12: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$

Fázové složení vzorku $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ po výpalu na $950\text{ }^\circ\text{C}$ je uvedeno na *obrázku 13* červeně. Ve vzorku byly detekovány linie odpovídající přítomnosti fází SrSnO_3 , SnO_2 a Eu_2O_3 . Jelikož byla detekována fáze Eu_2O_3 , dá se usuzovat, že při této teplotě zatím nedochází k zabudování iontů europia do vznikající struktury perovskitu. Zvýšení teploty výpalu na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (modrá křivka) způsobilo zvýšení intenzity signálu odpovídající fázi perovskitu, vedle kterého byly i v tomto případě detekovány fáze SnO_2 a Eu_2O_3 . Po výpalu vzorku na teplotu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (zelená křivka) došlo v systému s majoritní fází SrSnO_3 ke vzniku nové doprovodné fáze $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Po výpalu vzorku na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (žlutá křivka) vznikl opět dvoufázový systém, došlo ke zvýšení intenzity signálu odpovídající dopované perovskitové fázi a dále byla detekována fáze Eu_2O_3 s hodnotou RIR 87,5 %. U takto vzniklé dopované perovskitové fáze byly zjištěny hodnoty mřížkových parametrů $a = 0,57117\text{ nm}$, $b = 0,80761\text{ nm}$ a $c = 0,57108\text{ nm}$. Tyto hodnoty se nejvíce blíží zjištěným hodnotám mřížkových parametrů u nedopovaného perovskitu.



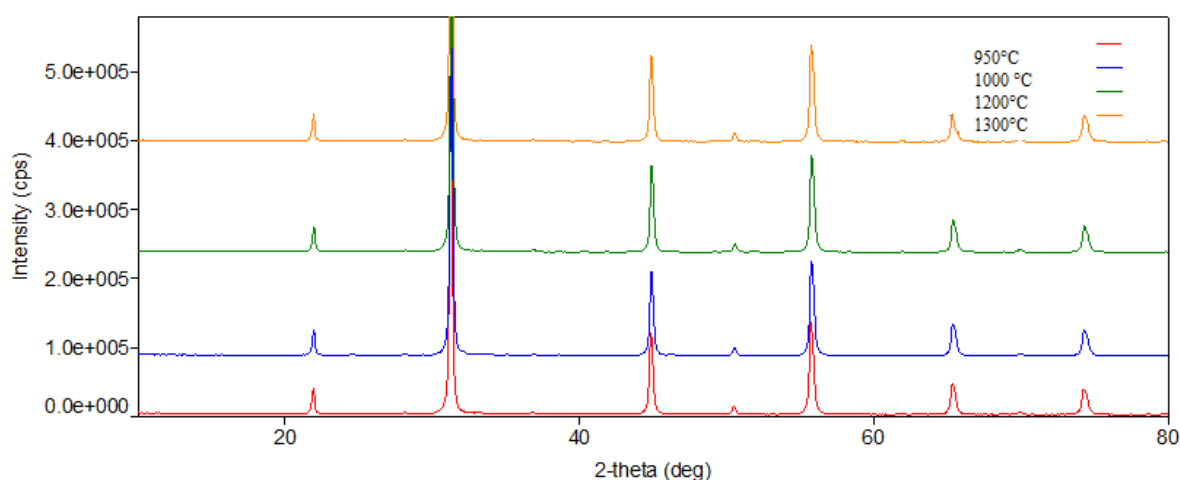
Obrázek 13: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$

Stejným způsobem bylo po každé teplotě výpalu zkoumáno i fázové složení vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{AxO}_3/(\text{Sr}_{1-x}\text{SnAxO}_3)$ připravených šřavelanovým způsobem č. 3, kdy rozsah substituce iontů Sn^{4+} , resp. Sr^{2+} byl zvýšen na hodnoty $x = 0,1$ a $0,2$. Fázové složení vzorků po teplotě výpalu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ znázorňuje tabulka číslo 1 a difraktogramy těchto sloučenin jsou uvedeny v příloze na *obrázcích I-VIII*.

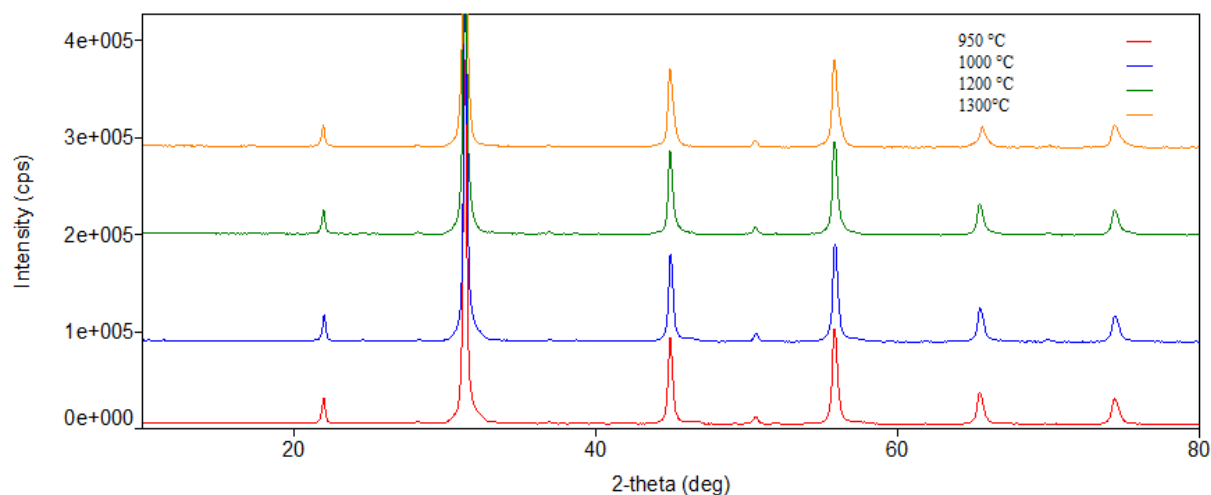
Tabulka 1: Fázové složení vzorků $SrSn_{1-x}A_xO_3/(Sr_{1-x}SnA_xO_3)$, kde $x = 0,1$ a $0,2$ po teplotě výpalu 1200 °C a 1300 °C

Vzorek	Teplota výpalu	Identifikované fáze
$SrSn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$	1200 °C	$SrSnO_3$
	1300 °C	$SrSnO_3$
$SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$	1200 °C	$SrSnO_3, SrMnO_3$
	1300 °C	$SrSnO_3, SrMnO_3$
$SrSn_{0,9}V_{0,1}O_3$	1200 °C	$SrSnO_3, Sr_3(VO_4)_2, Sr_2V_2O_7$
	1300 °C	$SrSnO_3, Sr_3(VO_4)_2,$
$SrSn_{0,9}Ga_{0,1}O_3$	1200 °C	$SrSnO_3, SnO_2$
	1300 °C	$SrSnO_3, SnO_2$
$Sr_{0,9}SnEu_{0,1}O_3$	1200 °C	$SrSnO_3, Eu_2Sn_2O_7$
	1300 °C	$SrSnO_3, Eu_2O_3$
$SrSn_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	1200 °C	$SrSnO_3$
	1300 °C	$SrSnO_3$
$SrSn_{0,8}Mn_{0,2}O_3$	1200 °C	$SrSnO_3, SrMnO_3, Mn_3O_4$
	1300 °C	$SrSnO_3, SrMnO_3$
$SrSn_{0,8}V_{0,2}O_3$	1200 °C	$SrSnO_3, SnO_2$
	1300 °C	$SrSnO_3, SnO_2$
$SrSn_{0,8}Ga_{0,2}O_3$	1200 °C	$SrSnO_3, SrGa_2O_4, SnO_2,$
	1300 °C	$SrSnO_3$
$Sr_{0,8}SnEu_{0,2}O_3$	1200 °C	$SrSnO_3, Eu_2O_3, SnO_2$
	1300 °C	$SrSnO_3, Eu_2O_3$

Obrázek 14 naznačuje, že v případě sloučeniny $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ došlo ke vzniku jednofázového systému již u teploty výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$, u sloučeniny $\text{SrSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ vznikla jednofázová struktura až po výpalu na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (obrázek 15). Mřížkové parametry dopovaných perovskitů v případě, že $x = 0,1$, mají hodnoty $a = 0,57000\text{ nm}$, $b = 0,80608\text{ nm}$ a $c = 0,57002\text{ nm}$ a prostorovou grupu 62: Pnma. V případě koncentrace vnášených dopantů $x = 0,2$ mají mřížkové parametry perovskitu hodnoty $a = 0,5696\text{ nm}$, $b = 0,57063\text{ nm}$ a $c = 0,80579\text{ nm}$ a prostorovou grupu 62: Pbnm. Vzorky, které byly dopovány železem, poskytly tedy po finální teplotě výpalu ve všech případech, kdy koncentrace vnášeného dopantu byla $x = 0,05$, $0,1$ a $0,2$, jednofázový systém.



Obrázek 14: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$



Obrázek 15: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

Ve srovnání s difraktogramy sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ nedošlo u sloučenin $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ (obrázek I a II v příloze) ani po teplotě výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ke vzniku jednofázové struktury. Po teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$ byly u obou vzorků detekovány fáze SrSnO_3 a doprovodná fáze SrMnO_3 , přičemž u vzorku $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ bylo zjištěno dle hodnoty RIR nižší zastoupení perovskitové fáze než u vzorků s koncentrací vnášeného dopujícího prvku $x = 0,05$ a $0,1$.

Z hlediska fázového složení poskytla teplota výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ u sloučeniny $\text{SrSn}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_3$ dvoufázový systém, kde hodnota RIR u perovskitové fáze měla hodnotu $91,3\%$, tedy více, než v případě sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$, a zbytek byl tvořen fází $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. Dále bylo zjištěno, že sloučenina $\text{SrSn}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$ poskytla ve všech případech teploty výpalu dvoufázový produkt, kde se vedle majoritní fáze SrSnO_3 vyskytovala fáze SnO_2 (obrázky III a IV).

Podobně byly vyhodnoceny vzorky $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$ (obrázek V a VI) u kterých bylo zjištěno, že jednofázová struktura vznikla v případě sloučeniny $\text{SrSn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$ až po teplotě výpalu na $1300\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž mřížkové parametry perovskitové fáze měly hodnoty $a = 0,57039\text{ nm}$, $b = 0,80645\text{ nm}$ a $c = 0,57025\text{ nm}$. U sloučeniny $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$ nedošlo ke vzniku jednofázové struktury vůbec.

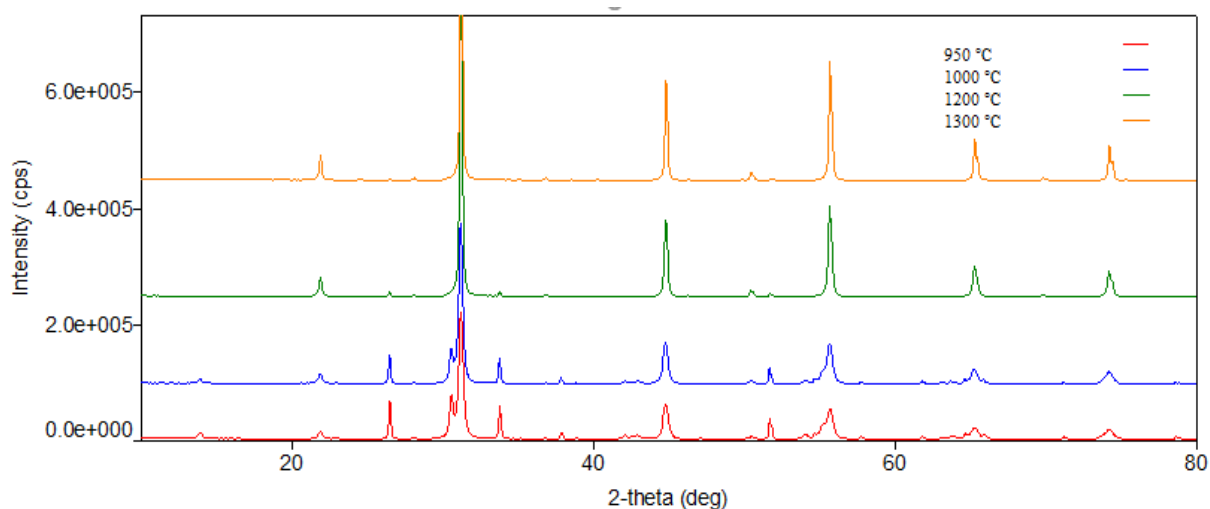
Srovnáním difraktogramů sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ s difraktogramy sloučenin $\text{Sr}_{0,9}\text{SnEu}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,8}\text{SnEu}_{0,2}\text{O}_3$ (obrázek VII a VIII) u teploty výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ bylo zjištěno, že se zvyšující se koncentrací vnášeného europitého iontu byly detekovány linie patřící fázi Eu_2O_3 , které měly intenzitu, tedy i hodnoty RIR větší, než v případě koncentrace vnášených dopantů $x = 0,05$. V případě sloučeniny $\text{Sr}_{0,9}\text{SnEu}_{0,1}\text{O}_3$ činila hodnota RIR patřící fázi Eu_2O_3 $0,783\%$ a v případě sloučeniny $\text{Sr}_{0,8}\text{SnEu}_{0,2}\text{O}_3$ to bylo dokonce $14,32\%$.

4.1.2 FÁZOVÉ SLOŽENÍ VZORKŮ PŘIPRAVENÝCH UHLIČITANOVOU METODOU

Čtvrtá, uhličitanová metoda, kterou popisuje rovnice 4 (kap.3.2.1), byla taktéž použita k přípravě sloučenin obecného vzorce $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{SnO}_3$, kde $x = 0,05$ a kde dopanty byly vnášeny ve formě $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , Eu_2O_3 a Ga_2O_3 . Zhomogenizovaná reakční směs byla opět podrobena postupnému výpalu na $950\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a po každém výpalu bylo zkoumáno fázové složení.

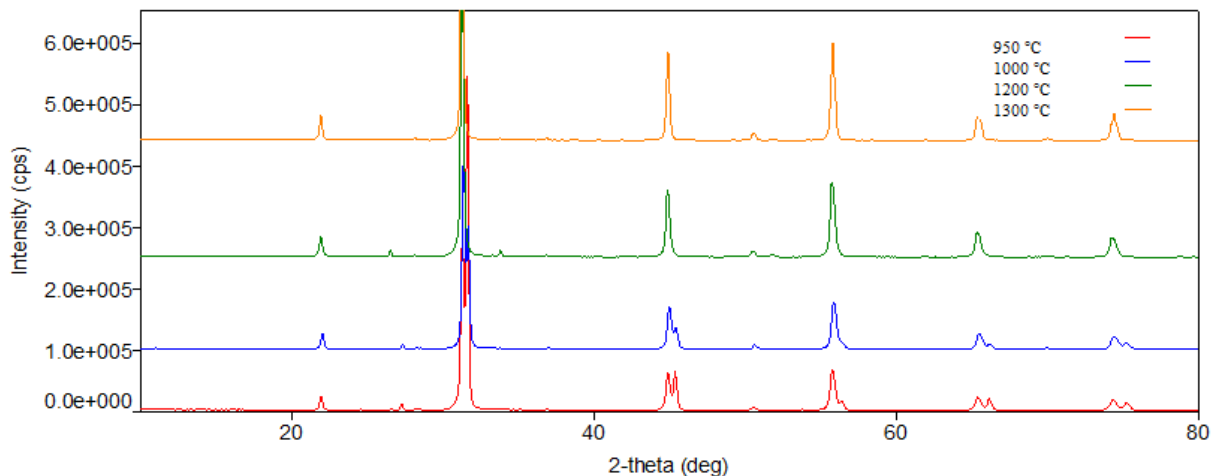
Spodní křivka na obrázku 16 představuje záznam produktu $\text{Sr}_{0,95}\text{SnFe}_{0,05}\text{O}_3$ po teplotě výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž ve vzorku byly detekovány tři fáze, a to SrSnO_3 , SnO_2 a Sr_2SnO_4 . Zvýšením teploty výpalu na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (modrá křivka) došlo ke zvýšení intenzity signálu patřícímu perovskitové fázi a naopak se snížila intenzita signálu u fáze Sr_2SnO_4 a SnO_2 . Teplota výpalu

1200 °C (zelená křivka) již poskytla systém dvoufázový, s majoritní fází SrSnO_3 a minoritní fází SnO_2 . V tomto smyslu zůstal systém dvoufázový i po teplotě výpalu 1300 °C (žlutá křivka), i když hodnota RIR přiřazená fázi perovskitu byla již vysoká a měla hodnotu 99,3 %. Ve srovnání se šřavelanovou metodou č. 3 bylo tedy dosaženo horšího fázového složení, jelikož v systému byly i po finální teplotě výpalu detekovány linie odpovídající fázi SnO_2 .



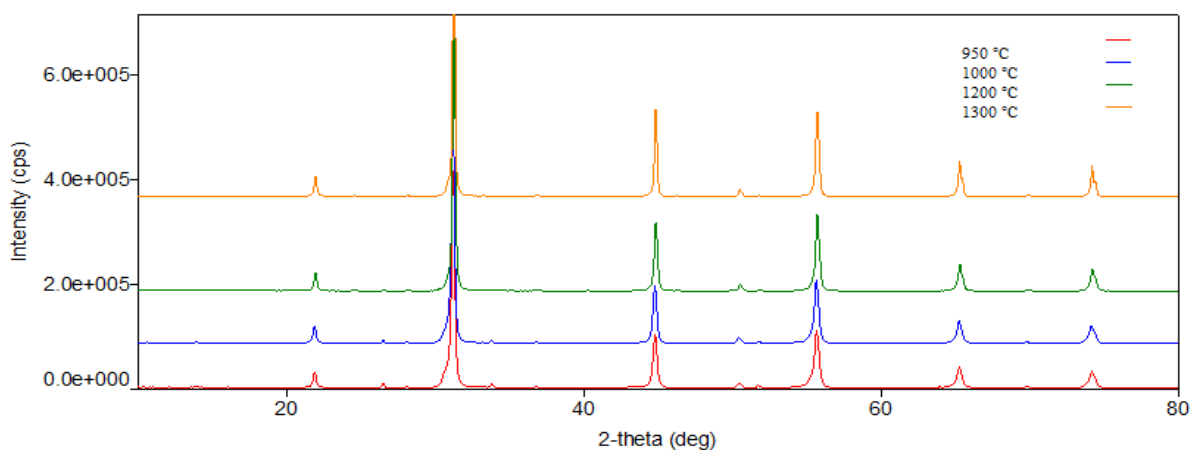
Obrázek 16: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{Sr}_{0.95}\text{SnFe}_{0.05}\text{O}_3$ připravené uhličitanovou metodou

Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ připravené uhličitanovou metodou znázorňuje obrázek 17. Teplota výpalu 950 °C poskytla třífázový systém tvořený sloučeninami SrSnO_3 , SnO_2 a Sr_2SnO_4 . Zvýšení teploty výpalu na 1000 °C s sebou přineslo dle hodnoty RIR vyšší zastoupení perovskitové fáze ve vzorku. Po teplotě výpalu 1200 °C byly detekovány dvě fáze, majoritní SrSnO_3 a doprovodná SnO_2 . Tento systém poskytla i finální teplota výpalu. Na rozdíl od šřavelanové metody č. 3 byla po finální teplotě výpalu v systému detekována právě fáze SnO_2 a nikoli SrMnO_3 .



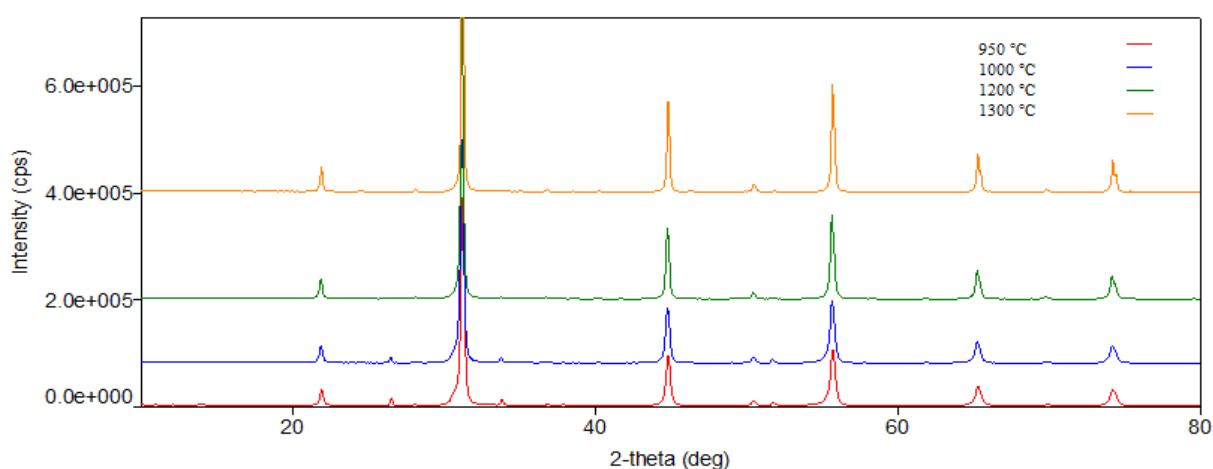
Obrázek 17: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $Sr_{0.95}SnMn_{0.05}O_3$ připravené uhličitanovou metodou

V případě sloučeniny $SrSn_{0.95}V_{0.05}O_3$ připravené uhličitanovou metodou bylo zjištěno po teplotě výpalu 950 °C třífázové složení tvořené sloučeninami $SrSnO_3$, SnO_2 a Sr_2SnO_4 , stejně tak v případě teploty výpalu 1000 °C. Po výpalu na 1200 °C se stal vzorek jednofázovým a po výpalu na 1300 °C byly zjištěny hodnoty mřížkových parametrů dopovaného perovskitu $a = 0,57054$ nm, $b = 0,80685$ nm a $c = 0,57057$ nm. Ve srovnání s předešlou šřavelanovou metodou tedy došlo ke vzniku jednofázové struktury.



