

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2022

Bc. Jakub Vencclák

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Syntéza perovskitových pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Diplomová práce

2022

Bc. Jakub Vencclák

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Vencclák**
Osobní číslo: **C20492**
Studijní program: **N0711A130015 Anorganická technologie**
Téma práce: **Syntéza perovskitových pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$**
Zadávací katedra: **Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

Ověřte možnost přípravy perovskitových pigmentů typu SrTiO_3 , ve kterých bude část iontů Ti^{4+} substituována ionty Fe^{3+} . Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly:

1. Vypracujte literární rešerši prací zaměřených na syntézu a vlastnosti perovskitových sloučenin, přičemž větší pozornost zaměřte na informace týkající se perovskitu typu SrTiO_3 dopovaného dalšími ionty.
2. Navrhněte vhodné výchozí suroviny pro syntézu pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a určete optimální teplotu kalcinačního procesu, jak z pohledu fázového složení vzorků, tak i z pohledu jejich pigmentově-aplikačních vlastností.
3. Ověřte možnost odstranění nábojové nestechiometrie v pigmentech $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ vnesením iontů Bi^{3+} na pozice iontů Sr^{2+} a prozkoumejte pigmentově-aplikační vlastnosti nově připravených pigmentů.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.**
Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

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

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem *Syntéza perovskitových pigmentů typu $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$* jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 20.4.2022

Bc. Jakub Venclák v. r.

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.

Děkuji rovněž Centru materiálů a nanotechnologií za umožnění měření odrazivosti v NIR za finanční podpory MŠMT a Evropské unie prostřednictvím projektu LM2018103.



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

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Ing. Žanetě Dohnalové Ph.D., vedoucí mé diplomové práce, za cenné rady, odborné vedení a za čas, který mi věnovala. Dále bych chtěl poděkovat kolektivu Katedry anorganické technologie Univerzity Pardubice za vstřícnost a poskytnutou literaturu, a nakonec také mé rodině za trpělivost a podporu.

ANOTACE

Tato diplomová práce je zaměřena na perovskitovou skupinu sloučenin. Teoretická část práce vystihuje obecnou charakterizaci perovskitů, jejich vlastnosti a uplatnění, a to jak v oblasti pigmentářské, tak dalších. Experimentální část se zabývá syntézou perovskitových sloučenin na bázi SrTiO₃. Do základní struktury SrTiO₃ byly substituovány ionty Fe³⁺ a Bi³⁺ a následně byly analyzovány pigmentově-aplikační vlastnosti, jmenovitě fázové složení, velikost částic, aplikace do nátěrových hmot, hustota a další.

KLÍČOVÁ SLOVA

perovskity, pigmenty, SrTiO₃, distribuce velikosti částic, fázové složení

TITLE

Synthesis of SrTi_{1-x}Fe_xO₃ perovskite pigments

ANOTATION

This master's thesis is focused on the perovskite group of compounds. The theoretical part captures the general characterization of perovskites, their properties and uses, both in the pigment industry and others. The experimental part deals with the synthesis of perovskite compounds based on SrTiO₃. The basic structure of SrTiO₃ was substituted with Fe³⁺ and Bi³⁺ ions. Further research was conducted to analyze the pigment-application properties, namely phase composition, particle size, application into coating materials, density and others.

KEY WORDS

perovskites, pigments, SrTiO₃, particle size distribution, phase composition

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK	10
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	14
ÚVOD.....	16
1 Teoretická část.....	17
1.1 Perovskity.....	17
1.1.1 Struktura perovskitů.....	17
1.1.1.1 Superstruktura perovskitové krystalové mřížky	20
1.1.2 Vlastnosti perovskitů	21
1.1.3 Nano-perovskity.....	25
1.2 Titaničitan strontnatý	28
1.2.1 Metody syntézy SrTiO ₃	29
1.2.2 Aplikace čistého a substituovaného SrTiO ₃	32
2 Experimentální část.....	38
2.1 Použité chemikálie	38
2.2 Použité zařízení	39
2.3 Syntéza substituovaných SrTiO ₃ pigmentů.....	40
2.3.1 Mechanoaktivace směsí reaktantů	40
2.3.2 Dvoustupňová kalcinace	40
2.4 Charakterizace práškových materiálů	40
2.4.1 Analýza fázového složení	40
2.4.2 Distribuce velikosti částic	41
2.4.3 Měření barevnosti v nátěru	41
2.4.4 Odrazivost v oblasti NIR	42
2.4.5 Aplikace do keramických glazur	42
2.4.6 Měření hustoty plynovou pyknometrií	43
2.4.7 Měření pH a vodivosti vodných výluhů	43

2.4.8	Žárová mikroskopie	43
2.4.9	Termogravimetrické a kalorimetrické měření	44
3	Diskuze.....	45
3.1	Vzorky typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	45
3.1.1	Fázové složení vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	45
3.1.2	Výsledky měření velikosti částic vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	49
3.1.3	Barevnost vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ v nátěru	53
3.2	Rozšířená analýza vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ syntetizovaných z FeOOH	63
3.2.1	Odráživost vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ v oblasti NIR	63
3.2.2	Aplikace vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ do keramických glazur	64
3.2.3	Měření hustoty $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ plynovou pyknometrií	66
3.2.4	Měření pH a vodivosti vodných výluhů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	67
3.2.5	Žárová mikroskopie vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	70
3.2.6	Termogravimetrické a kalorimetrické měření vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	71
3.3	Vzorky Typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$	74
3.3.1	Fázové složení vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$	74
3.3.2	Výsledky měření velikosti částic vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$	78
3.3.3	Barevnost vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ v nátěru.....	82
3.3.4	Žárová mikroskopie vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$	89
4	Závěr	92
5	Literatura	95
6	Příloha	108
6.1	Vzorník pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	108
6.2	Vzorník pigmentů typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$	111