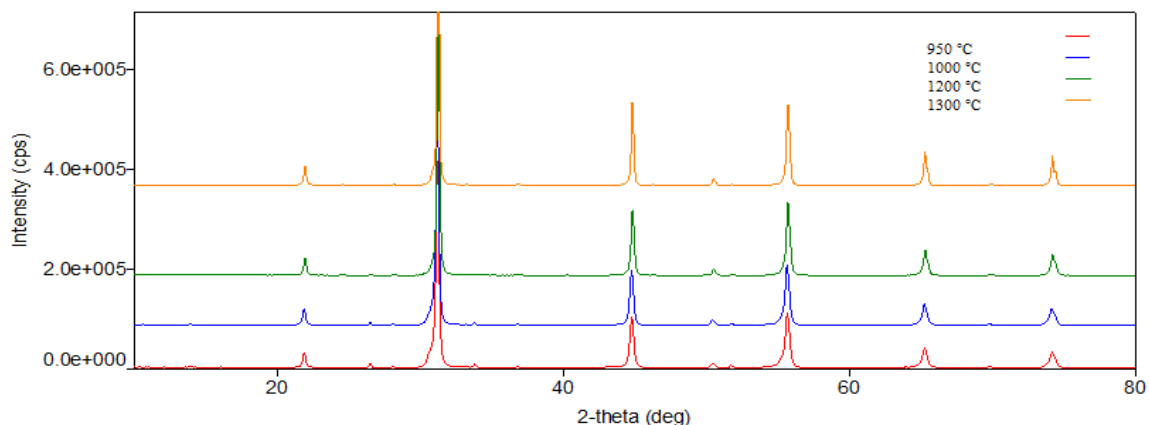
Obrázek 18: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $Sr_{0.95}SnV_{0.05}O_3$ připravené uhličitanovou metodou

Spodní červená křivka na *obrázku 19* patřícímu sloučenině $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$ naznačuje, že po teplotě výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$ byl připraven třífázový vzorek tvořený sloučeninami SrSnO_3 , SnO_2 a Sr_2SnO_4 , přičemž teplota výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ poskytla již dvoufázový systém tvořený SrSnO_3 a SnO_2 . Po teplotě výpalu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ bylo zjištěno ve srovnání s teplotou výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ vyšší zastoupení perovskitové fáze a po výpalu na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ byl detekován již jednofázový systém, přičemž u dopovaného perovskitu byly zjištěny hodnoty mřížkových parametrů $a = 0,57030\text{ nm}$, $b = 0,80646\text{ nm}$ a $c = 0,57030\text{ nm}$, které jsou nepatrně větší než u vzorku $\text{SrSn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$ připraveného štávelanovou metodou č. 3.



Obrázek 19: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnGa}_{0,05}\text{O}_3$ připravené uhličitanovou metodou

Nakonec byla fázové analýze podrobena i sloučenina $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ připravená uhličitanovou metodou. Bylo zjištěno, že po teplotě výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$ byl systém tvořen třemi fázemi, a to majoritní SrSnO_3 fází a fázemi SnO_2 a Eu_2O_3 , stejně tomu bylo i po výpalu na $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Po teplotě výpalu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ byly detekovány už jen dvě fáze, a to perovskitová v doprovodu sloučeniny Eu_2O_3 . Složení se po teplotě výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ nezměnilo, zvýšil se pouze obsah perovskitové fáze, což podle hodnoty RIR činilo 99,2 %.



Obrázek 20: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $Sr_{0,95}SnEu_{0,05}O_3$ připravené uhličitanovou metodou

4.2 GRANULOMETRICKÁ ANALÝZA SLOUČENIN $SrSn_{1-x}A_xO_3$ a $Sr_{1-x}SnA_xO_3$

Všechny připravené vzorky byly podrobeny analýze distribuce velikosti částic, přičemž byl sledován vliv teploty a koncentrace vnášených dopantů na naměřené hodnoty. Vzorky připravené šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou po teplotě výpalu 1300 °C byly taktéž pozorovány skenovacím elektronovým mikroskopem, kde byla zjišťována morfologie částic a její souvislost s použitou metodou přípravy. Také byl u vybraných vzorků měřen jejich měrný povrch, kde byl opět sledován vliv teploty výpalu a použité metody.

4.2.1 VLIV TEPLoty VÝPALU A KONCENTRACE VNÁŠENÝCH DOPANTŮ NA VELIKOST ČÁSTIC SLOUČENIN $SrSn_{1-x}A_xO_3$ a $Sr_{1-x}SnA_xO_3$ PŘIPRAVENÝCH ŠŤAVELANOVOU METODOU Č. 3

V tabulce 2 jsou shrnuty výsledky z měření velikosti částic u dopovaných sloučenin $SrSn_{1-x}A_xO_3$ a $Sr_{1-x}SnA_xO_3$, kde $x = 0,05$ po teplotě výpalu 1000 °C. Hodnoty d_{50} se pohybují v intervalu 2,03 – 3,40 μm . Největší parametr span poskytující informace o šířce distribuční křivky vzorku byl zjištěn u sloučeniny $SrSn_{0,95}V_{0,05}O_3$, kdy $span = 5,09$, naopak nejužší distribuční křivka byla zjištěna u sloučeniny $SrSn_{0,95}Ga_{0,05}O_3$, kdy $span = 3,25$.

Tabulka 2: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1000 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ (šťavelanová metoda)

Vzorek	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	0,64	2,03	10,13
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	0,47	2,09	7,50
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	0,52	2,28	12,10
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	0,55	3,40	11,61
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	0,41	1,58	6,41

Zvýšením teploty výpalu na 1200 °C, což shrnuje *tabulka 3*, došlo ke snížení hodnot d_{10} a d_{50} u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$, u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$ došlo ke snížení hodnot všech třech sledovaných veličin. U všech ostatních vzorků došlo ke zvýšení hodnot d_{10} , d_{50} a d_{90} . Nejširší distribuce velikosti částic byla i po opakovaném měření zjištěna u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$.

Tabulka 3: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1200 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ (šťavelanová metoda)

Vzorek	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	0,56	1,78	10,62
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	0,50	2,58	60,00
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	0,57	3,44	39,14
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	0,51	2,60	10,62
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	0,51	1,62	11,22

Teplota výpalu 1300 °C způsobila nepatrné zvýšení hodnot d_{10} u všech vzorků, nejvyšší parametr span byl opět zjištěn u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ tak, jako po teplotě výpalu 1000 °C. Jak uvádí *tabulka 4*, hodnoty střední velikosti částic d_{50} se pohybují v intervalu 1,77 – 5,30 μm , což plně vyhovuje optimální velikosti částic pigmentů aplikovatelných do organického pojivového systému, která by měla ležet v rozmezí hodnot 1-10 μm . Avšak stejný parametr by měli splňovat také hodnoty d_{90} , což vede k závěru, že vzorky obsahující ionty vanadu a galia by bylo vhodné podrobit úpravě velikosti částic. Vlivem výpalu došlo u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ ke snížení hodnot střední velikosti částic, u ostatních vzorků se střední velikost částic naopak zvětšila.

Tabulka 4: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1300 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ (šřavelanová metoda)

Vzorek	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	0,60	1,77	9,91
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	0,63	2,34	9,24
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	0,91	5,30	33,70
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	0,71	3,39	12,23
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	0,84	2,29	7,04

Dále byla měřena distribuce velikosti částic u vzorků s koncentrací vnášeného dopantu $x = 0,1$ po výpalu 1000 °C (*tabulka 5*). U všech vzorků došlo ve srovnání se vzorky s koncentrací vnášeného dopantu $x = 0,05$ a výpalu 1000 °C ke zvýšení hodnoty střední velikosti částic, které se pohybují v intervalu 1,77 – 5,30 μm . Největší míru polydisperzity vykazovaly vzorky $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$.

Tabulka 5: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1000 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,1$ (šřavelanová metoda)

Vzorek	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	0,69	2,23	119,95
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$	0,75	2,23	9,59
$\text{SrSn}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_3$	0,73	2,56	7,19
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$	0,99	4,82	122,31
$\text{Sr}_{0,9}\text{SnEu}_{0,1}\text{O}_3$	0,66	1,77	5,11

Jak uvádí *tabulka 6*, zvýšením teploty výpalu na 1200 °C došlo u vzorků $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$ ke snížení hodnot střední velikosti částic, u zmíněných vzorků došlo také ke snížení míry jejich polydisperzity. Ve srovnání s naměřenými hodnotami v *tabulce 3* byly u všech vzorků kromě $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$ zjištěny vyšší hodnoty střední velikosti částic.

Tabulka 6: Distribuce velikosti částic pigmentů vypálených na 1200 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,1$ (šřavelanová metoda)

Vzorek	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	0,74	1,89	4,95
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$	0,79	2,17	6,38
$\text{SrSn}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_3$	1,10	3,70	14,48
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$	0,69	2,06	6,06
$\text{Sr}_{0,9}\text{SnEu}_{0,1}\text{O}_3$	0,68	1,86	6,24

Finální teplota výpalu s sebou přinesla nárůst hodnot střední velikosti částic u všech vzorků, a až na vzorky $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$ došlo ke snížení jejich polydisperzity. Ve srovnání se vzorky s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ po teplotě výpalu 1300 °C byly naměřeny vyšší hodnoty střední velikosti částic. Výsledky uvádí *tabulka 7*.

Tabulka 7: Distribuce velikosti částic pigmentů vypálených na 1300 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,1$ (šřavelanová metoda)

Vzorek	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	0,84	2,21	8,15
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$	0,97	2,45	6,82
$\text{SrSn}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_3$	1,85	4,84	11,22
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$	1,04	3,84	15,51
$\text{Sr}_{0,9}\text{SnEu}_{0,1}\text{O}_3$	0,89	2,32	5,68

Vzorky, kde koncentrace vnášených dopantů měla hodnotu $x = 0,2$, byly taktéž podrobeny analýze velikosti částic a výsledky po výpalu na 1000 °C udává *tabulka 8*. Hodnoty střední velikosti částic se pohybují v intervalu $1,94 - 6,55\ \mu\text{m}$. Největší polydisperzitu i přes opakované měření vykazoval vzorek $\text{SrSn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$. Ve srovnání s předešlými koncentracemi vnášených dopantů po výpalu 1000 °C byly hodnoty střední velikosti částic nejvyšší.

Tabulka 8: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1000 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,2$ (šťavelanová metoda)

Vzorek	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
$\text{SrSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	0,91	2,40	7,98
$\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	0,97	3,15	11,08
$\text{SrSn}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$	0,97	3,83	29,0
$\text{SrSn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$	1,13	6,55	95,32
$\text{Sr}_{0,8}\text{SnEu}_{0,2}\text{O}_3$	0,57	1,94	8,28

Zvýšení teploty výpalu na 1200 °C (tabulka 9) způsobilo u všech vzorků snížení hodnoty střední velikosti částic a s výjimkou vzorku $\text{SrSn}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$ došlo u všech ostatních vzorků ke zvýšení hodnoty parametru span a tím ke zvýšení míry jejich polydisperzity.

Tabulka 9: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1200 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,2$ (šťavelanová metoda)

Vzorek	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
$\text{SrSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	0,67	2,06	11,34
$\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	0,96	2,81	11,88
$\text{SrSn}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$	1,10	3,31	9,65
$\text{SrSn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$	1,19	4,87	32,11
$\text{Sr}_{0,8}\text{SnEu}_{0,2}\text{O}_3$	0,53	1,94	7,22

Z tabulky 10 vyplývá, že po finální teplotě výpalu došlo k nepatrnému zvýšení hodnot střední velikosti částic, a s výjimkou vzorku $\text{SrSn}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$ došlo ke snížení hodnot parametru span a tím ke snížení míry polydisperzity analyzovaných vzorků. Z měření vyplývá, že největších

hodnot střední velikosti částic dosahoval při všech teplotách výpalu vzorek $\text{SrSn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$, u kterého byla zároveň zjištěna nejširší distribuce velikosti částic.

Tabulka 10: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1300 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,2$ (šťavelanová metoda)

Vzorek	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
$\text{SrSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	0,87	2,21	6,82
$\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	1,24	3,34	12,34
$\text{SrSn}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$	1,87	4,93	26,06
$\text{SrSn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$	1,95	9,13	56,42
$\text{Sr}_{0,8}\text{SnEu}_{0,2}\text{O}_3$	0,68	2,02	7,08

4.2.2 VLIV TEPLoty VÝPALU A KONCENTRACE VNÁŠENÝCH DOPANTŮ NA VELIKOST ČÁSTIC SLOUČENIN $\text{SrSn}_{1-x}\text{AxO}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnAxO}_3$ PŘIPRAVENÝCH UHLIČITANOVOU METODOU

Stejným způsobem byly analyzovány vzorky připravené uhličitánovou metodou. Jak je patrné z *tabulky 11*, hodnoty střední velikosti částic se pohybují v intervalu 1,00 – 1,67 μm . Ve srovnání s výsledky měření u šťavelanové metody s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ po výpalu na 1000 °C, což uvádí *tabulka 2* (kap. 4.2.1), bylo dosaženo kromě vzorku $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ nižších hodnot d_{10} , d_{50} i d_{90} . Ve srovnání s předešlou metodou bylo tedy dosaženo lepšího granulometrického složení vzorků.

Tabulka 11: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1000 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ (uhličitanová metoda)

Vzorek	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	0,53	1,28	3,71
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	0,40	1,00	3,90
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	0,47	1,27	5,82
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	0,38	1,03	4,20
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	0,63	1,67	6,49

Tabulka 12 uvádí výsledky z měření velikosti částic po výpalu na 1200 °C. U všech vzorků došlo zvýšením teploty výpalu k nárůstu hodnot d_{10} , d_{50} i d_{90} . U vzorků $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$ došlo zároveň k prudkému nárůstu d_{90} , což se projevilo i na parametru span a vypovídá to o široké distribuci velikosti částic a tím tedy o zvýšené polydisperzitě vzorků. Srovnáním se šřavelanovou metodou a výsledky, které poskytla po teplotě výpalu 1200 °C (tabulka 3 v kap. 4.2.1), byly zjištěny opět nižší hodnoty d_{10} , d_{50} i d_{90} .

Tabulka 12: Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1200 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ (uhličitanová metoda)

Vzorek	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	0,59	1,67	12,43
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	0,47	1,48	156,32
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	0,52	1,40	9,34
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	0,63	2,28	60,39
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	0,93	2,37	8,89

Jak vyplývá z *tabulky 13*, zvýšením teploty výpalu na 1300 °C došlo opět k nárůstu hodnot d_{10} i d_{50} . U vzorků $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ došlo ke snížení hodnot d_{90} a zároveň tedy k zúžení distribuce velikosti částic analyzovaných vzorků. Ve srovnání s výsledky měření po teplotě výpalu 1300 °C a koncentraci vnášených dopantů $x = 0,05$ bylo dosaženo kromě vzorků $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ nižších hodnot střední velikosti částic. Z výsledků měření vzorků připravených uhličitanovou metodou vyplývá, že největších hodnot střední velikosti částic dosahoval při všech teplotách výpalu vzorek $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$.

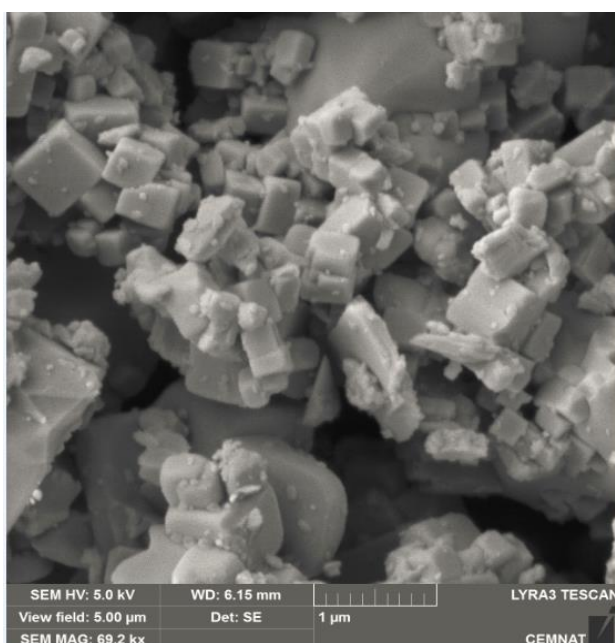
Tabulka 13: *Distribuce velikosti částic vzorků vypálených na 1300 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ (uhličitanová metoda)*

Vzorek	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	0,74	2,04	20,2
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	0,60	1,49	8,17
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	0,60	1,69	14,98
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	0,78	2,38	25,88
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	1,01	2,43	5,82

4.2.3 MORFOLOGIE ČÁSTIC SLOUČENIN $\text{SrSn}_{0,95}\text{A}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,95}\text{SnA}_{0,05}\text{O}_3$ PŘIPRAVENÝCH ŠŤAVELANOVOU METODOU Č. 3

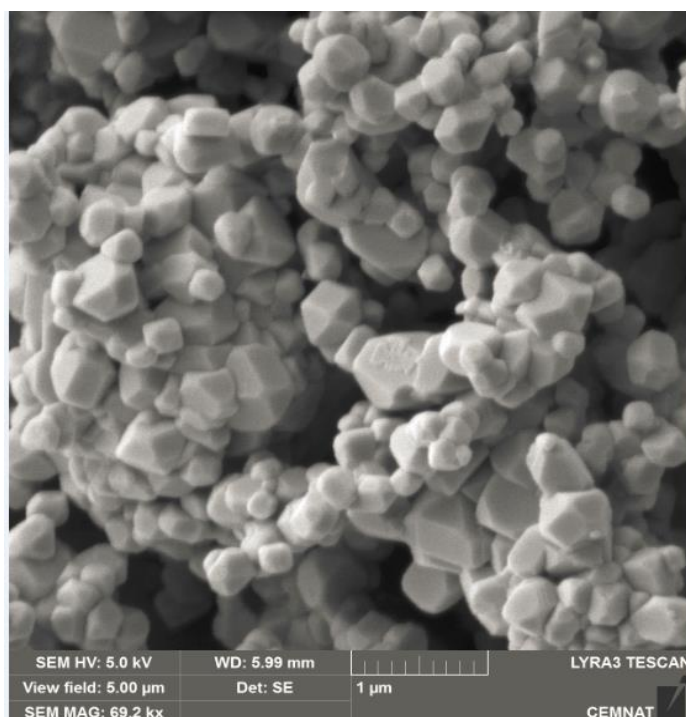
Vzorky připravené šťavelanovou metodou č. 3 s koncentrací vnášeného dopantu $x = 0,05$ po teplotě výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ byly pozorovány skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM), kde byla zkoumána morfologie částic. Měření prováděl Ing. Stanislav Šlang z Centra materiálů a nanotechnologií Univerzity Pardubice.

Z tabulky 4 shrnující naměřené údaje z velikosti měření částic sloučenin $\text{SrSn}_{0,95}\text{A}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,95}\text{SnA}_{0,05}\text{O}_3$ připravených šťavelanovou metodou č. 3 po teplotě výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (kap. 4.2.1) vyplývá, že nejvyšší hodnoty d_{10} , d_{50} i d_{90} byly naměřeny u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$. U tohoto vzorku tím byla zjištěna i největší míra polydisperzity. Obrázek 21 představuje snímek tohoto vzorku. Z obrázku je patrné, že částice mají většinou krychlový tvar, přičemž velikost krychlí se značně liší. Některé krychle tvoří shluky na povrchu mnohem větších útvarů nepravidelného tvaru. Vzorek je tudíž tvořen částicemi, jejichž velikost se mění od desítek nm až po jednotky μm . Vzhledem k tomu, že při úpravě vzorku před měřením distribuce velikosti částic nebylo docíleno úplného rozdispergování vzorku na primární částice, byl získán záznam s poměrně širokou distribuční křivkou. Měření velikosti částic laserovou difrakcí tak byly měřeny zejména velikosti aglomerátů, nikoliv primárních částic.