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Ideální kubická struktura perovskitu	18
Obrázek 2 - Orthorombická struktura perovskitu.....	18
Obrázek 3 - Schéma Solid Oxide Fuel Cell, jež využívá H ₂ a O ₂	21
Obrázek 4 - Vypočtená světelná absorpční spektra pro čistý, Ni-dopovaný a Mn-dopovaný CsGeCl ₃ perovskit.....	24
Obrázek 5 – Ilustrace nanostruktury perovskitů, postupně 0D, 1D, 2D.....	26
Obrázek 6 - Závislost intenzity záření na vlnové délce pro jednotlivé typy LED s různými složeními.....	26
Obrázek 7 - TEM snímky SrTiO ₃ dopovaného Rh	32
Obrázek 8 - Snímky SEM pro práškový SrTi _{1-x} Cr _x O ₃ , kde x = 0,01	33
Obrázek 9 - Absorpční spektrum SrTiO ₃ kompozitů a modifikovaných-SrTiO ₃ kompozitů .	34
Obrázek 10 – Překryté difraktogramy vzorků SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ , x = 0,03–0,15, reakční směs 1 (FeOOH), teplota výpalu 1000 °C	46
Obrázek 11 - Difraktogramy vzorků SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ , reakční směs 3 (Fe ₃ O ₄), teplota výpalu 1000 °C	47
Obrázek 12 - Vliv výchozích látek na distribuci velikosti částic vzorků SrTi _{0,85} Fe _{0,15} O ₃ , teplota výpalu 1000 °C	51
Obrázek 13 - Barevný prostor CIE L* a*b* ve 2D a 3D zobrazení.....	54
Obrázek 14 - Vliv teploty výpalu na remisi vzorků typu SrTi _{0,97} Fe _{0,03} O ₃ reakční směsi 1 (FeOOH), plný tón.....	56
Obrázek 15 - Vliv teploty výpalu na remisi vzorků typu SrTi _{0,97} Fe _{0,03} O ₃ reakční směsi 2 (FeSO ₄), plný tón.....	58
Obrázek 16 - Vliv teploty výpalu na remisi vzorků typu SrTi _{0,97} Fe _{0,03} O ₃ reakční směsi 3 (Fe ₃ O ₄), plný tón.....	61
Obrázek 17 - Spektra odrazivosti R a solární odrazivosti R* vzorků SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ , reakční směs 1 (FeOOH), 1200 °C.....	64
Obrázek 18 - Glazury s obsahem 5 hm.% SrTi _{0,97} Fe _{0,03} O ₃ /SrTi _{0,85} Fe _{0,15} O ₃ , reakční směs 1 (FeOOH), teplota výpalu pigmentů 1200 °C.....	65
Obrázek 19 - Lahvičky s připravenými vodnými výluhy pro měření pH a vodivosti.....	67
Obrázek 20 - Výsledky měření žárové mikroskopie, závislost plochy vzorků SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ reakční směsi 1 (FeOOH) na teplotě.....	70

Obrázek 21 - TG/DSC křivky vzorku $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, reakční směs 1 (FeOOH).....	72
Obrázek 22 - TG/DSC křivky vzorku $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$, reakční směs 1 (FeOOH).....	73
Obrázek 23 - Překryté difraktogramy vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, $y = 0,05-0,20$, teplota výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$	75
Obrázek 24 - Difraktogram vzorku $\text{Sr}_{0,40}\text{Bi}_{0,60}\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, teplota výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$	76
Obrázek 25 - Překryté difraktogramy vzorku $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, $y = 0,20$, $1000\text{ }^\circ\text{C}/1100\text{ }^\circ\text{C}/1200\text{ }^\circ\text{C}$	78
Obrázek 26 - Vliv teploty výpalu na distribuci velikosti částic vzorku $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, $y = 0,40$	81
Obrázek 27 - Vliv rozsahu substituce na remisi vzorků typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, plný tón, $1000\text{ }^\circ\text{C}$	83
Obrázek 28 - Vliv rozsahu substituce na remisi vzorků typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, plný tón, $1100\text{ }^\circ\text{C}$	86
Obrázek 29 - Vliv rozsahu substituce na remisi vzorků typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, plný tón, $1200\text{ }^\circ\text{C}$	88
Obrázek 30 - Výsledky měření žárové mikroskopie, vzorky $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, kde $y = 0,05$ a $0,80$,.....	90

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Základní vlastnosti SrTiO_3	28
Tabulka 2 - Detekované fáze pro vzorky $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ vypálené na teplotu $1000\text{ }^\circ\text{C}$	46
Tabulka 3 - Detekované fáze pro vzorky $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ vypálené na teplotu $1100\text{ }^\circ\text{C}$	48
Tabulka 4 - Detekované fáze pro vzorky $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ vypálené na teplotu $1200\text{ }^\circ\text{C}$	49
Tabulka 5 - Výsledky měření velikosti částic vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, teplota výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$	50
Tabulka 6 - Výsledky měření velikosti částic vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, teplota výpalu $1100\text{ }^\circ\text{C}$	51
Tabulka 7 - Výsledky měření velikosti částic vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, teplota výpalu $1200\text{ }^\circ\text{C}$	52
Tabulka 8 - Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti reakční směsi 1 (FeOOH) v nátěru plných tónů (PT) vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	55
Tabulka 9 - Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti reakční směsi 1 (FeOOH) v nátěru ředěných tónů (ŘT 1:1) vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	56
Tabulka 10 - Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti reakční směsi 2 (FeSO_4) v nátěru plných tónů (PT) vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	57

Tabulka 11 - Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti reakční směsi 2 (FeSO_4) v nátěru ředěných tónů (ŘT 1:1) vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	59
Tabulka 12 - Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti reakční směsi 3 (Fe_3O_4) v nátěru plných tónů (PT) vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	60
Tabulka 13 - Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti reakční směsi 3 (Fe_3O_4) v nátěru ředěných tónů (ŘT 1:1) vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	61
Tabulka 14 - Odrazivost R a solární odrazivost R^* vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, reakční směs 1 (FeOOH), 1200 °C	63
Tabulka 15 – Keramické glazury použité v experimentu a jejich chemické složení	65
Tabulka 16 - Hustota vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, reakční směs 1 (FeOOH), 1200 °C a nesubstitovaného SrTiO_3	66
Tabulka 17 - Měření pH slepého vzorku, vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a zvolených antikoročních pigmentů	68
Tabulka 18 - Měření vodivosti slepého vzorku, vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a zvolených antikoročních pigmentů	69
Tabulka 19 - Deformační teploty vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ reakční směsi 1 (FeOOH), žárová mikroskopie	71
Tabulka 20 - Detekované fáze pro vzorky $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ vypálené na teplotu 1000 °C	75
Tabulka 21 - Detekované fáze pro vzorky $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ vypálené na teplotu 1100 °C	76
Tabulka 22 - Detekované fáze pro vzorky $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ vypálené na teplotu 1200 °C	77
Tabulka 23 - Výsledky měření velikosti částic vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, teplota výpalu 1000 °C	79
Tabulka 24 - Výsledky měření velikosti částic vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, teplota výpalu 1100 °C	80
Tabulka 25 - Výsledky měření velikosti částic vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, teplota výpalu 1200 °C	80
Tabulka 26 - Vliv rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ v nátěru plných tónů (PT), 1000 °C	82
Tabulka 27 - Vliv rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ v nátěru ředěných tónů 1:1 (ŘT), 1000 °C	84

Tabulka 28 - Vliv rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ v nátěru plných tónů (PT), 1100 °C	85
Tabulka 29 - Vliv rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ v nátěru řaděných tónů 1:1 (ŘT), 1100 °C	86
Tabulka 30 - Vliv rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ v nátěru plných tónů (PT), 1200 °C	87
Tabulka 31 - Vliv rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ v nátěru řaděných tónů 1:1 (ŘT), 1200 °C	88
Tabulka 32 - Deformační teploty vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, kde $y = 0,05$ a $0,80$, žárová mikroskopie	90

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

- t – Toleranční faktor
- R_A, R_B, R_X – Iontové poloměry
- μ – Oktaedrický faktor
- Å – Angström, alternativní jednotka vzdálenosti úměrná 10 nm
- SOFC – Solid Oxide Fuel Cell, palivové články
- x, y – Rozsah substituce
- WGSR – Water Gas Shift Reaction
- ΔH° – Reakční entalpie [kJ/mol]
- $\varepsilon(\omega)$ – Komplexní dielektrická funkce
- $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – Reálná a imaginární část rovnice
- ω – Fotonová frekvence
- UV – Ultraviolet, ultrafialové záření
- VIS – Viditelné záření
- NIR – Near-infrared, blízké infračervené záření
- LED – Light-emitting Diode
- VCSEL – Vertical Cavity Surface Emitting Lasers
- TGA – Termogravimetrická analýza
- MA – Methyl ammonium
- ε_r – Dielektrická konstanta
- DSC – Diferenční skenovací kalorimetrie
- M – [mol/l]
- TEM – Transmisní elektronová mikroskopie
- SEM – Skenovací elektronová mikroskopie
- REACH – Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
- XRD – Rentgenová difrakční analýza
- hm. % – Hmotnostní procenta
- ST – Titaničitan strontnatý
- M-ST – Titaničitan strontnatý s modifikovaným povrchem
- d^0, d^{10} – Prázdné a kompletně zaplněné atomové d orbitaly
- LCVD – Laser Chemical Vapor Deposition
- ALD – Atomic Layer Deposition
- I – Proud [A]