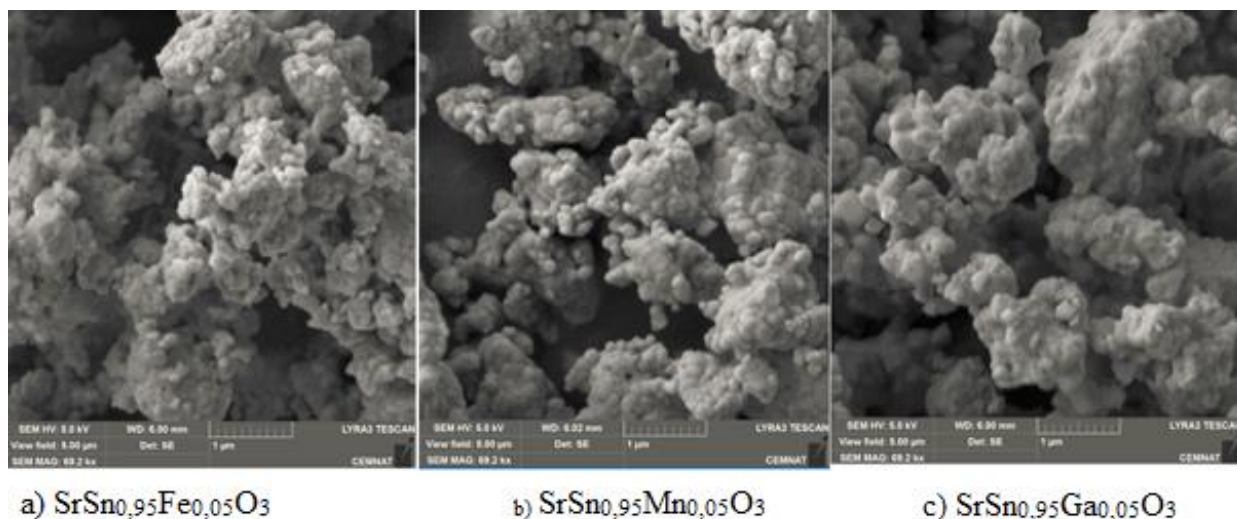
Obrázek 21: Snímek ze SEM vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ připraveného šťavelanovou metodou č.3 po výpalu na $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Naopak nejužší distribuci velikosti částic vykazoval vzorek $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ (tabulka 4, kap.4.2.1), jehož snímek pořízený pomocí SEM je uveden na obrázku 22. Většina částic má tvar jehlanu, některé mají tvar nepravidelného mnohostěnu. Opět dochází ke shlukování částic do větších celků, ovšem v menší míře, než v předcházejícím případě u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$. Z obrázku je také patrné, že částice vzorku jsou také drobnější než v případě $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$. Jedná se opět o aglomeráty primárních částic, přičemž velikost primárních částic se pohybuje ve stovkách nm.



Obrázek 22: Snímek ze SEM vzorku $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ připraveného šřavelanovou metodou č.3 po výpalu na $1300\text{ }^\circ\text{C}$

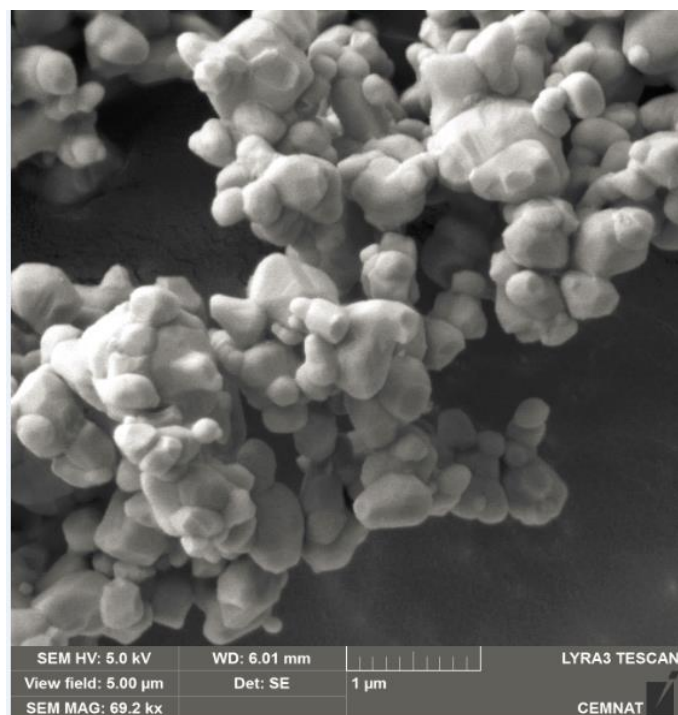
Jak opět vyplývá z tabulky 4 (kap.4.2.1), nejnižších hodnot d_{10} a d_{50} bylo dosaženo u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$, jehož snímek ze SEM představuje obrázek 23 a). Částice mají kulovitý tvar a jsou drobných rozměrů, shlukují se však do větších celků a tvoří slinuté útvary. Podobný tvar částic byl pozorován u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ (obrázek 23 b)), ovšem kulovité částice tolik neslinují a zachovávají si svůj tvar. Na obrázku 23 c) lze pozorovat morfologii vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$, u něhož převládají nepravidelné kulovité až krychlové tvary částic, které se slinují ve větší celky.



Obrázek 23: Snímek ze SEM vzorků připravených šťavelanovou metodou č. 3 po výpalu na 1300 °C

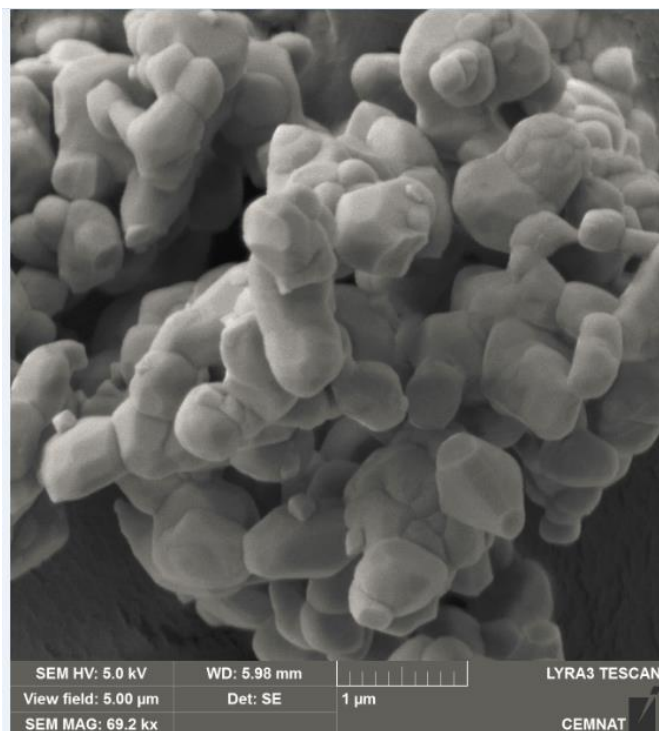
4.2.4 MORFOLOGIE ČÁSTIC SLOUČENIN $\text{SrSn}_{0,95}\text{A}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,95}\text{SnA}_{0,05}\text{O}_3$ PŘIPRAVENÝCH UHLIČITANOVOU METODOU

Obrázek 24 představuje snímek vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$, který se značně liší od obrázku 21 (kap.4.2.3) týkající se téže sloučeniny připravené šťavelanovou metodou č. 3. Na rozdíl od vzorku připraveného šťavelanovou metodou č. 3 totiž částice nemají pravidelný krychlový tvar, ale spíše tvar nepravidelných mnohostěnů menších rozměrů. Opět byly připraveny částice, jejichž velikost je v řádu stovek nm.



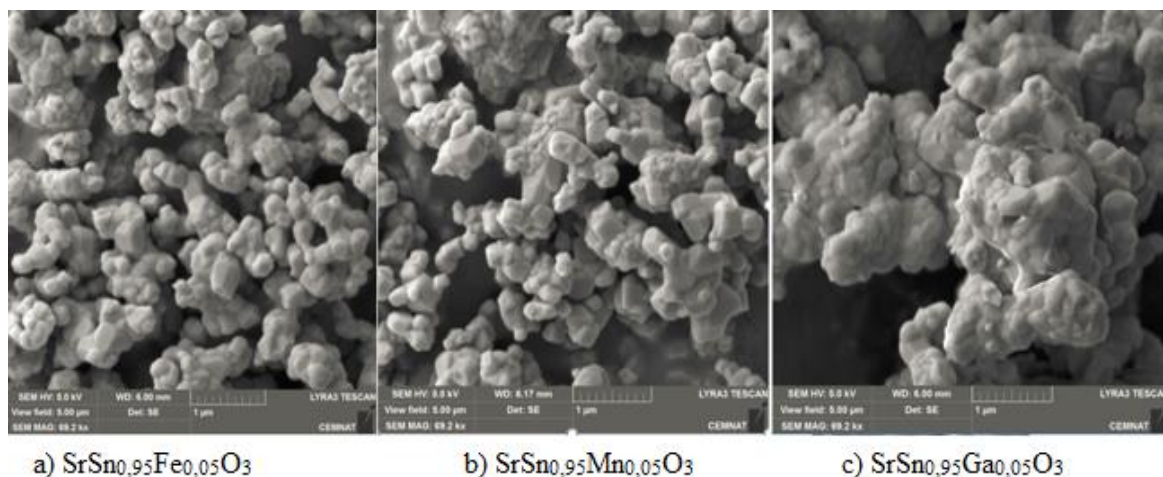
Obrázek 24: Snímek ze SEM vzorku $SrSn_{0,95}V_{0,05}O_3$ připraveného uhličitanovou metodou po výpalu na $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Z tabulky 13 (kap. 4.2.2), která shrnuje výsledky měření velikosti částic sloučenin $SrSn_{0,95}A_{0,05}O_3$ a $Sr_{0,95}SnA_{0,05}O_3$ připravených uhličitanovou metodou po výpalu na $1300\text{ }^\circ\text{C}$, vyplývá, že nejužší distribuci velikosti částic měl vzorek $Sr_{0,95}SnEu_{0,05}O_3$, jehož snímek ze SEM je uveden na obrázku 25. Ve srovnání s obrázkem 22 (kap. 4.2.3) vznikly poněkud větší částice tvaru nepravidelných mnohostěnů, které jsou výrazně slinuty do větších celků. Svými rozměry se ovšem tolik navzájem neliší, což souvisí s užší distribucí velikosti částic tohoto vzorku.



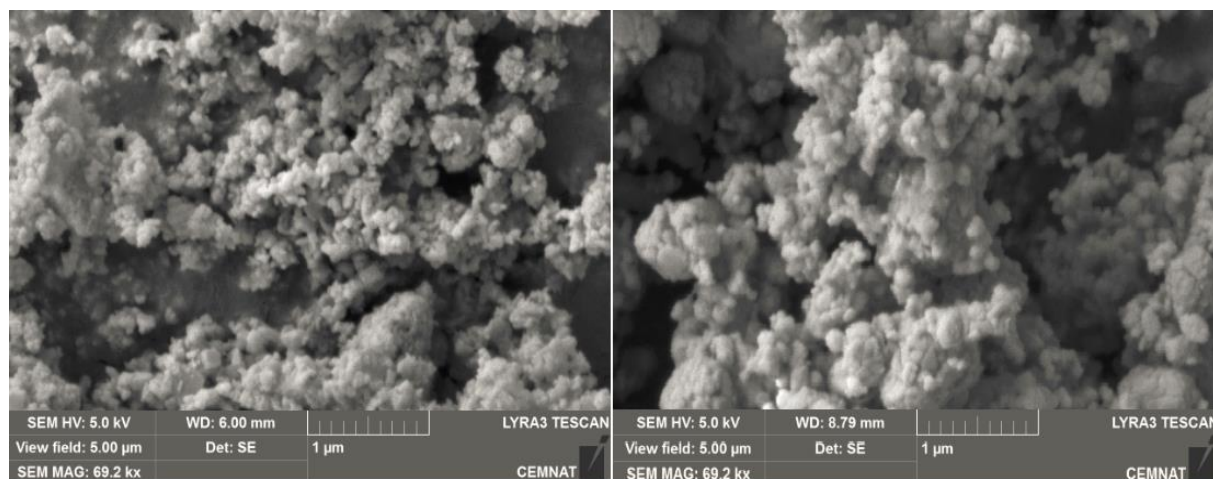
Obrázek 25: Snímek ze SEM vzorku $Sr_{0,95}SnEu_{0,05}O_3$ připraveného uhličitanovou metodou po výpalu na 1300 °C

Obrázek 26 a) patří snímku sloučeniny $SrSn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$. Z obrázku je patrné, že uhličitanová metoda poskytla na rozdíl od šťavelanové metody č. 3 u této sloučeniny shluky vyvinutějších částic s kvádrovým a krychlovým tvarem. Obrázek 26 b) patří sloučenině $SrSn_{0,95}Mn_{0,05}O_3$, která je tvořena nepravidelnými kvádrovými částicemi, u kterých došlo k menší míře slnutí než u téže sloučeniny připravené šťavelanovou metodou č. 3. Na obrázku 26 c) je snímek sloučeniny $SrSn_{0,95}Ga_{0,05}O_3$, kde lze pozorovat sice menší částice než v případě téže sloučeniny připravené šťavelanovou metodou č. 3, ale došlo u nich k většímu slnutí.



Obrázek 26: Snímek ze SEM vzorků připravených uhličitanovou metodou po výpalu na 1300 °C

Pro zajímavost jsou v příloze k vidění také snímky ze SEM, kdy byly pozorovány vzorky $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ po výpalu na 1000 °C připravené oběma metodami. Porovnáním těchto snímků se snímky pořízenými u téže sloučeniny po výpalu na 1300 °C lze říci, že zvýšením teploty výpalu došlo u obou metod přípravy ke zvětšení velikosti částic u obou vzorků, respektive došlo vlivem zvýšení teploty ke tvorbě větších aglomerátů částic.



Obrázek 27: Snímky ze SEM vzorků $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ po výpalu na 1000 °C připravené štavellanovou metodou č.3 (vlevo) a uhličitanovou metodou (vpravo)

4.2.5 SPECIFICKÝ POVRCH SLOUČENIN $\text{SrSn}_{0,95}\text{A}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,95}\text{SnA}_{0,05}\text{O}_3$

Z hlediska potenciálních katalytických vlastností připravených sloučenin byl měřen i jejich specifický povrch, který úzce souvisí s velikostí částic a jejich morfologií. Jak ukázaly výsledky analýzy vzorků z hlediska jejich tvaru, byly připraveny velmi malé částice, které vlivem kalcinačního procesu vytvořily větší shluky a slepence primárních částic. Lze tedy předpokládat, že vzorky budou nabízet zajímavé hodnoty specifického povrchu. V následující kapitole je tudíž hodnocen zejména vliv metody přípravy na hodnoty specifického povrchu jednotlivých vzorků. *Tabulka 14* shrnuje výsledky měření u vzorků připravených šťavelanovou metodou č. 3 vypálených na teplotu 1000 °C. Nejvyšší hodnota specifického povrchu byla naměřena u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ a činila 9,05 m².g⁻¹. Naopak nejnižší hodnota specifického povrchu (4,03 m². g⁻¹) byla zjištěna u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$. Spolu s hodnotou specifického povrchu byla u každého vzorku zjištěna i hodnota konstanty C, jež vyjadřuje afinitu molekul adsorbátu k povrchu pevné látky. Nejvyšší hodnota (212,22) byla zjištěna u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$, což by mohlo indikovat přítomnost mikropórů v této látce.

Tabulka 14: Specifický povrch vzorků připravených šťavelanovou metodou č. 3 po výpalu na 1000 °C

Vzorek	Specifický povrch [m ² . g ⁻¹]	Konstanta C
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	7,59	145,00
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	9,05	133,25
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	4,03	212,22
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	6,90	144,75
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	4,53	166,68

Tabulka 15 uvádí naměřené hodnoty specifického povrchu všech vzorků, tzn. vzorků připravených šťavelanovou i uhličitanovou metodou, po teplotě kalcinace 1300 °C. U všech

vzorků došlo vlivem zvýšení teploty výpalu ke značnému snížení hodnot specifického povrchu, což souvisí se zvětšenou velikostí primárních částic vlivem teploty. Nejvyšší hodnota byla zjištěna, stejně jako u teploty 1000 °C, u vzorků $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ připravených šťavelanovou metodou. Nejnižší hodnotu specifického povrchu ze všech připravených prášků má $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$.

Tabulka 15: *Specifický povrch vzorků připravených šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou po výpalu na 1300 °C*

Vzorek (šťavelanová metoda č. 3)	Specifický povrch [m ² . g ⁻¹]	Konstanta C	Vzorek (uhličitanová metoda)	Specifický povrch [m ² . g ⁻¹]	Konstanta C
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	3,46	154,53	$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	1,66	183,78
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	2,04	120,20	$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	1,83	224,08
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	0,77	225,56	$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	1,64	87,42
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	1,35	154,75	$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	1,25	517,84
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	1,22	112,10	$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	1,13	137,50

Porovnáním hodnot specifického povrchu vzorků připravených uhličitanovou metodou s výsledky měření identických sloučenin připravených šťavelanovou metodou č. 3 lze říci, že bylo u všech vzorků dosaženo nižších hodnot specifického povrchu. Nejvyšší hodnota specifického povrchu byla naměřena u sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$, u které byla též naměřena nejnižší hodnota střední velikosti částic, naopak nejnižší hodnota specifického povrchu byla zjištěna u sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$, u které byla naměřena nejvyšší hodnota střední velikosti částic (*tabulka 13*, kap. 4.2.2). Vzájemné rozdíly v hodnotách specifického povrchu jednotlivých vzorků připravených uhličitanovou metodou se však výrazně neliší. U uhličitanové metody stojí za zmínku vyšší hodnoty konstanty C v porovnání se vzorky připravenými šťavelanovou metodou č. 3 (u všech vzorků kromě $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$). Nejvyšší hodnota konstanty C byla zjištěna u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$, přičemž obě

hodnoty jsou větší než 200, což opět může indikovat přítomnost mikropórů v těchto vzorcích. V tomto případě by bylo vhodné ověřit výsledky opakovaným měřením či použitím k vyhodnocení specifického povrchu jinou metodu, například $t - \text{plot}$. Z časových důvodů to ovšem nebylo provedeno.

Uvedené výsledky lze shrnout do konstatování, že šťavelanovou metodou lze připravit materiály zajímavější z pohledu vyšších hodnot specifického povrchu, a to zejména při teplotě kalcinace 1000 °C. Avšak to je teplota nedostatečná z hlediska fázového složení připravených vzorků. Vzhledem k tomu, že u finálních produktů připravených kalcinací na teplotu 1300 °C nebyly zjištěny vysoké hodnoty specifického povrchu, nebyly tyto materiály již dále studovány z hlediska jejich možných katalytických vlastností.

4.3 HODNOCENÍ BAREVNÝCH VLASTNOSTÍ PŘIPRAVENÝCH SLOUČENIN

Sloučeniny typu $\text{SrSn}_x\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_x\text{SnA}_x\text{O}_3$, kde $x = 0,05; 0,1; 0,2$, připravené šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou, byly podrobeny měření barevnosti. Jak již bylo uvedeno, pigmenty byly připraveny mísením výchozích surovin a jejich následnou kalcinací postupně při teplotách 950 °C, 1000 °C, 1200 °C a 1300 °C. U obou způsobů syntézy pigmentů byl sledován vliv teploty výpalu a koncentrace vnášených dopantů na jejich barevné vlastnosti. U všech vzorků byly hodnoceny barevné vlastnosti v prášku, u vzorků vypálených na 1300 °C s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ byly navíc hodnoceny barevné vlastnosti pigmentových aplikací do organického pojivového systému.

4.3.1 BAREVNÉ VLASTNOSTI SLOUČENIN $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ PŘIPRAVENÝCH ŠŤAVELANOVOU METODOU Č. 3

Obrázek 28 představuje vliv teploty výpalu na výsledné barevné vlastnosti připravených sloučenin, kde $x = 0,05$. Z obrázku je patrné, že barevný odstín vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ (zelené značky) se pohybuje na škále zelené, jelikož u všech případů výpalu byla zjištěna záporná hodnota barevné souřadnice a^* a barevný odstín těchto vzorků se pohybuje v intervalu hodnot 96,11 – 99,45°, jak vyplývá z tabulky 16. Bylo také zjištěno, že vlivem teploty výpalu docházelo ke snižování hodnot jasové složky L^* a naopak ke zvyšování hodnot barevné

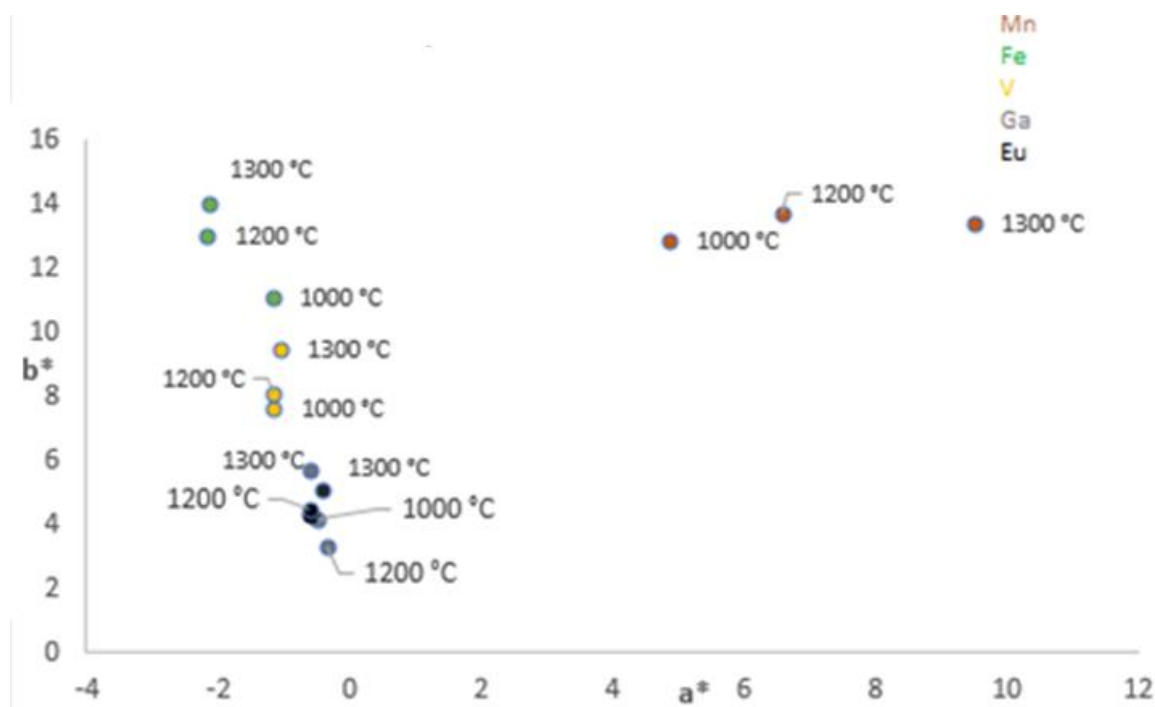
souřadnice b^* a sytosti S . Nejzajímavější barevný odstín poskytla teplota výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$, jelikož vzorek měl nejnižší hodnotu jasové složky a zároveň největší příspěvek zeleného odstínu.