U – Napětí [V]
PDF-2 – Powder Diffraction File, databáze difrakčními údaji práškových materiálů
PSD – Particle Size Distribution, distribuce velikosti částic
CIE – International Commission on Illumination, Mezinárodní komise osvětlení
L* – Souřadnice jasu v barevném prostoru CIE L*a*b*
a* – Barevná souřadnice v barevném prostoru CIE L*a*b*
b* – Barevná souřadnice v barevném prostoru CIE L*a*b*
S – Sytost
h – Odstín
 ΔE_{CIE}^* – Celková barevná diference
RS 1 – Reakční směs 1 obsahující FeOOH
RS 2 – Reakční směs 2 obsahující FeSO₄
RS 3 – Reakční směs 3 obsahující Fe₃O₄
s – rozpustnost ve vodě [g/100 ml]
d₁₀ – Dolní percentil velikosti částic [μm]
d₅₀ – Medián velikosti částic [μm]
d₉₀ – Horní percentil velikosti částic [μm]
PT – Nátěr v plném tónu
ŘT – Nátěr v ředěném tónu
R – Odrazivost [%]
R* – Solární odrazivost [%]
r(λ) – Experimentálně stanovená odrazivost
i(λ) – Spektrální součinitel záření [$W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1}$]
σ – Vodivost [μS/cm]
t₁, t₂, t₃ – Teplota smršťování, teplota slinování a teplota měknutí [°C]

ÚVOD

Anorganické pigmenty jsou práškové materiály, které zanáší barvu a další vlastnosti do vybraného materiálu. Oproti svým organickým protějškům jsou anorganické pigmenty často spolehlivější a levnější na výrobu, ačkoliv toto je silně založeno na dostupné technologii pro průmyslovou syntézu jednotlivých pigmentů.

Počátky lidských zkušeností s pigmenty sahají statisíce let do historie. Důkazem k této skutečnosti slouží nálezy jeskynních maleb vypracovaných pomocí Fe_2O_3 , případně dalších variant oxidů železa. V průběhu historie lze objevit nespočet pozůstatků různých pigmentů, ať již šlo o syntetické, nebo přírodní verze. S rozvojem společnosti byla ruku v ruce rozvíjena i znalost pigmentů a jejich využití v praxi. Během 20. století zažila oblast pigmentů expanzní nárůst z pohledu industriální výroby. V dnešní, moderní době 21. století jsou pigmenty, jakožto práškové materiály, aktivně studovány v laboratořích po celém světě, díky čemuž se prohlubují znalosti o jejich funkci a dalších vlastnostech. Terminologie již kromě základních rozdělení podle barev rozlišuje také speciální typy pigmentů, např. antikorozní, perleťové, keramické, luminiscenční a další.

Největší zájem o anorganické pigmenty v oblasti vývoje a výzkumu vyvolává jejich rozmanitá krystalová mřížka, která je odlišná pigment od pigmentu. Rozdíly lze najít jak ve struktuře, tak v poruchách krystalových mřížek a zaplnění intersticiálních pozic. Vlivem těchto rozdílů se anorganické pigmenty těší široké škále vlastností, které lze také upravovat modifikací složení. Právě díky rozmanitým vlastnostem a extrémně velkému množství různých potenciálních kombinací prvků pro vznik anorganických pigmentů je významné tuto oblast dále rozvíjet, zkoumat a popisovat.

Tato diplomová práce se věnuje tématu perovskitových anorganických pigmentů a jejich objemné a stále se rozšiřující oblasti využití v různých odvětvích. Experimentální část byla založena na syntéze titaničitanu strontnatého, do kterého byly zanášeny ionty železa a bismutu jakožto chromofory.

1 Teoretická část

Ve světě anorganických pigmentů existuje nezměrné množství různých strukturních uspořádání, které dané pigmenty formují. Pro keramické pigmenty je název těchto struktur často odvozován od minerálů, u kterých byla daná struktura poprvé popsána. Příkladem je možné uvést spinel, granát nebo perovskit¹.

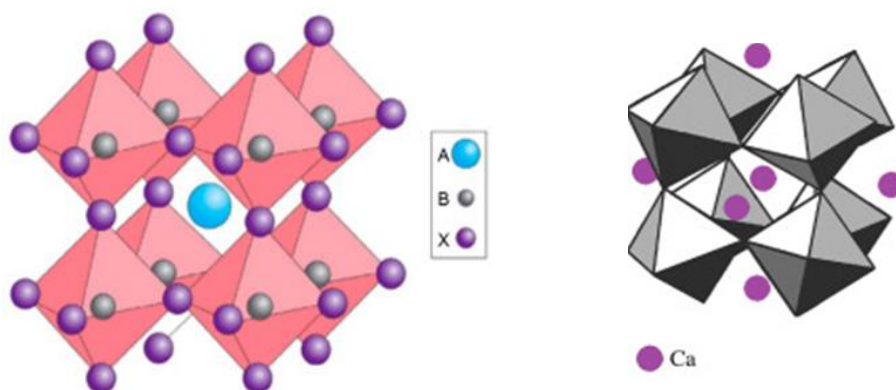
1.1 Perovskity

Perovskit je minerál, jehož objevení sahá do roku 1839. Nález perovskitu je přisuzován německému vědci Gustavu Rose, který jej pojmenoval na počest ruského mineraloga jménem Lev Perovski². Původní minerál nesl chemické složení³ CaTiO_3 . Sloučeniny se strukturou perovskitu hrají významnou roli ve složení zemského pláště. Výskyt těchto sloučenin lze popsat pomocí vzdálenosti od zemského povrchu. S rostoucí vzdáleností narůstá tlak a teplota, což ovlivňuje fázové složení pláště. U povrchu se nachází perovskitové sloučeniny na základě CaTiO_3 . S rostoucím tlakem (tedy hloubkou) je postupně Ti ze základního perovskitu nahrazován za Si, což dává vzniknout sloučenině CaSiO_3 , která je jednou z nejvýznamnějších fází nesoucí Ca v zemském plášti. Na hranici horního a spodního pláště dochází ke změně fázového složení. Dominantní složkou se stává sloučenina MgSiO_3 , která vytváří většinu spodního pláště⁴. Právě MgSiO_3 přechází za vysokých teplot a tlaků na svou vysokotlakou fázi, tzv. post-perovskit. Tato fáze je stabilní nad 125 GPa a 2500 K, což odpovídá hloubce zhruba 2600 km pod zemským povrchem a slouží jako zdroj mnoha informací pro zkoumání zemského pláště⁵.