Dále je v obrázku znázorněna sloučenina $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ (hnědé značky). U všech kroků výpalu byly zjištěny kladné hodnoty barevných souřadnic a^* i b^* , které přispívají červeným a žlutým odstínem. Hodnoty jasové složky L^* jsou znatelně nižší než v případě vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$, hodnoty sytosti S jsou naopak vyšší. Vlivem teploty výpalu opět docházelo ke snižování jasu, ale i barevného odstínu H° , růstu sytosti a příspěvku červeného odstínu. Sloučenina poskytla v závislosti na teplotě výpalu atraktivní sytý hnědý barevný odstín s nádechem do oranžova.

Vzorek $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ je na obrázku vyznačen žlutými značkami. Hodnoty jasové složky L^* jsou vyšší než v předešlých dvou případech, naopak nižší jsou hodnoty barevné souřadnice b^* a sytosti S . U všech kroků výpalu vzorku byl zjištěn příspěvek zeleného odstínu a vlivem zvýšení teploty výpalu docházelo ke snižování jasu, růstu sytosti a zvyšování příspěvku žlutého odstínu. Výsledný barevný odstín této sloučeniny je v závislosti na použité teplotě výpalu velmi světle žlutý.

Vzorek $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$ je na obrázku vyznačen šedými značkami. Přestože barevný odstín vypáleného vzorku se pohybuje v rozmezí hodnot $96,18 - 96,57^\circ$, což odpovídá žlutozelené barvě, a s rostoucí teplotou výpalu mají hodnoty barevného odstínu klesající charakter. Výsledné vybarvení vzorku je však šedobílé, což je dáno velmi nízkými hodnotami barevných souřadnic a^* a b^* , a tím i velmi nízkou sytostí barvy S a zároveň vysokou hodnotou jasu L^* . Barevná souřadnice a^* má záporné hodnoty, což indikuje příspěvek zeleného odstínu, a barevná souřadnice b^* má až na výsledek po teplotě výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ nejnižší hodnoty ze všech měřených vzorků.

Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti byl sledován i u sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$, jež je na obrázku vyznačena černými značkami. Vzorek se vyznačuje vysokými hodnotami jasové složky L^* , nízkými hodnotami sytosti S a barevný odstín leží v intervalu hodnot $94,61 - 98,07^\circ$. To vše dává ve výsledku vzorku bílý barevný odstín s nepatrným nádechem žlutého odstínu, což způsobují hodnoty barevné souřadnice b^* , které leží v rozmezí $4,30 - 5,09$.



Obrázek 28: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti sloučenin $SrSn_{1-x}A_xO_3$ a $Sr_{1-x}SnA_xO_3$ kde $x = 0,05$ připravených štávelanovou metodou č. 3

Tabulka 16: Barevné souřadnice sloučenin $SrSn_{1-x}A_xO_3$ a $Sr_{1-x}SnA_xO_3$, kde $x = 0,05$ připravených štávelanovou metodou č. 3 po jednotlivých teplotách výpalu

Teplota výpalu 1000 °C					
Vzorek	L*	a*	b*	S	H°
$SrSn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$	69,63	-1,19	11,12	11,18	96,11
$SrSn_{0,95}Mn_{0,05}O_3$	54,26	4,85	12,91	13,79	69,41
$SrSn_{0,95}V_{0,05}O_3$	85,15	-1,16	7,67	7,76	98,60
$SrSn_{0,95}Ga_{0,05}O_3$	86,37	-0,48	4,17	4,20	96,57
$Sr_{0,95}SnEu_{0,05}O_3$	87,85	-0,61	4,30	4,34	98,07
Teplota výpalu 1200 °C					
Vzorek	L*	a*	b*	S	H°
$SrSn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$	68,64	-2,17	13,04	13,22	99,45

$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	51,37	6,59	13,75	15,25	64,39
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	82,54	-1,18	8,07	8,16	98,32
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	90,05	-0,36	3,32	3,34	96,19
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	86,47	-0,62	4,46	4,50	97,91
Teplota výpalu 1300 °C					
Vzorek	L*	a*	b*	S	H°
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	65,3	-2,15	14,05	14,21	98,70
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	48,9	9,49	13,44	16,45	54,77
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	80,85	-1,07	9,52	9,58	96,41
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	87,20	-0,62	5,73	5,76	96,18
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	92,31	-0,41	5,09	5,11	94,61

Stejně tak byly hodnoceny i vzorky, u kterých koncentrace vnášených dopantů byla $x = 0,1$. Jak lze pozorovat na *obrázku 29*, u vzorku $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ (zelené označení) byly ve srovnání se vzorkem $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ naměřeny vyšší hodnoty barevné souřadnice a^* a zároveň nižší hodnoty barevné souřadnice b^* . Jak vyplývá z *tabulky 17*, zároveň došlo k poklesu hodnot barevného odstínu H° , přičemž hodnoty se pohybují v intervalu $88,20 - 90,57^\circ$. Pokles nastal i u hodnot jasové složky L^* a sytosti S . Co se týče vlivu teploty výpalu na barevnost, opět lze se zvyšující se teplotou výpalu sledovat trend klesajících hodnot jasové složky L^* , příspěvku zeleného odstínu a barevného odstínu H° . Takto připravené vzorky měli středně tmavý zelený odstín.

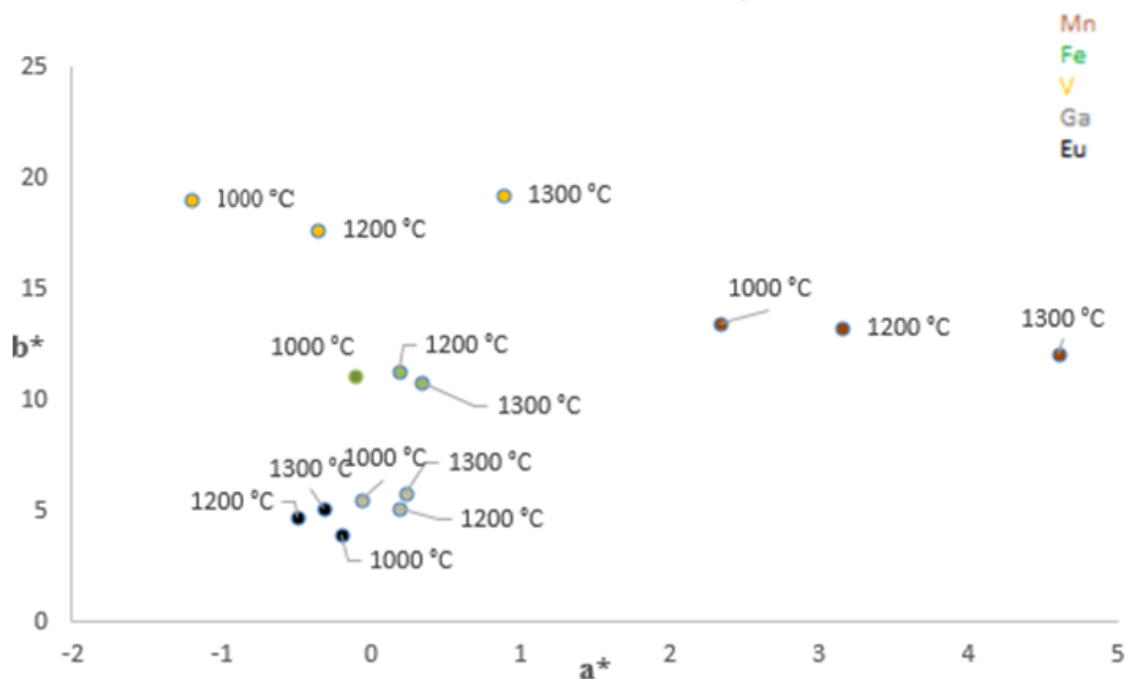
Další sledovanou sloučeninou byl vzorek $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ znázorněný na obrázku hnědými značkami. Opět si lze ve srovnání se sloučeninou $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ povšimnout, že zvýšením koncentrace vnášeného dopantu došlo k poklesu hodnot barevné souřadnice a^* a zároveň došlo ke značnému zvýšení hodnot barevného odstínu H° , přičemž hodnoty leží v rozmezí $80,10 - 91,17^\circ$. Zvýšily se též hodnoty jasové složky L^* a u vzorků vypálených na 1000°C a 1200°C vzrostla taktéž hodnota sytosti S . S rostoucí teplotou výpalu opět docházelo u vzorku $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ ke snižování jasové složky L^* , zvyšoval se příspěvek červeného odstínu

a naopak klesal příspěvek žlutého odstínu. Taktéž klesala hodnota barevného odstínu H° . V závislosti na použité teplotě výpalu byly připraveny vzorky s jasně hnědým středně tmavým barevným odstínem.

U sloučeniny $\text{SrSn}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_3$ (žluté značky) lze pozorovat vliv zvýšené koncentrace vnášeného dopantu na sytost S, u které došlo ke zdatnému nárůstu. Značně vzrostly i hodnoty barevné souřadnice b^* a u teploty výpalu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ byly naměřeny i vyšší hodnoty barevné souřadnice a^* . Zároveň byly u všech teplot výpalu zjištěny mírně zvýšené hodnoty jasové složky L^* . Vliv zvyšující se teploty výpalu měl opět vliv na hodnoty jasové složky L^* , které měly klesající charakter, rostoucí charakter měly naopak hodnoty barevné souřadnice a^* . Vzorky měly opět v závislosti na teplotě výpalu světle žlutý až sytě žlutý barevný odstín.

Srovnáním vzorku $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$ s $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$ označených na obrázcích šedými značkami si lze povšimnout, že hodnoty barevné souřadnice a^* se nepatrně zvýšily, stejně jako hodnoty sytosti S. Barevný odstín vzorků se pohybuje v rozmezí $87,71 - 90,62^\circ$, výsledný barevný odstín je však šedobílý díky vysokým hodnotám jasové složky L^* a velmi nízkým hodnotám barevných souřadnic a^* a b^* , tím i velmi nízkou sytostí barvy S.

Zvýšení koncentrace vnášeného dopantu mělo u sloučeniny $\text{Sr}_{0,9}\text{SnEu}_{0,1}\text{O}_3$ (černé značky) vliv na snížení příspěvku zeleného odstínu, hodnoty barevné souřadnice b^* se výrazně nezměnily. U hodnot barevného odstínu H° došlo k jejich poklesu. Opět byly připraveny bílé sloučeniny, u kterých již nebyl žlutý nádech tak patrný díky mírně sníženým hodnotám barevného odstínu b^* po teplotě výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$.



Obrázek 29: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti sloučenin $SrSn_{1-x}A_xO_3$ a $Sr_{1-x}SnA_xO_3$ kde $x = 0,1$ připravených šřavelanovou metodou č. 3

Tabulka 17: Barevné souřadnice sloučenin $SrSn_{1-x}A_xO_3$ a $Sr_{1-x}SnA_xO_3$ kde $x = 0,1$ připravených šřavelanovou metodou č. 3 po jednotlivých teplotách výpalu

Teplota výpalu 1000 °C					
Vzorek	L*	a*	b*	S	H°
$SrSn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$	57,75	-0,11	11,07	11,07	90,57
$SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$	58,13	2,34	13,41	13,61	80,10
$SrSn_{0,9}V_{0,1}O_3$	87,38	-1,21	19,06	93,63	19,09
$SrSn_{0,9}Ga_{0,1}O_3$	89,34	-0,06	5,51	5,51	90,62
$Sr_{0,9}SnEu_{0,1}O_3$	90,99	-0,20	3,96	3,97	92,89
Teplota výpalu 1200 °C					
Vzorek	L*	a*	b*	S	H°

$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	54,97	0,19	11,25	11,25	89,03
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$	55,69	3,15	13,25	13,62	76,63
$\text{SrSn}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_3$	83,48	-0,36	17,62	17,62	91,17
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$	86,33	0,19	5,13	5,13	87,88
$\text{Sr}_{0,9}\text{SnEu}_{0,1}\text{O}_3$	89,16	-0,49	4,74	4,77	95,90
Teplota výpalu 1300 °C					
Vzorek	L*	a*	b*	S	H°
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	53,93	0,34	10,8	10,81	88,20
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$	52,93	4,6	12,08	12,93	69,15
$\text{SrSn}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_3$	82,88	0,88	19,22	19,24	87,38
$\text{SrSn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$	86,91	0,23	5,76	5,76	87,71
$\text{Sr}_{0,9}\text{SnEu}_{0,1}\text{O}_3$	91,52	-0,32	5,07	5,08	93,61

Měření barevnosti byly podrobeny i vzorky $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$, kde $x = 0,2$ (tabulka 18). Opět byl sledován vliv teploty výpalu (1200 °C a 1300 °C) na barevnost a pozorován byl i vliv koncentrace vnášeného dopantu na výsledné vybarvení. Sloučenina $\text{SrSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ je na obrázku 31 znázorněna zelenými značkami. Srovnáním s koncentrací vnášeného dopantu $x = 0,05$ a $x = 0,1$ (tabulka 16,17) byly naměřeny znatelně nižší hodnoty jasové složky L*, barevné souřadnice b* i sytosti S a barevného odstínu H°. U vzorků byl zjištěn největší příspěvek zeleného odstínu, proto jsou tyto sloučeniny tmavě zelené. S teplotou výpalu na 1300 °C klesl jas a naopak došlo ke zvýšení sytosti a hodnot barevných souřadnic a* a b*.

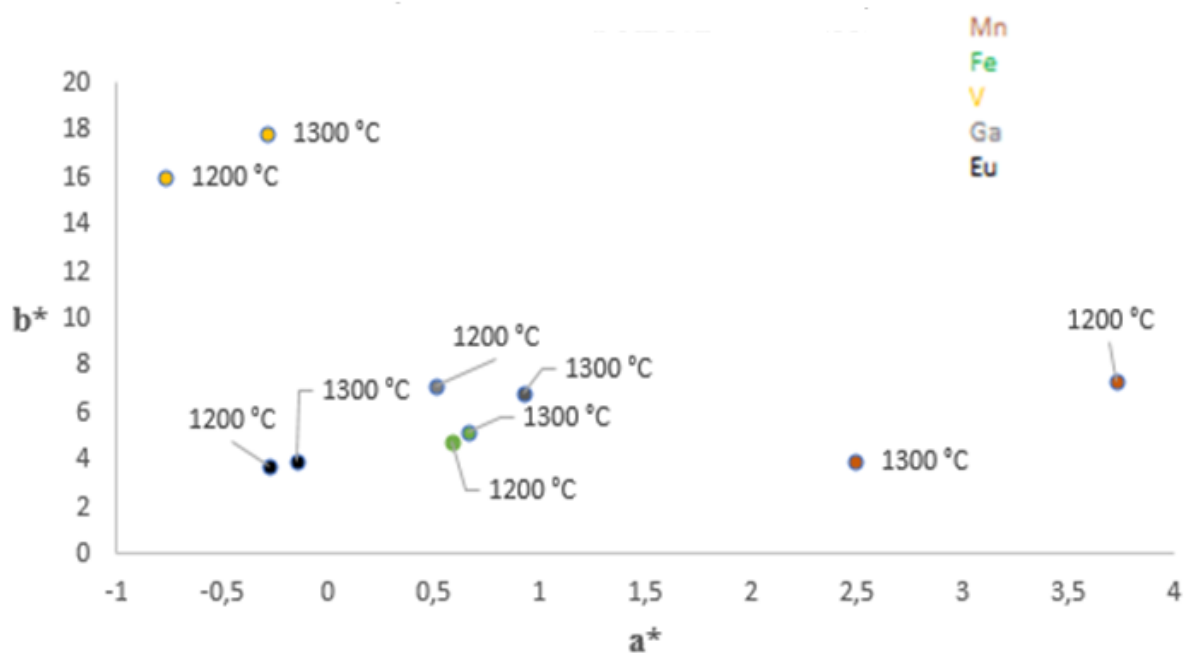
Hnědými značkami je na obrázku znázorněna sloučenina $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$. Ve srovnání s nižšími koncentracemi vnášeného dopantu došlo k poklesu hodnot jasové složky, znatelně klesly i hodnoty sytosti S a výrazně se zmenšil i příspěvek žlutého odstínu reprezentovaný barevnou souřadnicí b*. K poklesu došlo i u hodnot barevného odstínu, kde byly naměřeny hodnoty 63,03° a 57,90°. Tyto faktory způsobují výrazný tmavě hnědý barevný odstín vzorků.

Teplota výpalu 1300 °C s sebou v tomto případě přinesla snížení hodnot barevných souřadnic a^* i b^* , tím tedy i sytosti a barevného odstínu H° .

Zvýšením koncentrace vnášeného dopantu nedošlo u vzorku $\text{SrSn}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$ (žluté značky) k výrazným změnám hodnot jasové složky L^* a stejně jako u předchozích vzorků s tímto dopantem byly zjištěny nízké hodnoty barevné souřadnice a^* . Příspěvek žlutého odstínu je u tohoto vzorku větší než u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ vypáleného na 1200 °C a 1300 °C, ale menší než v případě vzorku $\text{SrSn}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_3$ vypáleného na identické teploty. Teplota výpalu 1300 °C poskytla barevně nejzajímavější vzorek s jasným žlutým barevným odstínem.

Na obrázku šedými značkami vyznačený vzorek $\text{SrSn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$ se od předchozích vzorků tohoto složení s nižšími koncentracemi vnášeného dopantu liší především většími příspěvky červeného a žlutého barevného odstínu, vyšší je u vzorků i sytost. Nižší jsou hodnoty jasové složky L^* a barevného odstínu H° , což se projevuje na výsledném barevném odstínu, který je bílý s výraznějším nádechem žlutého odstínu.

U vzorku $\text{Sr}_{0,8}\text{SnEu}_{0,2}\text{O}_3$ byly ve srovnání s nižšími koncentracemi vnášeného dopantu zjištěny vyšší hodnoty jasu, avšak hodnota jasové složky $L^* = 92,31$ je dokonce shodná s hodnotou naměřenou u vzorku $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ po výpalu na 1300 °C. Naopak hodnoty barevné souřadnice b^* jsou nižší a zároveň byl zjištěn i nižší příspěvek zeleného odstínu. Ze všech vzorků připravených šřavelanovou metodou měl právě tento vzorek nejnižší hodnotu sytosti S , kdy po teplotě výpalu 1200 °C měla hodnotu pouhých 3,79. Zvolená koncentrace $x = 0,2$ poskytla jasně bílou sloučeninu.



Obrázek 30: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti sloučenin $SrSn_{1-x}A_xO_3$ a $Sr_{1-x}SnA_xO_3$ kde $x = 0,2$ připravených šťavelanovou metodou č. 3

Tabulka 18: Barevné souřadnice sloučenin $SrSn_{1-x}A_xO_3$ a $Sr_{1-x}SnA_xO_3$ kde $x = 0,2$ připravených šťavelanovou metodou č. 3 po jednotlivých teplotách výpalu

Teplota výpalu 1200 °C					
Vzorek	L*	a*	b*	S	H°
$SrSn_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	43,99	0,59	4,81	4,85	83,01
$SrSn_{0,8}Mn_{0,2}O_3$	45,87	3,73	7,33	8,22	63,03
$SrSn_{0,8}V_{0,2}O_3$	83,81	-0,77	16,01	16,03	92,75
$SrSn_{0,8}Ga_{0,2}O_3$	85,22	0,51	7,19	7,21	85,94
$Sr_{0,8}SnEu_{0,2}O_3$	90,01	-0,28	3,78	3,79	94,24
Teplota výpalu 1300 °C					
Vzorek	L*	a*	b*	S	H°

$\text{SrSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	43,59	0,66	5,23	5,27	82,81
$\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	42,14	2,49	3,97	4,69	57,90
$\text{SrSn}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$	82,88	-0,29	17,85	17,85	90,93
$\text{SrSn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$	84,62	0,92	6,89	6,95	82,39
$\text{Sr}_{0,8}\text{SnEu}_{0,2}\text{O}_3$	92,31	-0,15	3,92	3,92	92,19

4.3.2 BAREVNÉ VLASTNOSTI SLOUČENIN $\text{SrSn}_{1-x}\text{AxO}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnAxO}_3$ PŘIPRAVENÝCH UHLIČITANOVOU METODOU

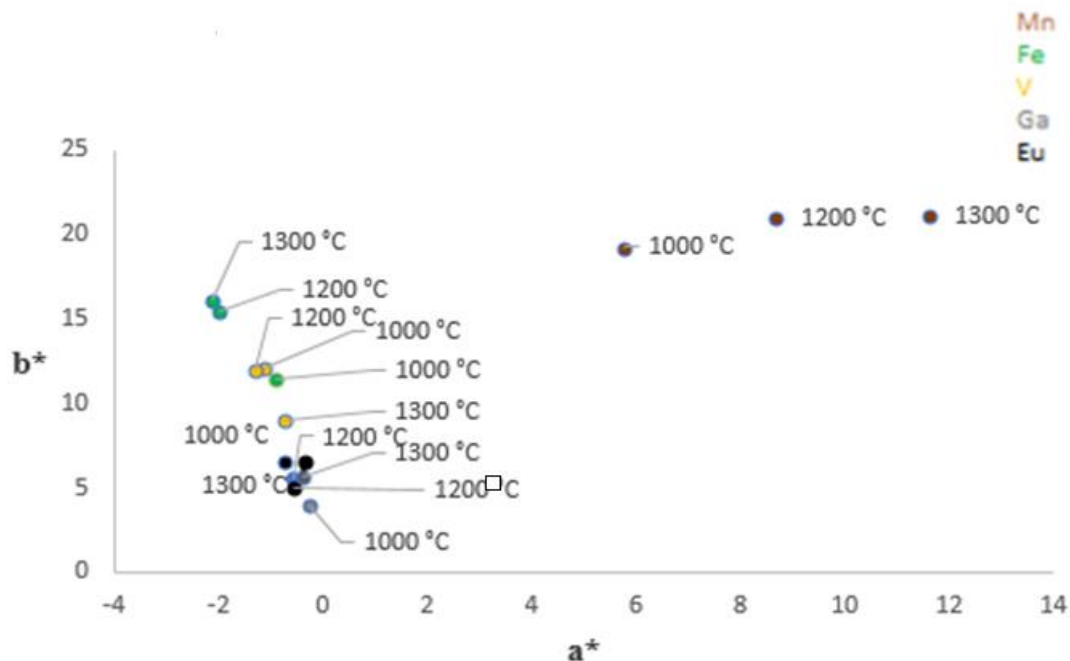
U sloučenin připravených uhličitánovou metodou byl opět sledován vliv teploty výpalu na výsledné vybarvení vzorků, taktéž byly mezi sebou porovnány výsledky z měření barevnosti u sloučenin připravených šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitánovou metodou, u kterých koncentrace vnášených dopantů měla hodnotu $x = 0,05$. Na *obrázku 31* je sloučenina $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ vyznačena opět zelenými značkami. Ve srovnání s téže sloučeninou připravenou šťavelanovou metodou č. 3 (*tabulka 16*, kap. 4.3.1) si lze povšimnout vyšších hodnot barevné souřadnice b^* a sytosti S , naopak nižších hodnot jasové složky L^* a také menšího příspěvku zeleného odstínu, což reprezentuje barevná souřadnice a^* . Hodnoty barevného odstínu H° se pohybují v intervalu $94,59 - 97,42^\circ$. Jako barevně nejzajímavější byl vyhodnocen vzorek vypálený na 1300°C , jenž má nejnižší hodnoty jasové složky, nejvyšší sytost a největší příspěvky zeleného a žlutého barevného odstínu. Vzorek má jasně zelenou pistáciovou barvu.

Dále je na *obrázku* vyznačena sloučenina $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$, která obsahuje ve srovnání s téže sloučeninou připravenou šťavelanovou metodou č. 3 větší podíl červené a žluté barevné složky, zároveň má však vyšší jasnost a též byly zjištěny vyšší hodnoty sytosti S . Barevný odstín H° nabývá též vyšších hodnot, které leží v rozmezí $61,21 - 73,31^\circ$. Jako barevně nejzajímavější byl opět vyhodnocen vzorek po výpalu na 1300°C , jelikož obsahuje největší podíl červené a žluté barevné složky, má nejvyšší sytost a nejnižší hodnotu jasové složky L^* . Tento vzorek má jasně sytě hnědý barevný odstín s nádechem do oranžova.

Jedním z hlavních rozdílů u sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ připravené uhličitanovou metodou ve srovnání s téže sloučeninou připravenou šťavelanovou metodou č. 3 jsou hodnoty jasové složky L^* , které jsou u uhličitanové metody vyšší. Hodnoty barevné souřadnice a^* se příliš neliší, zato hodnoty barevné souřadnice b^* jsou až na vzorek po teplotě výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ poněkud vyšší, než je tomu u šťavelanové metody č. 3. Stejně tak je tomu i u sytosti, která má u uhličitanové metody až na hodnoty naměřené po teplotě výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ vyšší hodnoty. Barevný odstín vzorků připravených uhličitanovou metodou dosahuje nižších hodnot, které se pohybují v rozmezí $94,75 - 96,10^\circ$. Jako barevně nejzajímavější byl tentokrát vyhodnocen vzorek vypálený na $1000\text{ }^\circ\text{C}$, u kterého byl zjištěn největší příspěvek žlutého odstínu a zároveň nejvyšší hodnota sytosti S . Vzorek má sytě žlutý barevný odstín.

V porovnání se sloučeninou $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$ připravenou šťavelanovou metodou č. 3 byly u téže sloučeniny připravené uhličitanovou metodou pozorovány vyšší hodnoty jasové složky L^* a u teploty výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ naopak nižší hodnoty sytosti. U těchto teplot byly zjištěny i menší příspěvky zeleného a žlutého odstínu. Hodnoty barevného odstínu H° se pohybují v rozmezí $93,45 - 95,81^\circ$. Přesto má vzorek šedobílý barevný odstín, a to díky vysokým hodnotám jasové složky L^* a zároveň nízkým hodnotám barevných souřadnic a^* a b^* a sytosti S .

U vzorku $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ byly zjištěny vyšší hodnoty barevné souřadnice b^* i sytosti S , než u téže sloučeniny připravené šťavelanovou metodou č. 3. Vyšší jsou i hodnoty jasové složky L^* , a to v případě teplot výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Naopak nižší jsou hodnoty barevného odstínu H° , jehož hodnoty leží v intervalu $92,78 - 96,40^\circ$. To vše dává vzorku bílý barevný odstín s lehkým nádechem žluté, a to díky poměrně vysokým hodnotám barevné souřadnice b^* .



Obrázek 31: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti sloučenin $SrSn_{1-x}A_xO_3$ a $Sr_{1-x}SnA_xO_3$ kde $x = 0,05$ připravených uhličitanovou metodou

Tabulka 19: Barevné souřadnice sloučenin $SrSn_{1-x}A_xO_3$ a $Sr_{1-x}SnA_xO_3$ kde $x = 0,05$ připravených uhličitanovou metodou po jednotlivých teplotách výpalu

Teplota výpalu 1000 °C					
Vzorek	L*	a*	b*	S	H°
SrSn _{0,95} Fe _{0,05} O ₃	67,67	-0,92	11,45	11,49	94,59
SrSn _{0,95} Mn _{0,05} O ₃	63,2	5,75	19,18	20,02	73,31
SrSn _{0,95} V _{0,05} O ₃	90,09	-1,12	12,07	12,12	95,30
SrSn _{0,95} Ga _{0,05} O ₃	90,88	-0,24	3,98	3,99	93,45
Sr _{0,95} SnEu _{0,05} O ₃	91,55	-0,73	6,51	6,55	96,40
Teplota výpalu 1200 °C					
Vzorek	L*	a*	b*	S	H°
SrSn _{0,95} Fe _{0,05} O ₃	64,9	-1,97	15,41	15,54	97,29

$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	60,01	8,67	21	22,72	67,57
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	89,57	-1,28	11,97	12,04	96,10
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	90,50	-0,56	5,5	5,53	95,81
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	91,81	-0,54	5,05	5,08	96,10
Teplota výpalu 1300 °C					
Vzorek	L*	a*	b*	S	H°
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	59,16	-2,1	16,12	16,26	97,42
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	54,80	11,61	21,13	24,11	61,21
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	86,96	-0,75	9,02	9,05	94,75
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	89,25	-0,39	5,68	5,69	93,93
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	90,31	-0,32	6,59	6,60	92,78

4.3.3 BAREVNÉ VLASTNOSTI SLOUČENIN $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ APLIKOVANÝCH DO ORGANICKÉHO POJIVOVÉHO SYSTÉMU

Sloučeniny připravené šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou vypálené na 1300 °C, kde koncentrace vnášených dopantů (Fe, Mn, V) měla hodnotu $x = 0,05$, byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu. Byla sledována jejich barevnost a také vliv použité metody na výsledné vybarvení. Do organického pojivového systému byly aplikovány i sloučeniny připravené šťavelanovou metodou opět po teplotě výpalu 1300 °C, u kterých koncentrace vnášených dopantů (Fe, Mn, V) činila $x = 0,1$ a $0,2$. V tomto případě byl sledován vliv koncentrace vnášených dopantů na výsledné barevné vlastnosti. Pro názornost jsou oskenované nátěry přiloženy ve vzorníku (*obrázek IX*).

Na *obrázku 32* je sledován vliv koncentrace vnášených dopantů na výsledné vybarvení sloučenin $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ připravených šťavelanovou metodou č. 3. Srovnáním výsledků měření sloučenin $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (*tabulka 20*) si lze povšimnout, že s rostoucí koncentrací vnášeného železitého iontu klesá hodnota jasové složky

L^* , stejně jako hodnota barevné souřadnice b^* a sytosti S . Největšího příspěvku žádaného zeleného odstínu bylo dosaženo u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$, jehož odstín je středně světle sytě zelený. Koncentrace vnášeného železitého iontu $x = 0,2$ poskytla velmi tmavý zelený barevný odstín sloučeniny, a to díky nízké hodnotě jasové složky L^* , nízkým hodnotám barevných souřadnic a^* a b^* a sytosti S .

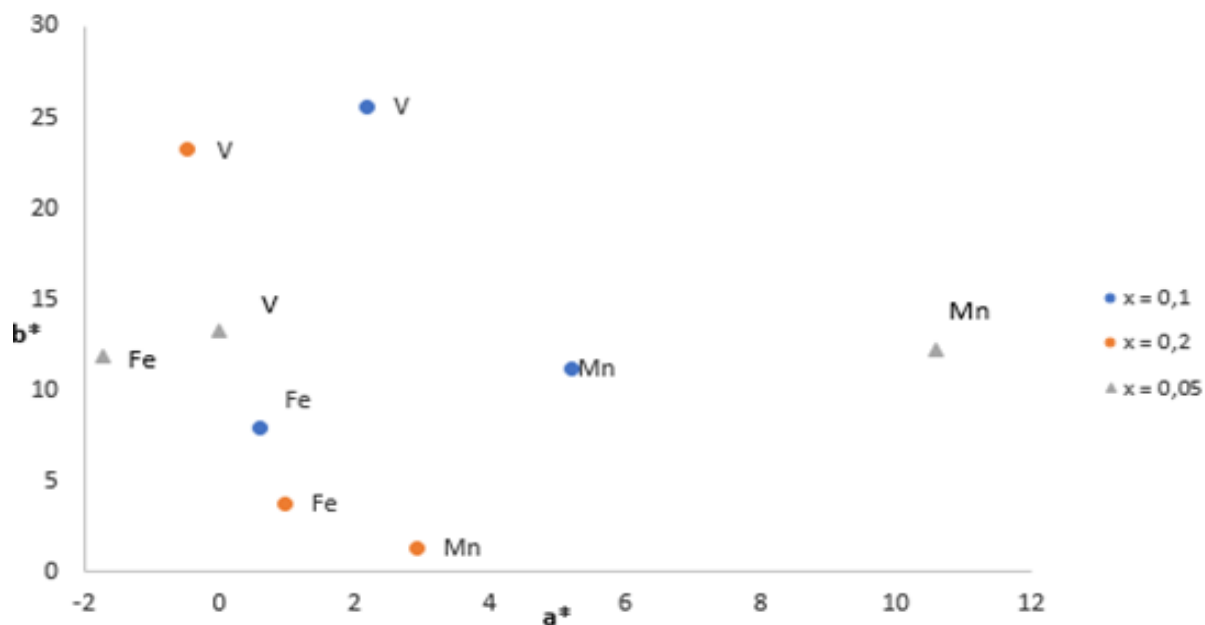
Se zvyšující se koncentrací vnášeného manganatého iontu dochází k poklesu barevných souřadnic a^* i b^* , tím ke snižování obsahu červeného a žlutého odstínu a klesá tedy i hodnota sytosti S . Nejtatraktivnější barevný odstín v nátěru poskytla sloučenina $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$, u které byl zjištěn nejvyšší obsah červeného a žlutého barevného odstínu a nejvyšší sytost, hodnota barevného odstínu H° je rovna $49,22^\circ$, což v kombinaci s hodnotou jasové složky $L^* = 30,51$ dává vzorku sytě středně hnědý barevný odstín. Vzorek $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ má naopak velmi tmavý hnědě černý barevný odstín, což je způsobeno nízkou hodnotou jasové složky a nízkými hodnotami barevných souřadnic a sytosti.

U vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ byly naměřeny nejnižší hodnoty jasové složky L^* , byl zjištěn mírný obsah zeleného odstínu a nejnižší obsah příspěvku žlutého odstínu a zároveň hodnoty sytosti. Výsledný barevný odstín vzorku je zeleně šedý. Zvýšením koncentrace vnášeného vanadičného iontu na $x = 0,1$ došlo ke zvýšení hodnoty jasu, barevných souřadnic a sytosti. Barevný odstín tohoto vzorku je nejtatraktivnější díky svému středně světle žlutému barevnému odstínu. Koncentrace vnášeného dopantu $x = 0,2$ poskytla podobný barevný odstín jako v případě $x = 0,1$, ovšem s výraznějším příspěvkem zeleného barevného odstínu.

Srovnáním sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ připravené uhličitanovou metodou s téže sloučeninou připravenou šřavelanovou metodou č. 3 (*tabulka 20*) si lze povšimnout, že uhličitanová metoda poskytla poněkud tmavší a sytější barevný odstín s výraznějším podílem zeleného a žlutého odstínu, přičemž hodnota barevného odstínu H° se liší pouze nepatrně.

Sloučenina $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ připravená uhličitanovou metodou má sice vyšší hodnotu jasové složky L^* , ale byl zjištěn i větší příspěvek červeného a žlutého barevného odstínu a taktéž vyšší hodnota sytosti, než je tomu u téhož vzorku připraveného šřavelanovou metodou č. 3. Uhličitanová metoda tedy poskytla středně světlý hnědý odstín s nádechem do oranžova.

Na rozdíl od sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ připravené šřavelanovou metodou č. 3 byl u sloučeniny připravené uhličitanovou metodou zjištěn větší příspěvek zeleného odstínu a zároveň nižší příspěvek žlutého odstínu. Vzorek má nižší sytost ale vyšší jas a disponuje světle žlutým barevným odstínem.



Obrázek 32: Vliv koncentrace vnášeného dopantu na výsledné vybarvení sloučenin $SrSn_{1-x}A_xO_3$ a $Sr_{1-x}SnA_xO_3$ připravených šťavelanovou metodou č. 3 po výpalu na 1300 °C aplikovaných do organického pojivového systému

Tabulka 20: Vliv koncentrace vnášených dopantů na výsledné vybarvení vzorků aplikovaných do organického pojivového systému

(šťavelanová metoda č. 3)	L*	a*	b*	S	H°
$SrSn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$	47,98	-1,73	11,85	11,98	98,31
$SrSn_{0,95}Mn_{0,05}O_3$	30,51	10,60	12,29	16,23	49,22
$SrSn_{0,95}V_{0,05}O_3$	75,86	-0,01	13,31	13,31	90,04
$SrSn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$	36,88	0,59	7,97	7,99	85,77
$SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$	37,82	5,22	11,18	12,34	85,77
$SrSn_{0,9}V_{0,1}O_3$	79,76	2,20	25,60	25,69	85,09

$\text{SrSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	26,31	0,98	3,80	3,92	75,54
$\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	23,57	2,93	1,33	3,22	24,41
$\text{SrSn}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$	84,66	-0,46	23,32	23,32	91,13
(uhličitanová metoda)	L*	a*	b*	S	H°
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	41,61	-1,93	12,59	12,74	98,72
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	38,31	16,38	19,56	25,51	50,06
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	89,51	-0,77	11,37	11,40	93,87

4.4 HODNOCENÍ TERMICKÉ A SLUNEČNÍ STABILITY PŘIPRAVENÝCH SLOUČENIN

4.4.1 HODNOCENÍ TERMICKÉ STABILITY

Sloučeniny $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$, kde $x = 0,05$, po teplotě výpalu na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ byly zkoumány z hlediska jejich termické stability. Výsledky měření s uvedenými teplotami smršťování jednotlivých vzorků jsou shrnuty v *tabulce 21*. V příloze jsou obrázky X - XIX představující žárové křivky měřených vzorků.

Tabulka 21: Teploty smršťování vzorků $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$, kde $x = 0,05$, po teplotě výpalu na $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Vzorek (šřavelanová metoda č. 3)	Teplota smršťování [$^\circ\text{C}$]	Vzorek (uhličitanová metoda)	Teplota smršťování [$^\circ\text{C}$]
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	1270	$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	1230
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	1250	$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	1390
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	1260	$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$	1370
$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	1190	$\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$	1290
$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	1450	$\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$	>1400

Na *obrázku X* v příloze je uvedena žárově mikroskopická křivka vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ připraveného šřavelanovou metodou č. 3, která reflektuje chování vzorku v závislosti na zvyšující se teplotě. Z obrázku je patrné, že vzorek je termicky stabilní cca do teploty $1270\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž tato hodnota představuje teplotu smršťování, u které dochází k prvnímu zmenšení tablety. Na *obrázku XI* je uvedena žárově mikroskopická křivka téže sloučeniny, ovšem připravené uhličitanovou metodou. Lze si povšimnout, že přibližně do teploty $1200\text{ }^\circ\text{C}$ docházelo k pozvolnému zvětšování tablety vzorku, a to až do teploty smršťování, která byla opět odečtena experimentálně, a činila přibližně $1230\text{ }^\circ\text{C}$.

K odlišné situaci došlo u sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$, kde větší termickou stabilitu vykazoval vzorek připravený uhličitanovou metodou (*obrázek XIII*), u nějž k prvnímu zmenšení tablety došlo až kolem teploty 1390 °C. Šťavelanová metoda (*obrázek XII*) poskytla vzorek, který je termicky stabilní cca do teploty 1250 °C.

Podobná situace nastala u sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$, kdy termicky stabilnější byl opět vzorek připravený uhličitanovou metodou (*obrázek XV*), u nějž docházelo s rostoucí teplotou nejprve k mírnému zvětšování tablety vzorku, a u teploty přibližně 1370 °C začalo teprve docházet k jejímu zmenšování. U vzorku připraveného šťavelanovou metodou (*obrázek XIV*) docházelo k mnohem mírnějšímu zvětšování tablety, a to do teploty přibližně 1250 °C.

Jako termicky nejméně stabilní byl vyhodnocen vzorek $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$ připravený šťavelanovou metodou č. 3, jehož zároveň mikroskopická křivka je uvedena na *obrázku XVI*. Experimentálně odečtená teplota smršťování tohoto vzorku činila přibližně 1190 °C, po dosažení této teploty již docházelo k rapidnímu zmenšování tablety vzorku. Termicky stabilnější je vzorek téhož složení připravený uhličitanovou metodou, který vykazoval stabilitu až do teploty cca 1290 °C (*obrázek XVII*).

Pro úplnost jsou na *obrázcích XVIII a XIX* uvedeny záznamy z měření termické stability sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$. Jako termicky nejstabilnější se jeví vzorek připravený uhličitanovou metodou, jehož záznam je uvedený na *obrázku XIX*. Lze si povšimnout, že ani při teplotě 1400 °C nedocházelo u tablety k výrazným změnám, na rozdíl od téže sloučeniny připravené šťavelanovou metodou (*obrázek XVIII*), která vykazovala termickou stabilitu přibližně do teploty 1450 °C.

4.4.2 HODNOCENÍ SLUNEČNÍ STABILITY

Sloučeniny $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$, kde $x = 0,05$, po teplotě výpalu na 1300 °C byly zkoumány z hlediska jejich sluneční stability. Sloučeniny byly vystaveny simulovanému slunečnímu záření po dobu 2 cyklů, přičemž první cyklus trval 216 hodin a druhý 240 hodin. Vzorky byly celkově ozářeny dávkou $664,2 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

V *tabulce 22* jsou uvedeny výsledky barevných vlastností sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ před a po testování její odolnosti vůči slunečnímu záření. V prvním řádku tabulky u každé metody syntézy jsou vždy uvedeny hodnoty barevných souřadnic neexponovaného vzorku (standardu).