1.1.1 Struktura perovskitů

Jak již bylo zmíněno, jméno perovskit je přiznáváno sloučenině CaTiO_3 , nicméně tento pojem se také začal používat pro obecný popis jakékoliv sloučeniny se stejnou strukturou jako CaTiO_3 . Pro vhodné vyjádření struktury perovskitových materiálů byl zaveden obecný vzorec, který lze zapsat jako ABX_3 . Kationty A mohou být anorganické či organické povahy, zatímco kationty B jsou typicky povahy anorganické. Mezi nejčastější kombinace kationtů s ohledem na jednotlivé oxidační stavy patří: A^+ a B^{2+} , A^{2+} a B^{4+} , A^{3+} a B^{3+} nebo A^+ a B^{5+} . Zbývající anionty X vyrovnávají náboj pro splnění elektroneutality vzhledem ke kationtům přítomným v dané krystalové mřížce. Pozici aniontu X může zaujmout O^{2-} , případně halogenidy Cl^- , Br^- , I^- . Ve vzácných případech je také možné použití aniontu N^{3-} v kombinaci s O^{2-} za vzniku perovskitů typu oxynitrid, např. SrTaO_2N . Sloučeniny tohoto typu jsou nestabilní při vyšších teplotách, kde mohou ztrácet část svého dusíku, což je doprovázeno přeměnou stechiometrie

struktury, změnou barvy a případně také zvýšením elektrické vodivosti. Příkladem je možné uvést již zmíněný SrTaO₂N, který po ohřátí na 1223 K v He atmosféře ztrácí zhruba 30 % svého dusíku a mění barvu z oranžové na tmavě hnědou. Nad teplotu 1473 K byla daná struktura rozložena na černou směs Sr_{1,4}Ta_{0,6}O_{2,73}, Ta₂N a Sr₅Ta₄O₁₅. Ideální krystalická struktura perovskitů je kubická, nicméně tento typ struktury je poměrně vzácný. Jako příklad sloučeniny, která se vyznačuje kubickou strukturou je možné uvést CaRbF₃⁶. Kromě kubické struktury se perovskity také mohou vyskytovat v podobě orthorombické, trigonální, tetragonální a hexagonální^{4, 7-11}. Jako příklad lze uvést základní perovskit CaTiO₃, v němž může dojít ke vzniku krystalové struktury orthorombického typu, a to přemístěním iontů Ca a O, což má za následek snížení symetrie. Pro ilustraci je kubická, tedy ideální, struktura perovskitu uvedena na Obrázku 1. Různé úhly sklonu orthorombické struktury lze vidět na Obrázku 2.



Obrázek 1 - Ideální kubická struktura perovskitu¹² Obrázek 2 - Orthorombická struktura perovskitu⁴

Na Obrázku 1 lze vidět modře zbarvené ionty **A**, šedivé ionty **B** a fialové ionty **X**. Každý B iont je oktaedricky koordinován anionty X, což dává vznik základní stavební jednotce perovskitu. Jednotlivé BX₆ bloky jsou propojeny hranou a kation A je uložen ve volném místě uvnitř struktury a je tedy obklopen 12 anionty X. Z tohoto důvodu je velikost kationtu A velmi důležitá a kation A je typicky větší než kation² B. V případě příliš velkých iontů A může dojít k deformaci do vrstev, kdy se 3D struktura stává nevýhodnou. Naopak příliš malé kationty A vedou ke zvýšení napětí celé struktury. Pro snadnější popis limitů kladených na velikosti iontů a pravděpodobnost vzniku perovskitové struktury byl zaveden toleranční faktor¹³. Toleranční faktor a mřížová konstanta jsou velmi významné parametry popisující symetrii krystalové mřížky. Vzorec (1) popisuje výpočet tolerančního faktoru.

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

Kde R_A , R_B a R_X jsou iontové poloměry jednotlivých iontů z obecného vzorce ABX₃. Obecně lze říci, že když se hodnota t pohybuje okolo 1, podmínky jsou přijatelné a vznikne kubická

perovskitová fáze, která je velmi symetrická. Základní perovskit CaTiO_3 vykazuje hodnotu tolerančního faktoru rovnou 0,97 a jeho struktura je tedy poměrně symetrická. V intervalu tolerančního faktoru 0–1 je symetrie systému přímo úměrná tolerančnímu faktoru, jinými slovy se snižujícím se tolerančním faktorem také klesá symetrie. Existují zobecněné rozsahy hodnot tolerančního faktoru, které popisují oblasti stability, a tedy vzniku, pro jednotlivé typy struktur, nicméně literatura se v těchto intervalech často rozchází. Všeobecně lze zmínit interval $t = 0,80\text{--}1,00$, ve kterém dojde ke vzniku struktury perovskitů, nicméně každá sloučenina může vykazovat chování odlišné od ideálního a nemusí perfektně následovat toto pravidlo. Ideální kubická struktura pro oxidické perovskity může vznikat v rozmezí tolerančního faktoru $t = 0,89\text{--}1,00$. Pro halogenidové perovskity je tento rozsah již $0,85\text{--}1,11$ a ilustruje odchylky zaviněné individuálností jednotlivých typů sloučenin¹⁴. Čím větší jsou odchylky od $t = 1,00$, tím je větší šance, že dojde k zakřivení krystalické struktury perovskitu. Velká většina sloučenin se strukturou perovskitu vykazuje právě zakřivenou krystalickou strukturu. K zakřivení může docházet v intervalu tolerančního faktoru $t = 0,71\text{--}0,9$. Příkladem lze uvést perovskit GdFeO_3 , který nabývá hodnoty $t = 0,81$ a vykazuje orthorombickou krystalickou strukturou. Struktury, které nedosáhnou stabilního stavu zakřivením krystalické struktury perovskitu často přecházejí na ilmenitovou krystalickou strukturu. Ilmenitová struktura se stává výhodnější v případech, kdy se toleranční faktor t pohybuje okolo hodnoty 0,71 a níže. K tomuto pravidlu lze avšak uvést sloučeninu MgTiO_3 jako výjimku. Tato sloučenina preferenčně zaujímá strukturu ilmenitu, nicméně její toleranční faktor je roven 0,81. U velkého množství sloučenin se strukturou ilmenitů často dochází za vyšších tlaků k přechodu na strukturu perovskitu^{15–17}. Pokud je hodnota $t > 1$, kationty A jsou příliš velké a zvyšuje se pravděpodobnost vzniku struktury hexagonálního typu. V opačném případě, kdy je hodnota tolerančního faktoru $t < 1$ jsou naopak kationty B moc velké¹⁸.

Kromě tolerančního faktoru byl také zaveden faktor oktaedrický, který doplňuje popis struktury perovskitů. Pro výpočet tohoto faktoru lze použít rovnici (2), uvedenou níže:

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad (2)$$

Kde μ je oktaedrický faktor, R_B a R_X jsou iontové poloměry jednotlivých iontů z obecného vzorce ABX_3 . Poměr iontů B a X je velice významný, vzhledem k jeho souvislosti s tvorbou již zmíněného oktaedru BX_6 ve struktuře perovskitu. Obdobně jako pro toleranční faktor, také zde existují intervaly, ve kterých je popisován vznik struktury perovskitu. Obecně lze říci, že hodnoty $\mu > 0,41$ vedou ke vzniku stabilní perovskitové struktury. Konkrétně pro oxidické perovskity platí pravidlo vysoké pravděpodobnosti vzniku v případech, kdy je oktaedrický

faktor $\mu > 0,425$. Perovskity obsahující halogenidy místo iontů O^{2-} mají tuto hodnotu oktaedrického faktoru poněkud vyšší, konkrétně se jedná o $\mu > 0,442$. V případech, kdy je oktaedrický faktor nižší, než zmíněné hodnoty se stává oktaedr BX_6 nestabilním, což má za následek nestabilitu struktury perovskitu^{14, 19, 20}.

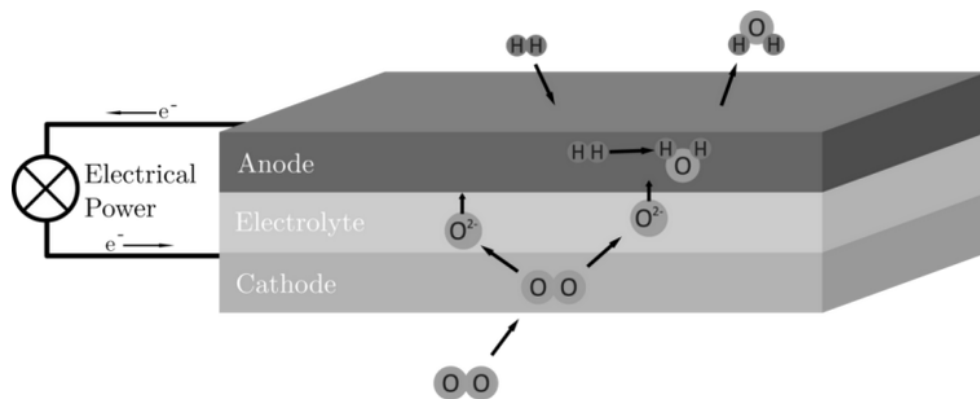
Použití tolerančního a oktaedrického faktoru poskytuje základní představy o pravděpodobnosti vzniku perovskitové struktury, nicméně tyto informace nejsou dostatečné pro kompletní popis. Pokud jsou ionty B menší než 0,53 Å, tak je vznik stabilní perovskitové struktury velmi nepravděpodobný, a to i v případě, že toleranční faktor se zdá být výhodný. Externí vlivy mohou také ovlivňovat existenci krystalické struktury perovskitu, případně její míru zakřivení. Mezi nejčastější příčiny odchylky od ideální kubické struktury patří:

- Vliv tolerančního a oktaedrického faktoru
- Nestechiometrie
- Jahn-Tellerův efekt (efekt, při kterém dochází ke geometrické distorzi nelineárního molekulového systému, což snižuje symetrii a energii systému)
- Oxidační/redukční prostředí
- Teplota

Pro dosažení vhodných vlastností a úrovně symetrie je tedy klíčové, aby byl kladen důraz na volbu vhodných iontů tvořících krystalovou mřížku a na kontrolu vnějších efektů^{14, 20–22}.