U vzorku připraveného šťavelanovou metodou č. 3 došlo po 1. cyklu ozařování ke snížení hodnoty jasové složky L^* , zmenšil se i příspěvek zeleného odstínu a naopak se zvětšil příspěvek

žlutého odstínu a zvýšila se sytost. Hodnota $\Delta E_{CIE}^* = 1,74$ indikuje postřehnutelnou barevnou diferencí. Po 2. cyklu expozice vzorku byl zjištěn poněkud menší příspěvek zeleného i žlutého odstínu než po 1. cyklu, zvýšila se tedy i hodnota ΔE_{CIE}^* , jež je rovna 2,46. U téže sloučeniny připravené uhličitanovou metodou došlo po 1. cyklu expozice vzorku ke zvýšení hodnoty jasové složky L^* , zmenšení příspěvku zeleného odstínu a naopak zvětšení příspěvku žlutého odstínu. Hodnota ΔE_{CIE}^* po 1. cyklu má hodnotu 2,35, což je více, než v případě vzorku připraveného šťavelanovou metodou č. 3. Po 2. cyklu ozáření byla zjištěna hodnota změny celkové barevné difference $\Delta E_{CIE}^* = 2,53$. Z toho se dá usoudit, že vzorky připravené šťavelanovou metodou jsou vůči slunečnímu záření stálejší.

Tabulka 22: Barevné vlastnosti sloučeniny $SrSn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$ připravené šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou po expozici slunečnímu záření

Vzorek	Čas [hod]	H [kJ.m ⁻²]	L*	a*	b*	S	ΔE_{CIE}^*
$SrSn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$ (šťavelanová metoda č. 3)	0	0	68,25	-2,18	13,12	13,30	-
	216	314,70	67,07	-1,42	14,14	14,21	1,74
	456	664,20	66,28	-1,08	14,10	14,14	2,46
$SrSn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$ (uhličitanová metoda)	0	0	62,45	-2,45	15,95	16,14	-
	216	314,70	64,65	-2,28	16,76	16,91	2,35
	456	664,20	64,74	-2,27	17,00	17,15	2,53

Tabulka 23 shrnuje výsledky změny barevných vlastností a tím vyjádření sluneční stability sloučeniny $SrSn_{0,95}Mn_{0,05}O_3$. Srovnáním s předchozím vzorkem lze konstatovat, že vzorek je světelně odolnější. Jak je patrné z tabulky, hodnoty barevných souřadnic se během expozice vzorku příliš nemění a vzorek si zachovává svůj atraktivní hnědý odstín. Hodnoty změny celkové barevné difference jsou tedy velmi nízké a u obou použitých metod syntézy nepřesáhly hodnotu 0,5, což znamená, že celková barevná difference vzorků je po jejich expozici nepostřehnutelná.

Tabulka 23: Barevné vlastnosti sloučeniny $SrSn_{0,95}Mn_{0,05}O_3$ připravené šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou po expozici slunečnímu záření

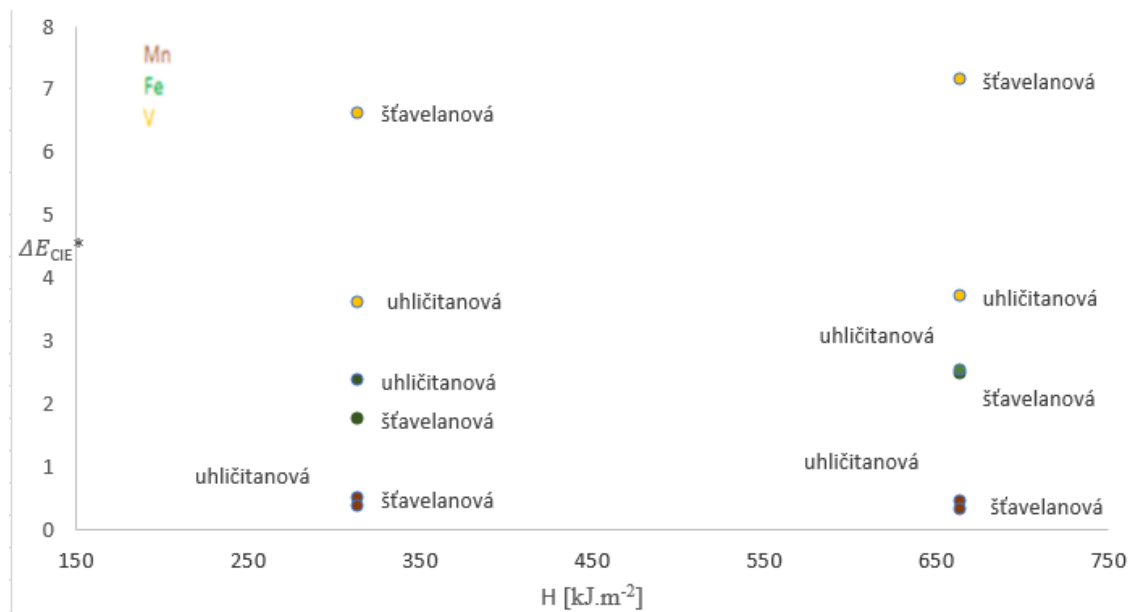
Vzorek	Čas [hod]	H [kJ.m ⁻²]	L*	a*	b*	S	ΔE_{CIE}^*
$SrSn_{0,95}Mn_{0,05}O_3$ (šťavelanová metoda č. 3)	0	0	50,47	10,26	14,09	17,43	-
	216	314,70	50,12	10,54	13,93	17,47	0,48
	456	664,20	50,15	10,47	13,91	17,41	0,42
$SrSn_{0,95}Mn_{0,05}O_3$ (uhličitanová metoda)	0	0	57,66	12,10	22,23	25,31	-
	216	314,70	57,39	12,09	22,01	25,11	0,35
	456	664,20	57,41	12,26	22,21	25,37	0,30

Jako nejméně odolná vůči slunečnímu záření se projevila sloučenina $SrSn_{0,95}V_{0,05}O_3$, kdy u vzorku připraveného šťavelanovou metodou č. 3 byla zjištěna nevyšší hodnota změny celkové barevné difference $\Delta E_{CIE}^* = 7,14$, což je hodnota, která náleží vzorkům s velkou barevnou diferencí. Vlivem expozice vzorku docházelo postupně ke snižování jasu, po 1. cyklu byly zjištěny vyšší hodnoty barevných souřadnic a^* , b^* a sytosti. Po 2. cyklu opět klesla hodnota jasové složky, snížila se hodnota barevné souřadnice b^* a sytosti. Z hlediska světelné stability dopadl o něco lépe vzorek připravený uhličitanovou metodou, ovšem i u něj byla zjištěna vysoká hodnota ΔE_{CIE}^* , která po 2. cyklu měla hodnotu 3,70.

Tabulka 24: Barevné vlastnosti sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ připravené šťavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou po expozici slunečnímu záření

Vzorek	Čas [hod]	H [kJ.m ⁻²]	L*	a*	b*	S	ΔE_{CIE^*}
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ (šťavelanová metoda č. 3)	0	0	86,00	-0,53	6,69	6,71	-
	216	314,70	79,68	1,28	7,43	7,54	6,62
	456	664,20	79,18	1,47	7,33	7,48	7,14
$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ (uhličitanová metoda)	0	0	92,75	-0,18	6,06	6,06	-
	216	314,70	89,24	0,30	5,45	5,46	3,59
	456	664,20	89,16	0,46	5,45	5,47	3,70

Měření sluneční stability pro názornost doplňuje *obrázek 33* znázorňující změnu celkové barevné diference v závislosti na dávce ozáření. Lze si povšimnout, že největšího rozdílu v hodnotách ΔE_{CIE^*} po 1. a 2. cyklu bylo dosaženo u vzorku $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ připraveného šťavelanovou metodou č. 3 (zelené značky). Nejméně odolná slunečnímu záření je sloučenina $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ (žluté značky), jež je znázorněna v horní části grafu, naopak jako nejstabilnější byla vyhodnocena sloučenina $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ (hnědé značky), jejíž hodnoty ΔE_{CIE^*} jsou nejnižší ze všech měřených vzorků.



Obrázek 33: Závislost změny celkové barevné difference na dávce ozáření vzorků $SrSn_{0,95}A_{0,05}O_3$ připravených šřavelanovou metodou č. 3 a uhličitanovou metodou po teplotě výpalu na 1300 °C

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem práce bylo ověřit možnost přípravy perovskitových sloučenin odvozených od struktury SrSnO_3 a zhodnotit jejich aplikační možnosti. Předmětem práce byly sloučeniny $\text{SrSn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$, kde x nabývá hodnot 0,05; 0,1; 0,2 a A představuje dopující prvky Fe, Mn, V, Ga a Eu. Sloučeniny uvedeného typu byly připraveny čtyřmi syntézními způsoby a byly postupně vypalovány na 950 °C, 1000 °C, 1200 °C a 1300 °C. Zpracovatelný produkt poskytly pouze šťavelanová metoda č. 3 a metoda uhličitanová.

Nejprve byl zkoumán vliv způsobu syntézy na fázové složení vzorků. U vzorků připravených šťavelanovou metodou č. 3 bylo zjištěno, že teplota výpalu 1200 °C poskytla jednofázový produkt v případě sloučenin $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$. Sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ nebyly připraveny jednofázové ani při finální teplotě výpalu 1300 °C. V případě sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ byly detekovány tři fáze: SrSnO_3 , $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ a Sr_2VO_4 a v případě sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$ byla detekována vedle perovskitové fáze i fáze Eu_2O_3 . Stejným způsobem byly z hlediska fázového složení zkoumány vzorky, kdy rozsah substituce iontů Sn^{4+} , resp. Sr^{2+} byl zvýšen na hodnoty $x = 0,1$ a $0,2$. Bylo zjištěno, že teplota výpalu 950 °C byla postačující pro vznik jednofázového produktu sloučeniny $\text{SrSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, sloučenina $\text{SrSn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ poskytla jednofázový systém po teplotě výpalu 1000 °C. Ani finální teplota výpalu 1300 °C neposkytla u sloučenin $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ jednofázový produkt. V obou případech byla detekována vedle perovskitové fáze i fáze SrMnO_3 . Dvoufázový systém po finální teplotě výpalu byl detekován také v případě syntézy sloučenin $\text{SrSn}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{SrSn}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$. Při rozsahu substituce $x = 0,1$ byla perovskitová fáze doprovázena sloučeninou $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ a v případě $x = 0,2$ to byla sloučenina SnO_2 . Podobně tomu bylo v případě sloučeniny $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$, kdy po teplotě výpalu 1300 °C byly zjištěny ve vzorku fáze SrSnO_3 a SnO_2 , u sloučeniny $\text{SrSn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$ byla při téže teplotě detekována již jen perovskitová fáze. U sloučenin $\text{Sr}_{0,9}\text{SnEu}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,8}\text{SnEu}_{0,2}\text{O}_3$ neposkytla finální teplota výpalu jednofázový systém, ve vzorku byly opět detekovány fáze SrSnO_3 a Eu_2O_3 .

U sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ připravené uhličitanovou metodou nedošlo ke vzniku jednofázového systému ani po finální teplotě výpalu 1300 °C. Při této teplotě byla vedle majoritní perovskitové fáze detekována fáze SnO_2 . U sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ vznikl po finální teplotě výpalu opět dvoufázový systém, ovšem ve srovnání se šťavelanovou metodou byla vedle perovskitové fáze detekována fáze SnO_2 . Sloučeniny $\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$

a $\text{SrSn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_3$ byly po teplotě výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ jednofázové, dvoufázový systém byl stejně jako v případě šřavelanové metody č. 3 zjištěn u sloučeniny $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$.

Dalším cílem práce bylo ověřit granulometrické složení připravených sloučenin. Hlavní důraz byl kladen na analýzu velikosti částic, jejich morfologii a zjištění měrného povrchu připravených vzorků. U všech připravených vzorků byl sledován vliv teploty výpalu a koncentrace vnášených dopantů na distribuci velikosti částic. U vzorků připravených šřavelanovou metodou č. 3 s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ byly po výpalu na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ zjištěny hodnoty střední velikosti částic d_{50} pohybující se v rozmezí $1,77 - 5,30\text{ }\mu\text{m}$. Poměrně vysoké byly hodnoty parametru span u vzorků dopovaných vanadem a galliem, z čehož vyplynulo, že by tyto vzorky bylo vhodné podrobit úpravě velikosti částic. U vzorků s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,1$ byly po finální teplotě výpalu zjištěny hodnoty d_{50} , které ležely v intervalu $2,21 - 4,84\text{ }\mu\text{m}$. Zvýšení koncentrace vnášených dopantů na $x = 0,2$ s sebou přineslo hodnoty d_{50} vyskytující se v rozmezí $2,02 - 9,13\text{ }\mu\text{m}$ a nejvyšších hodnot střední velikosti částic dosahoval při všech teplotách výpalu vzorek $\text{SrSn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$, u kterého byla zároveň zjištěna nejširší distribuce velikosti částic. U sloučenin, které byly připraveny uhličitanovou metodou a následnou kalcinací na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ byly zjištěny hodnoty d_{50} vyskytující se v rozmezí $1,49 - 2,43\text{ }\mu\text{m}$ a kromě vzorků dopovaných ionty Fe^{3+} a Eu^{3+} bylo dosaženo nižších hodnot d_{50} než u vzorků stejného složení, připravených šřavelanovou metodou č. 3.

Dále byl zkoumán měrný povrch připravených látek a vliv teploty výpalu a způsobu syntézy na jeho výsledné hodnoty. Nejvyšší hodnotu měrného povrchu vykazoval vzorek $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ připravený šřavelanovou metodou č. 3 a kalcinací na $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Jeho hodnota byla $9,05\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Zvýšení teploty výpalu na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ mělo na specifický povrch negativní vliv a u všech vzorků došlo ke snížení jeho hodnot. U sloučenin připravených uhličitanovou metodou po teplotě výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ měl nejvyšší hodnotu měrného povrchu opět vzorek $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$, který činil $1,83\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Připravené sloučeniny byly podrobeny měření barevnosti, a to jak ve formě prášku, tak po aplikaci do organického pojivového systému. Opět byl sledován vliv teploty výpalu, koncentrace vnášených dopantů a způsobu syntézy na výsledné vybarvení. Jako barevně nejzajímavější byl vyhodnocen vzorek $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$ po teplotě výpalu $1300\text{ }^\circ\text{C}$, který v obou případech způsobů syntézy poskytl atraktivní sytě hnědý barevný odstín, a to jak v prášku, tak po aplikaci do organického pojivového systému. Takto připravené vzorky měly hodnoty barevných souřadnic $L^* = 48,9$, $a^* = 9,49$ a $b^* = 13,44$ v případě šřavelanové metody

a $L^* = 54,8$, $a^* = 6,59$ a $b^* = 21,13$ při syntéze uhličitanovou metodou. Sloučeniny dopované železitým iontem poskytly v závislosti na zvolené teplotě výpalu, koncentraci vnášeného iontu a způsobu syntézy světle až tmavě zelený barevný odstín, sloučeniny dopované vanadičným iontem potom světle žlutý barevný odstín, v některých případech s malým příspěvkem zeleného odstínu. Sloučeniny dopované gallitými a europitými ionty byly šedobílé, v závislosti na zvolené koncentraci vnášeného dopantu s malým příspěvkem žlutého odstínu.

Nakonec byla u sloučenin vypálených na teplotu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ s koncentrací vnášených dopantů $x = 0,05$ pozornost zaměřena na jejich termickou stabilitu a po jejich výpalu na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ i na sluneční stabilitu. U všech vzorků byla zjištěna poměrně vysoká termická odolnost, nejvyšší u vzorků $\text{Sr}_{0,95}\text{SnEu}_{0,05}\text{O}_3$, kde se teploty smršťování pohybují kolem $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Jako nejodolnější vůči slunečnímu záření byla vyhodnocena sloučenina $\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$, jejíž hodnoty ΔE_{CIE}^* po celkové dávce ozáření $664,2\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ jsou nejnižší ze všech měřených vzorků a nepřesahují hodnotu 0,5. To znamená změnu barevných parametrů, která není lidským okem postřehnutelná.

Z výsledků vyplývá, že se pomocí uvedených metod podařilo připravit sloučeniny se širokou škálou zajímavých barevných odstínů a poměrně zajímavými fyzikálně – chemickými vlastnostmi, na které by mohly v budoucnu navazovat další studie.

6 LITERATURA

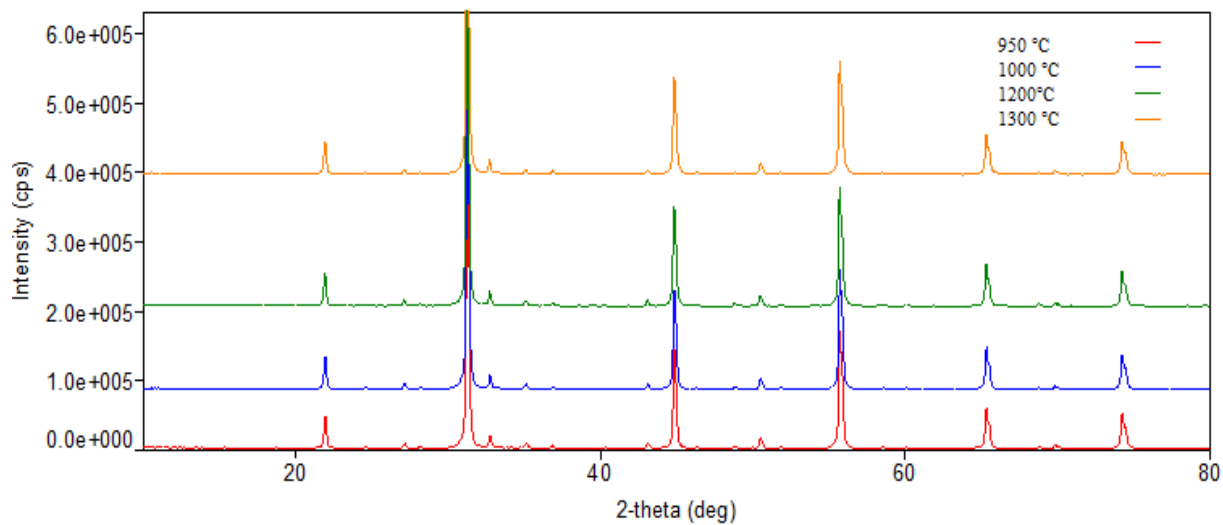
1. Regulation (EC) NO. 1907/2006.
2. Stránská L., Šulcová P., Vlček M.: Synthesis and properties of inorganic pigments based on pyrochlore compounds with different lanthanides, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **127**, 2013,1.
3. Perovskit [online]. Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita [cit. 2016-05-18]. Dostupné z: <http://mineraly.sci.muni.cz/oxidy/perovskit.html>.
4. Nam – Gyu Park, Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, *Materials Today* **18**, 2015, 65.
5. <http://www.xray.cz/kurs/struktury2.htm>.
6. Cava R. J.: Perovskite structure and derivatives, (<http://princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html>).
7. Tofield B.C., Scott W.R.: Oxidative nonstoichiometry in perovskites, an experimental survey; the defect structure of an oxidized lanthanum manganite by powder neutron diffraction, *Journal of Solid State Chemistry* **10**, 1974, 183.
8. Wang, Z. L., Kang, Z. C.: Functional and smart materials – structural evolution and structure analysis, *Kluwer Academic Publisher*, 1998.
9. Pena M. A; Fierro J. L. G.: Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chemical Review* **101**, 2001, 1981.
10. Li Ch., Soh K. Ch. K., Wu P.: Formability of ABO₃ perovskites, *Journal of Alloys and Compounds* **372**, 2004, 40.
11. Johnsson M.; Lemmens P: Crystallography and chemistry of perovskites, Cornell University Library, 2005.
12. Shin S., Haugn H.H., Ishigeme M., Iwahara H.: Protonic conduction in the single crystal of SrZrO₃ and SrCeO₃ doped with yttrium, *Solid State Ionics* **910**, 1990, 251.
13. Zhang W.F., Tang J., Ye J.: Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite, *Chemical Physics Letters* **418**, 2006, 174.

14. Harada T., Teraoka Y., Kagawa S.: Perovskite - type oxides as catalysts for selective reduction of nitric oxide by ethylene, *Applied surface science* **121/122**, 1997, 505.
15. Mhalsikar G.R.: Syntheses and characterization of catalytic and sensor materials, Goa University, Goa, 2008.
16. Cohen R.E.: Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, *Nature* **358**, 1992, 136.
17. Luňáková, P., Trojan M., Luxová J., Trojan J.: BaSn_{1-x}Tb_xO₃: A new yellow pigment based on a perovskite structure, *Dyes and Pigments* **96**, 2013, 264.
18. Dohnalová, Ž., Gorodylova N., Šulcová P., Vlček M.: Synthesis and characterization of terbium - doped SrSnO₃ pigments, *Ceramics International* **40**, 2014, 12637.
19. Adolfová, L., Dohnalová Ž., Šulcová P.: New inorganic pigments based on SrSnO₃ doped by V₂O₅, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **113**, 2013, 161.
20. Oka R., Tsukimori T., Inoue H., Masui T.: Perovskite - type ALnO₃ (A = Ca, Sr, Ba; Ln = Ce, Pr, Tb) oxides as environmentally friendly yellow pigments, *Journal of Ceramic Society Japan* **125**, 2017, 652.
21. Dohnalová, Ž., P. Šulcová, Trojan M.: Preparation and selected properties of pigments on base of Ln - doped CaSnO₃, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **93**, 2008, 857.
22. Liu F., Huang J., Jiang J.: Synthesis and Characterization of red pigment YAl_{1-y}Cr_yO₃ prepared by the low temperature combustion method, *Journal of the European Ceramic Society* **33**, 2013, 2723.
23. Zhang Y., Yang, J. Xu, Q. Gao, Z. Hong: Controllable synthesis of hexagonal and orthorhombic YFeO₃ and their visible – light photocatalytic activities, *Materials Letters* **81**, 2012, 1.
24. Kalendová A., Veselý D., Kalenda P.: Anticorrosion pigment based on calcium titanate with a perovskite structure, *Pigment & Resin Technology* **36**, 2013, 123.
25. Bao Q., Huang X., Gu X., Wang X., Huang Y., Mao Y.: Synthesis of new Cr - doped CaTiO₃ yellow pigments by a simple solvothermal method, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **125**, 2017, 71.
26. Šolc Z., Trojan M.: Speciální anorganické pigmenty I, VŠCHT Pardubice, Pardubice 1987.