1.1.1.1 Superstruktura perovskitové krystalové mřížky

Perovskity mohou v některých případech vytvářet tzv. superkrystaly, a to díky zvláštní změně struktury. Obecně se takové struktury nazývají superstrukturami. Tento termín byl zaveden pro popis struktury uspořádaných pevných roztoků, případně krystalických sloučenin. Superstruktury jsou struktury, ve kterých existuje větší množství substruktur, které jsou si podobné konfigurací. Základní buňka těchto struktur je obvykle několikanásobná co do velikosti oproti základní stavební buňce původní struktury^{21, 23}. V difrakčních vzorech krystalů se vyskytují odrazy superstruktur, které s sebou nesou informaci o detailech daných konstrukcí. Pro analýzu struktur lze použít například techniky založené na neutronové difrakci nebo difrakci rentgenové^{24–26}. Častá přítomnost defektů ve strukturách perovskitů může vést ke komplexním superstrukturám. Přítomnost těchto superstruktur v perovskitech vede ke změnám jejich vlastností, což s sebou nese významný dopad na oblast praktických aplikací. Jako příklad je možné zmínit oblast technologie SOFC – Solid Oxide Fuel Cell, konkrétně v oblasti výzkumu použitelných elektrod. Ilustraci Solid Oxide Fuel Cell lze vidět na Obrázku 3.



Obrázek 3 - Schéma Solid Oxide Fuel Cell, jež využívá H_2 a O_2 ²⁷

Zájem o tuto oblast vychází z vysoké energetické konverze, nízké ceny a poměrně malé úrovně znečištění životního prostředí při použití perovskitů. Jako příklad sloučenin s potenciálním využitím pro SOFC anody lze uvést perovskit $SrTiO_3$ dopovaný Fe a pro katody sloučeninu $Ba_{1,6}Ca_{2,3}Y_{1,1}Fe_5O_{13}$ vykazující perovskitovou superstrukturu. Vzorčky $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$, kde x představuje rozsah substituce, lze připravit například metodou sol-gel. Systém při rozsahu substituce $x = 0,07$ nabývá maxima elektrické vodivosti, a to $0,3445$ S/cm za teploty 800 °C. Syntézu druhé ze zmíněných sloučenin, $Ba_{1,6}Ca_{2,3}Y_{1,1}Fe_5O_{13}$, je možné uskutečnit řízeným srůstáním $Ce_2Fe_2O_5$ a $YBa_2Fe_3O_8$ v poměru 1:1 v atmosféře kyslíku v široké škále teplot. Systém se jeví jako stabilní a v případě navýšení elektrické vodivosti vhodný pro potenciální využití jako SOFC katoda^{28, 29}.

1.1.2 Vlastnosti perovskitů

Díky své flexibilní struktuře perovskity oplývají fascinujícími optickými a elektrickými vlastnostmi, které lze poměrně snadno vyladit dle požadavků dané aplikace záměnou iontů ve struktuře sloučeniny. Citlivost na změnu vlastností může být nicméně také problematická, a proto je kontrola reakčních podmínek a následné manipulace klíčová. Změny v čistotě, množství defektů, velikosti částic a podmínkách slinování mohou výrazně ovlivnit výsledný produkt.

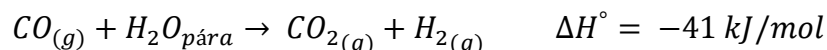
První a velmi důležitou vlastností perovskitů je ferroelektrické chování. Jedná se o vlastnost způsobující spontánní elektrickou polarizaci, kterou je možné zvrátit aplikací vhodného elektrického pole. Tato vlastnost je zásadní v elektrokeramickém průmyslu a průmyslu zaměřeném na elektroniku. Jako příklad ferroelektrických perovskitů lze uvést $BaTiO_3$, $PdZrO_3$ a jejich dopované sloučeniny. Ferroelektrické chování je v perovskitech silně závislé na krystalové struktuře, což lze ilustrovat na příkladu $BaTiO_3$. Se zvyšující se teplotou prochází $BaTiO_3$ několika fázovými změnami, nejprve z fáze monoklinické na tetragonální a

poté na kubickou, do které daný systém přechází okolo teploty 120 °C. Po transformaci na kubickou strukturu ztrácí systém své ferroelektrické vlastnosti. Teplota, při které dochází k této ztrátě se nazývá Curieova teplota. Obecně lze říci, že maximálních hodnot nabývají magnetické vlastnosti před Curieovou teplotou a ihned za překročením této hranice dochází k jejich postupnému poklesu³⁰. V případě BaTiO₃ je možné odstranit ferroelektrické vlastnosti také dostatečným zmenšením do nano velikostí. Krystaly BaTiO₃ bývají uvnitř tetragonální, nicméně na povrchu je určitá část obvykle v podobě kubické. Tyto dvě fáze jsou odděleny přechodovou zónou. V běžných velikostech převažuje vliv struktury v objemu nad tou na povrchu, avšak snižováním velikosti krystalitů do nano velikostí postupně dochází ke zvýšení vlivu povrchového efektu a objemová tetragonální fáze vymizí. Systém se dostává do pseudo-kubické podoby³¹.