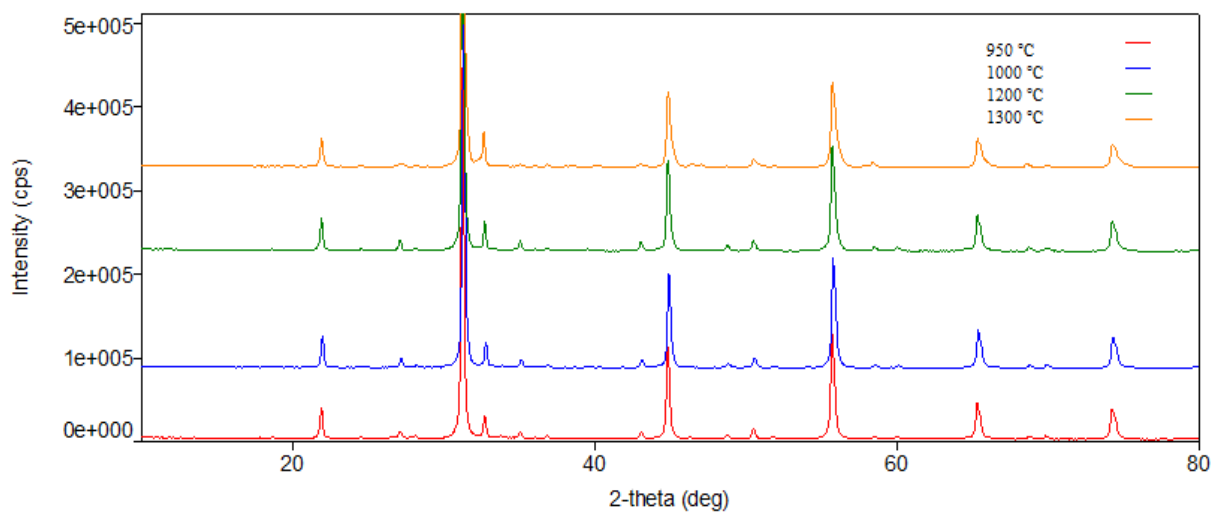
27. Šulcová P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení, Univerzita Pardubice, Pardubice 2008.
28. Stobierska E., Lis J., Bucko M. M., Gubernat A.: Ceramic pigments with perovskite structure, *Advances in Science and Technology* **45**, 2006, 276.
29. Boldyrev V.V.: Mechanochemistry and mechanical activation of solids, *Russian Chemical Reviews* **75**, 2006, 177.
30. Dohnalová Ž., Šulcová P., Gorodylova N.: Study of ceramic pigments based on cobalt doped $Y_2O_3 - Al_2O_3$ system, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **116**, 2014, 647.
31. Brinker C.J., Scherer G.W.: Sol - gel science: the physics and chemistry of sol - gel processing, Boston 1990.
32. Li Y., Yao S., Wen W., Xue L., Yan Y.: Sol – gel combustion synthesis and visible-light-driven photocatalytic property of perovskite $LaNiO_3$, *Journal of Alloys and Compounds* **491**, 2010, 560.
33. Huízar – Félix A. M., Hernández T., Parra S., Ibarra J., Kharisov B.: Sol–gel based Pechini method synthesis and characterization of $Sm_{1-x}Ca_xFeO_3$, *Powder Technology* **229**, 2012, 290.
34. Miniajluk N., Trawczyński J., Zawadzki M., Tomaszewski P.E., Mišta W.: Solvothermal synthesis and characterization of mixed oxides with perovskite – like structure, *Catalysis Today* **257**, 2015, 26.
35. Almajdalawi, Shawqi Ahmad Abed: Solvotermální syntéza pokročilých kompozitních materiálů, *Acta Materialia*, **57**, 2009.
36. Aldersey – Williams H.: Periodické příběhy: zvláštní životy prvků, Argo/Dokořán, 2016, 304.
37. Koubek J., Kraus M., Schneider P.: Technická katalýza, VŠCHT Praha, Praha 1990.
38. Muchlenov I.P., Dobkinová J.I., Derjužkinová V.I., Soroko V.J.: Technologie katalyzátorů, SNTL, Praha 1985.
39. Tascon J. M. D., Fierro J. L. G. and Tejuca L. G.: Kinetics and mechanism of CO oxidation $LaCoO_3$, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **124**, 1981, 249.

40. Morales M., Espiell F., Segarra M.: Performance and stability of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite as catalyst precursor for syngas production by partial oxidation of methane, *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 2014, 6454.
41. Fujishima A., Honda K.: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* **238**, 1972, 37.
42. Navrátil V., Pawera L.: Fotokatalýza v praxi a ve škole, Masarykova univerzita, Brno 2014.
43. Zhong F., Zhuang H., Gu Q., Long J.: Structural evolution of alkaline earth metal stannates MSnO_3 (M = Ca, Sr, Ba) photocatalysts for hydrogen production, *RSC Advances* **6**, 2016, 42474.
44. Zhang W.F., Tang J., Ye J.: Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO_3 perovskite, *Chemical Physics Letters* **418**, 2006, 174.
45. Jandačka P., Študentová S., Hlaváč L., Kvíčala M., Mádr V., Hredzák S.: Velikost povrchu partikulárních látek, *Chemické listy* **105**, 2011, 146.
46. Pěchouček J.: Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu, Katedra experimentální fyziky, Univerzita Palackého, Olomouc.
47. Pinkas J., Moravec Z.: Stanovení měrného povrchu metodou BET, Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, MU Brno.

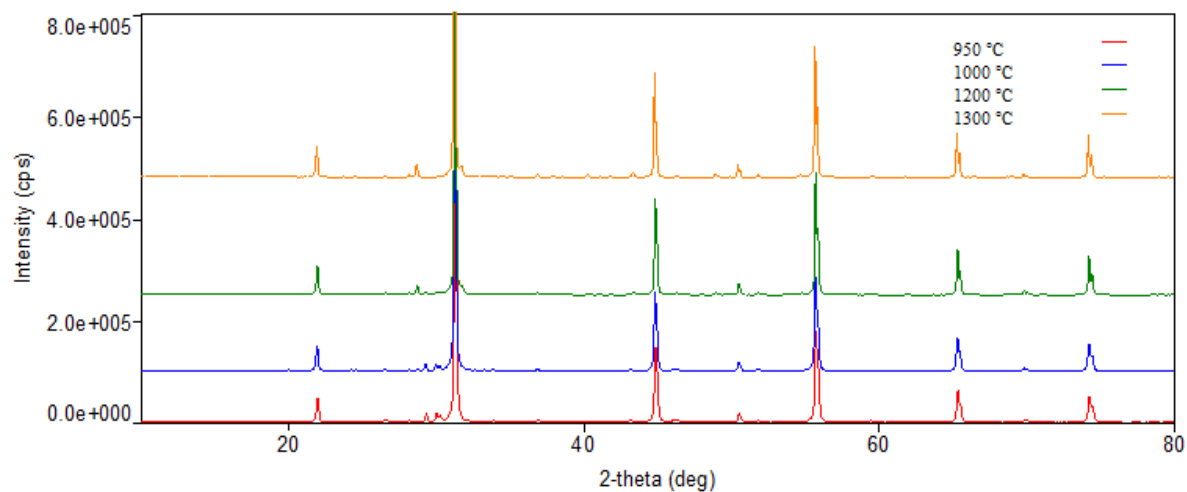
7 PŘÍLOHA



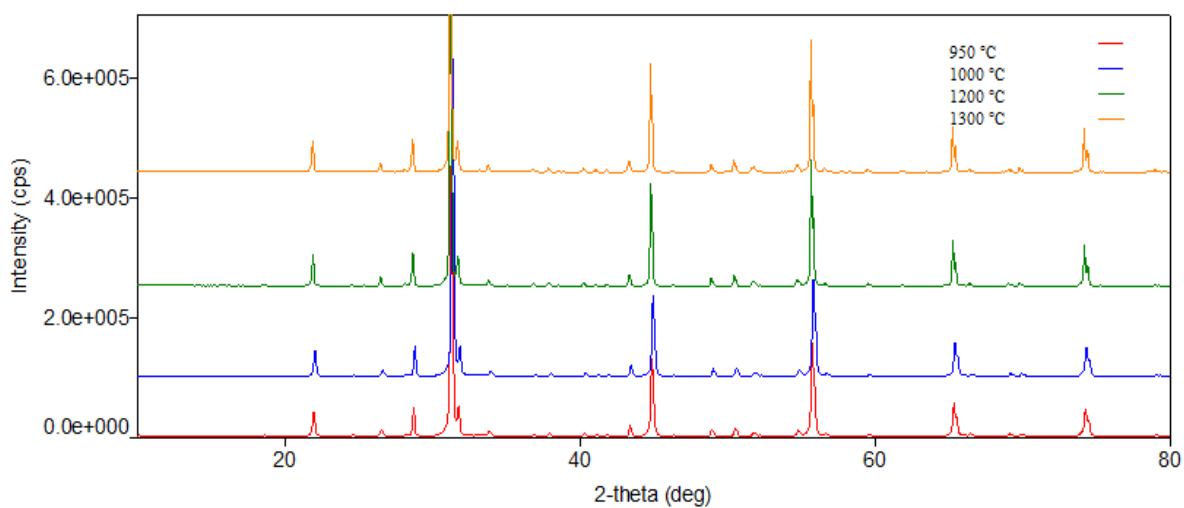
Obrázek I: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$



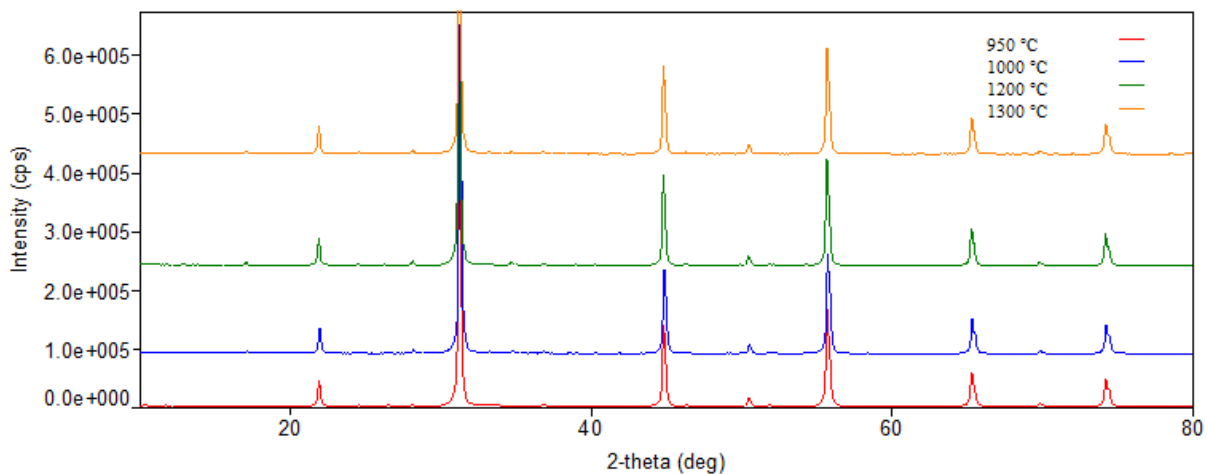
Obrázek II: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$



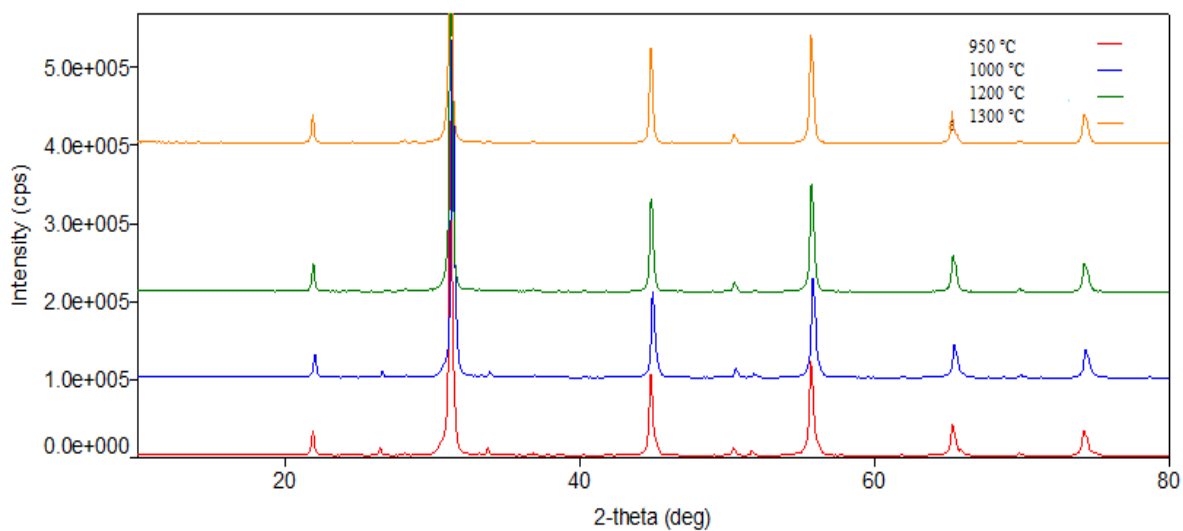
Obrázek III: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $SrSn_{0.9}V_{0.1}O_3$



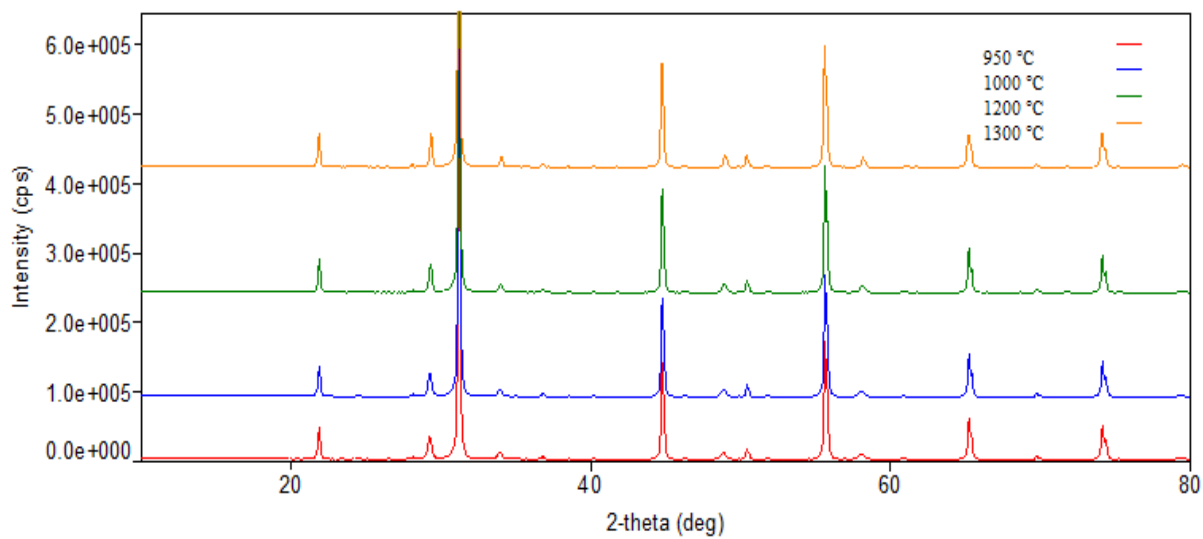
Obrázek IV: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $SrSn_{0.8}V_{0.2}O_3$



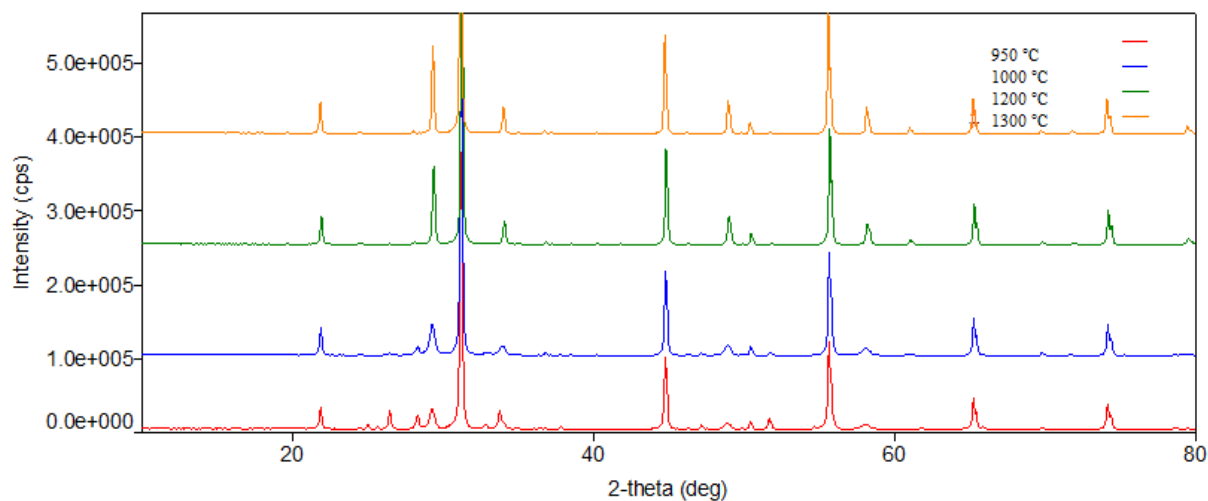
Obrázek V: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_3$



Obrázek VI: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_3$












Obrázek VII: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$






Obrázek VIII: Vliv teploty výpalu na fázové složení sloučeniny $\text{SrSn}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$

VZORNÍK

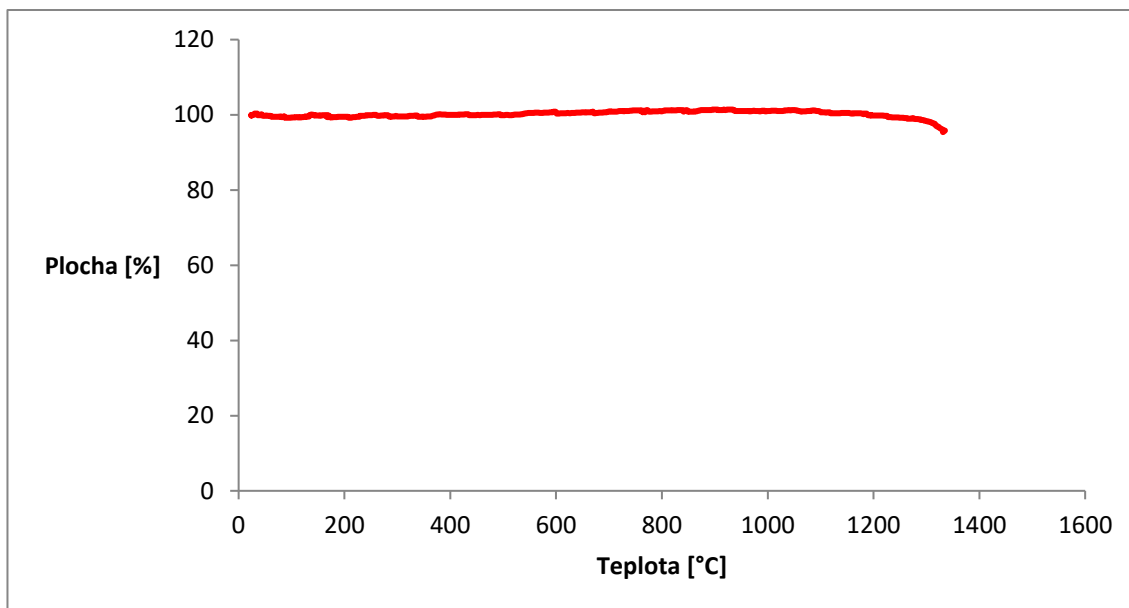
Šťavelanová metoda č. 3

	$x = 0,05$	$x = 0,1$	$x = 0,2$
$\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$			
$\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$			
$\text{SrSn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$			

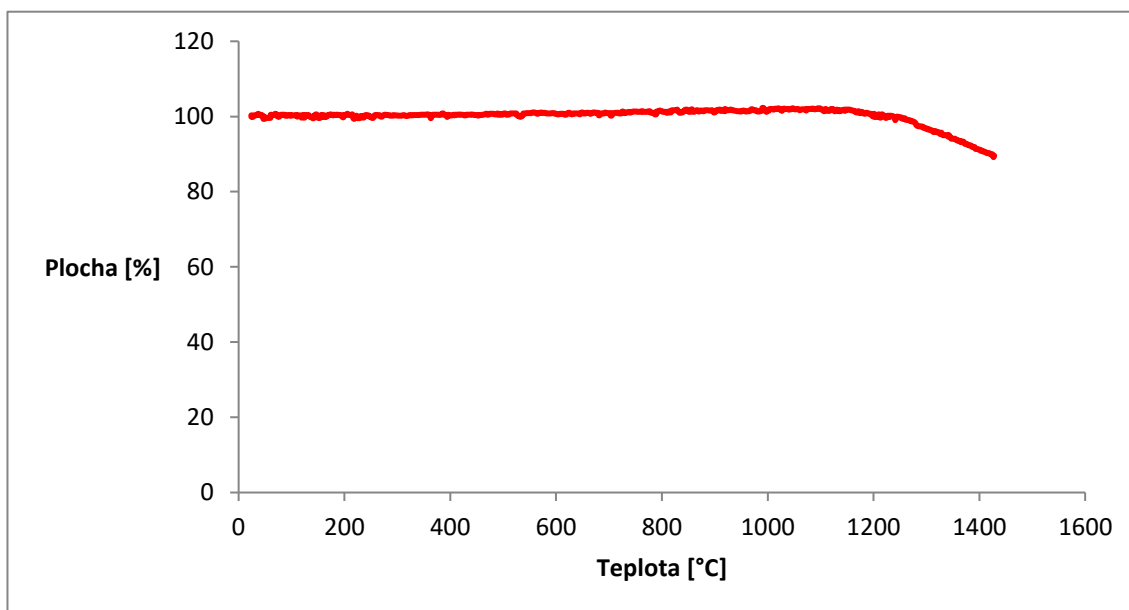
Uhlíctanová metoda

	$\text{SrSn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	$\text{SrSn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$	$\text{SrSn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$
$x = 0,05$			

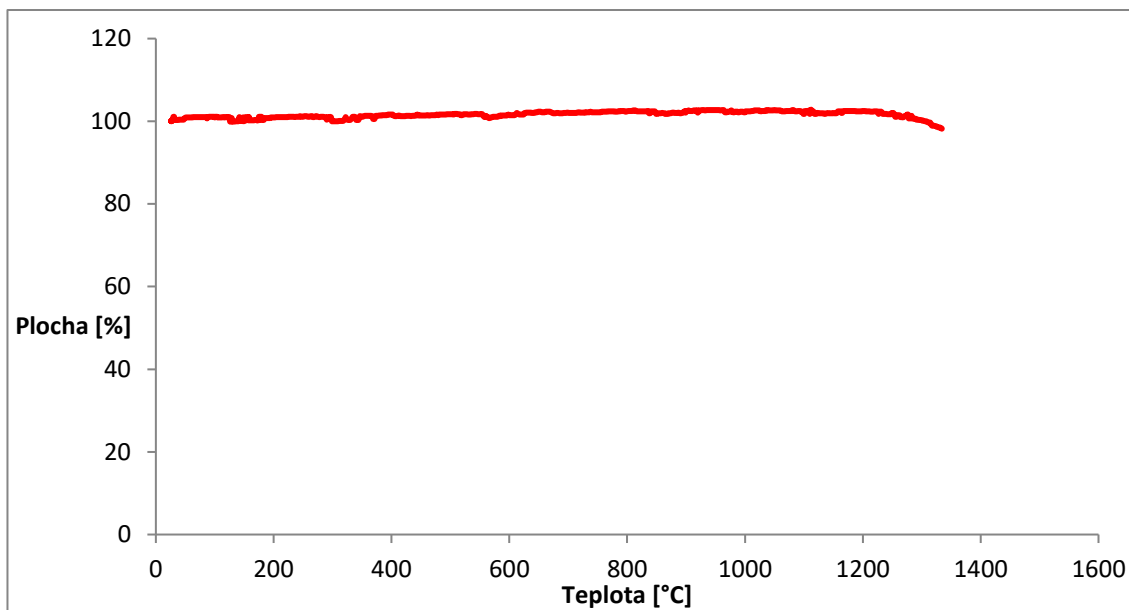
Obrázek IX: Vliv koncentrace vnášených dopantů a způsobu přípravy na barevnost vzorků vypálených na 1300 °C aplikovaných do organického pojivového systému



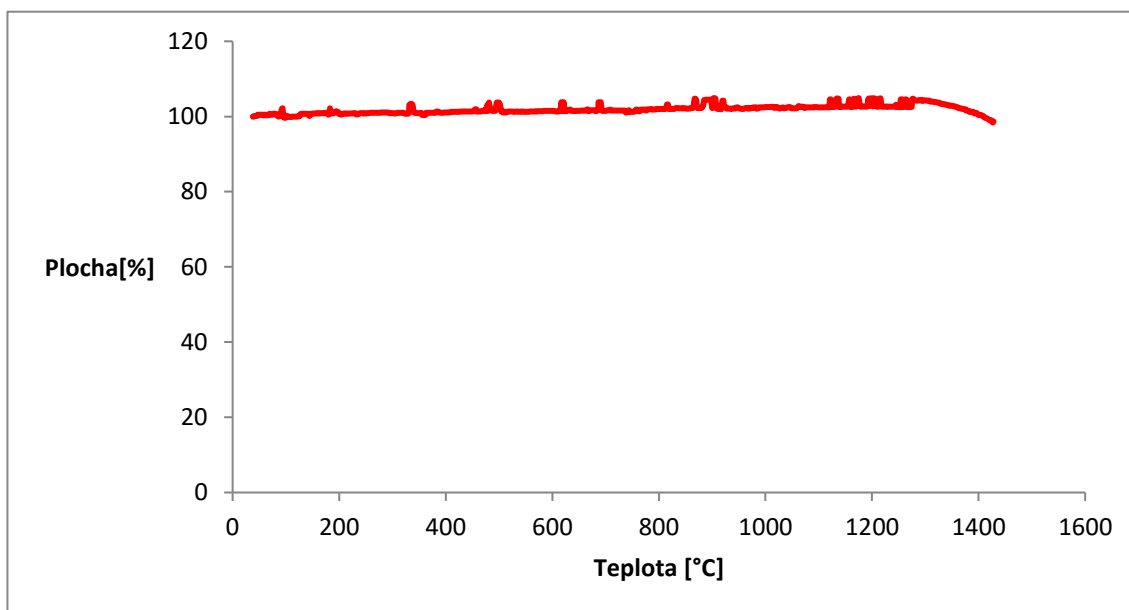
Obrázek X: Žárově mikroskopická křivka sloučeniny $SrSn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ připravené šťavelanovou metodou č. 3 po výpalu na 1000 °C



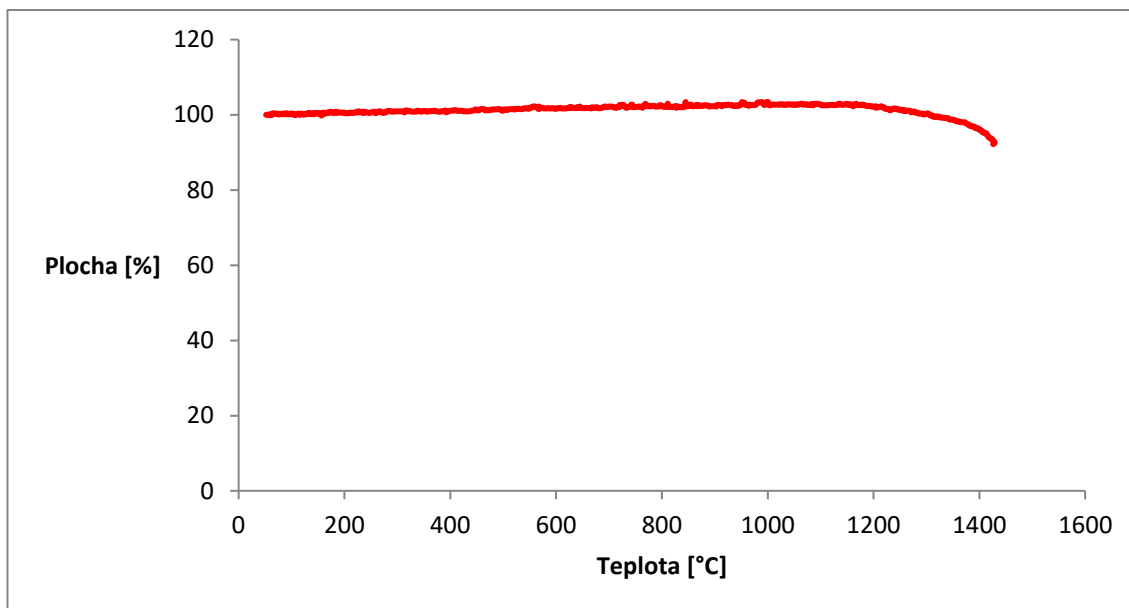
Obrázek XI: Žárově mikroskopická křivka sloučeniny $SrSn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ připravené uhličitanovou metodou po výpalu na 1000 °C



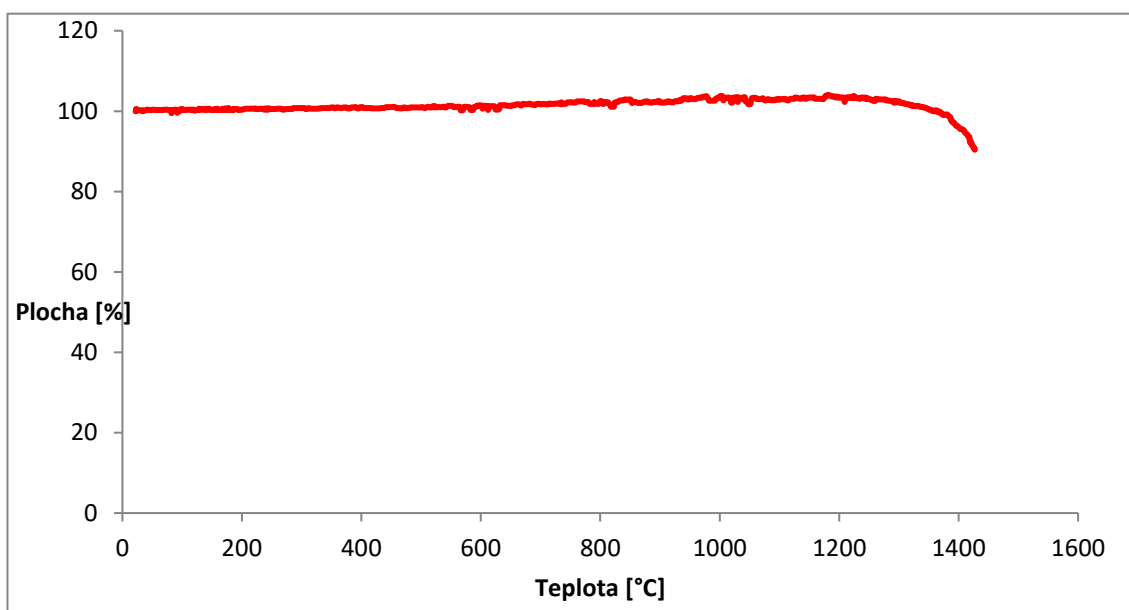
Obrázek XII: Žárově mikroskopická křivka sloučeniny $SrSn_{0,95}Mn_{0,05}O_3$ připravené šřavelanovou metodou č. 3 po výpalu na $1000\text{ }^\circ\text{C}$



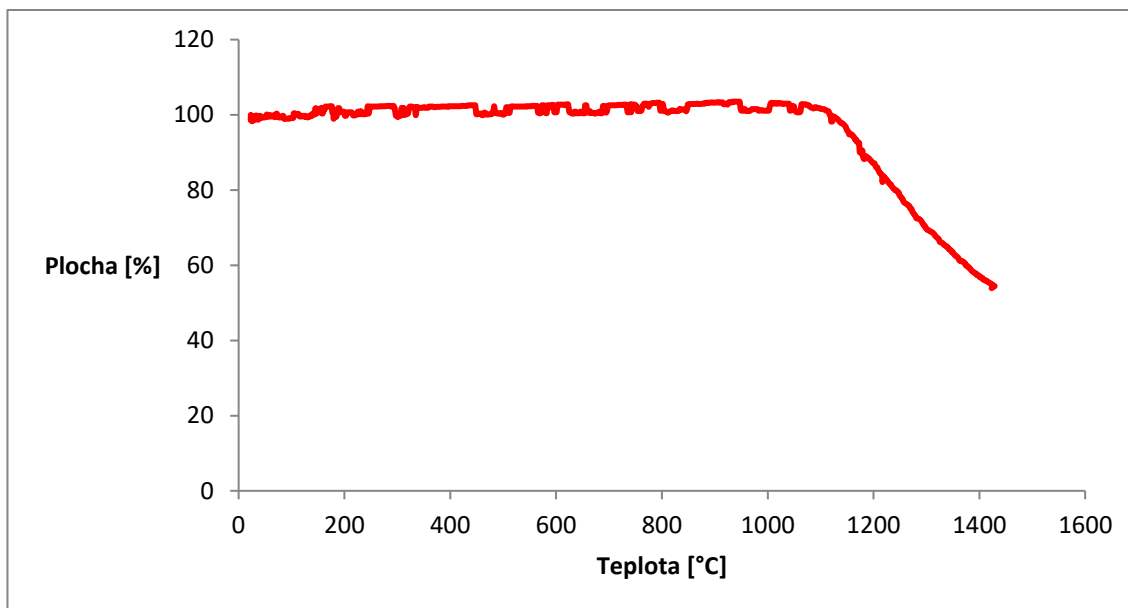
Obrázek XIII: Žárově mikroskopická křivka sloučeniny $SrSn_{0,95}Mn_{0,05}O_3$ připravené uhličitanovou metodou po výpalu na $1000\text{ }^\circ\text{C}$



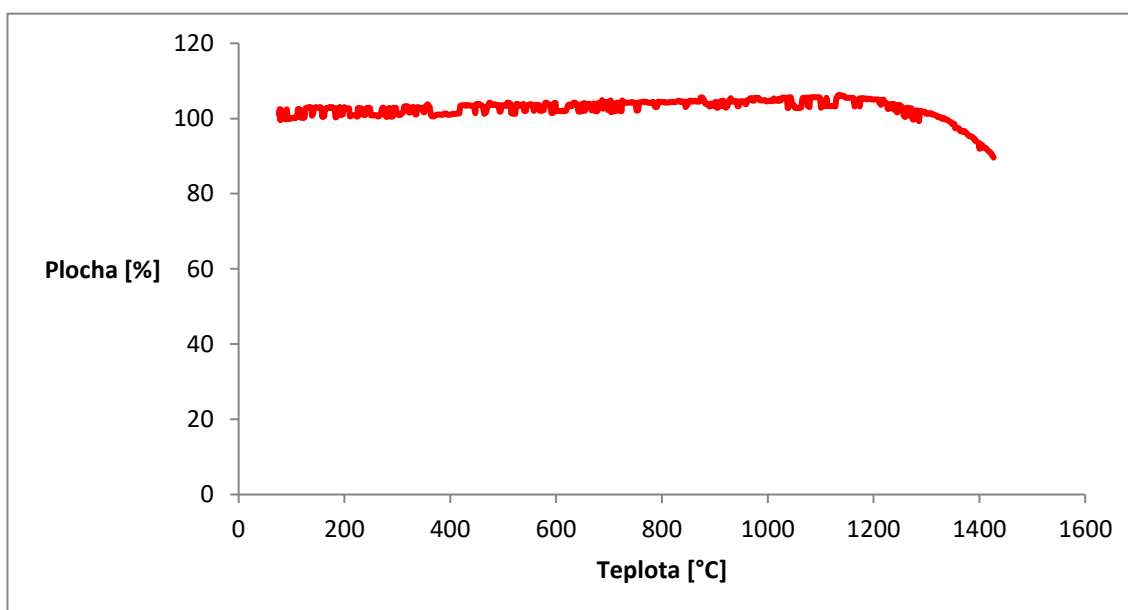
Obrázek XIV: Žárově mikroskopická křivka sloučeniny $SrSn_{0,95}V_{0,05}O_3$ připravené šřavelanovou metodou č. 3 po výpalu na 1000 °C



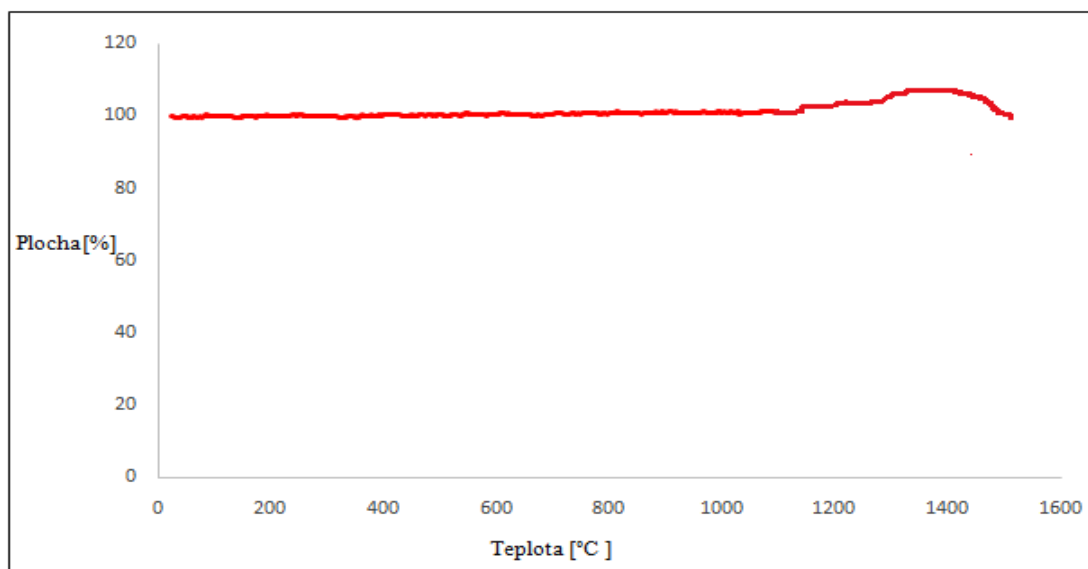
Obrázek XV: Žárově mikroskopická křivka sloučeniny $SrSn_{0,95}V_{0,05}O_3$ připravené uhličitanovou metodou po výpalu na 1000 °C



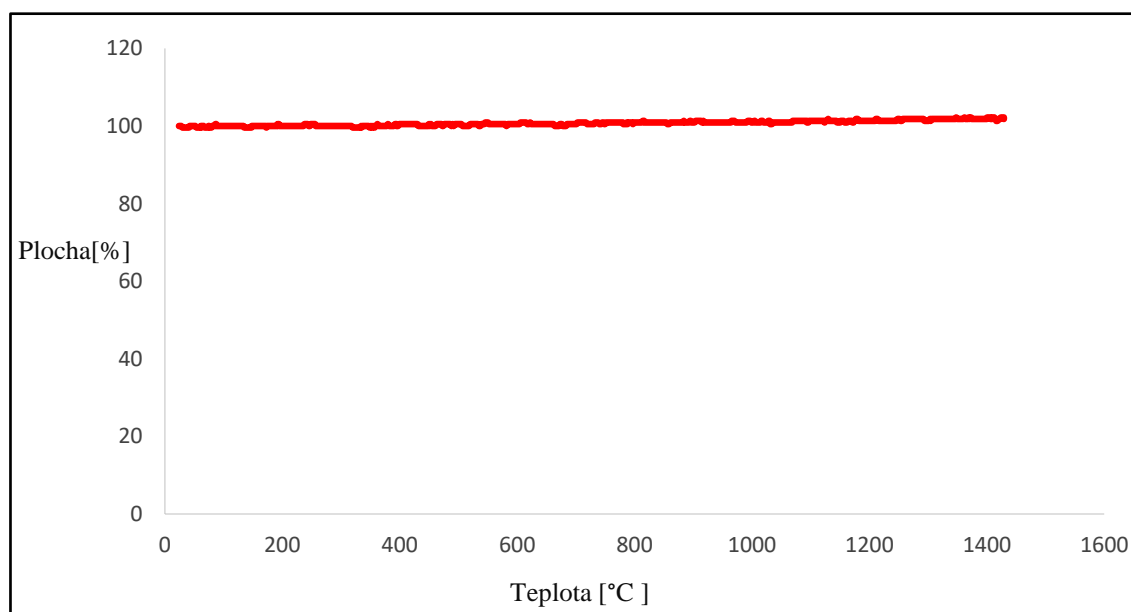
Obrázek XVI: Žárově mikroskopická křivka sloučeniny $SrSn_{0,95}Ga_{0,05}O_3$ připravené šřavelanovou metodou č. 3 po výpalu na $1000\text{ }^\circ\text{C}$



Obrázek XVII: Žárově mikroskopická křivka sloučeniny $SrSn_{0,95}Ga_{0,05}O_3$ připravené uhličitanovou metodou po výpalu na $1000\text{ }^\circ\text{C}$



Obrázek XVIII: Žárově mikroskopická křivka sloučeniny $Sr_{0,95}SnEu_{0,05}O_3$ připravené šťavelanovou metodou č. 3 po výpalu na 1000 °C



Obrázek XIX: Žárově mikroskopická křivka sloučeniny $Sr_{0,95}SnEu_{0,05}O_3$ připravené uhličitanovou metodou po výpalu na 1000 °C