Jako další vlastnost lze zmínit elektrickou vodivost a supravodivost. Perovskity na bázi Cu lze typicky použít jako vysokoteplotní supravodiče. Supravodivost je výrazně ovlivněna krystalovou strukturou a její chemickou stabilitou. Přítomnost Cu v poloze B (z obecné struktury ABX₃) je klíčová pro supravodivé chování. Množství iontů vhodných pro polohy A je poměrně více a jako příklady supravodivých perovskitů lze uvést Ba₂YCu₃O₇, Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ nebo HgBa₂Ca₂Cu₃O₈³². Elektrická vodivost perovskitů se v některých případech podobá elektrické vodivosti mědi a dalších kovů. Příkladem dobře elektricky vodivých perovskitů lze uvést LaCoO₃, případně LaMnO₃³³.

Kromě již zmíněných vlastností lze u perovskitů také pozorovat skvělou katalytickou aktivitu pro různé typy reakcí. Aktivace perovskitových katalyzátorů je možná za přítomnosti kyslíku, případně se může jednat o fotokatalyzátory, tedy katalyzátory aktivované kontaktem s fotony o dostatečné energii. Jako příklady fotokatalyzátorů na bázi perovskitů lze uvést LaFeO₃, LaMnO₃ a jejich dopované formy. Z různých typů dopantů se jeví přídavek Cu iontů do pozic B jako nejvýhodnější vzhledem k fotokatalytickému výkonu. Nejvyššího efektu pro LaFe_{1-x}Cu_xO₃ je dosahováno při 5 % rozsahu substituce, tedy u sloučeniny LaFe_{0,95}Cu_{0,05}O₃. Stabilita krystalové struktury perovskitu umožňuje přípravu sloučenin s neobvyklými oxidačními stavy, případně velkým množstvím kyslíkových vakancí. V obecné struktuře ABX₃ pozice A typicky zastává podpůrnou funkci pro katalýzu, zatímco pozice B je katalyticky aktivní. Uplatnění pro katalytické vlastnosti perovskitů lze nalézt například v automobilovém průmyslu. Perovskity obsahující Cu, Co, Mn nebo Fe vykazují za vysokých teplot výbornou katalytickou aktivitu vůči jedné z hlavních reakcí probíhajících v automobilovém katalyzátoru, tedy dekompozici NO na N₂ a O₂. Perovskity vhodné pro tyto aplikace jsou již zmíněné katalyzátory LaFeO₃ a LaMnO₃, případně LaCoO₃ a BaMnO₃. Další oblastí, kde lze najít

uplatnění pro katalyzátory na bázi perovskitu je tzv. Water Gas Shift Reaction (dále WGSR), kterou popisuje následující chemická rovnice:

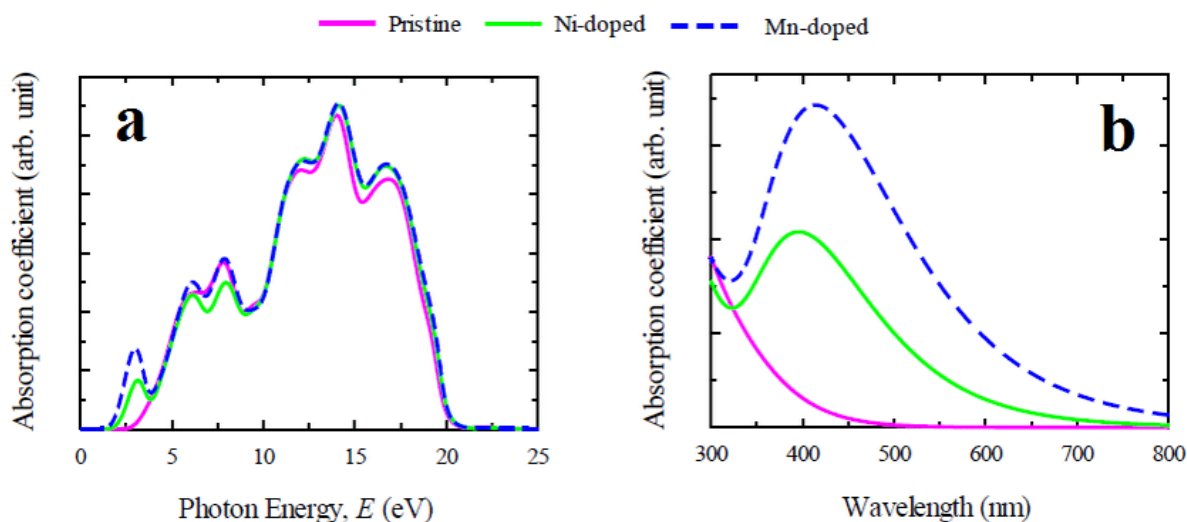


Jedná se o reakci zahrnutou do procesu parního reformování. Jakožto reakce exotermní, dochází zde k uvolnění tepla, z čehož vyplývá, že pro posunutí rovnováhy směrem k produktům je vhodné dané teplo odebrat, čímž dojde ke snížení teploty systému. Zde dochází ke konfliktu termodynamického a kinetického aspektu reakce, neboť nízké teploty způsobují horší aktivity katalyzátorů a je tedy zapotřebí najít vhodný teplotní kompromis³⁴. Perovskity představují katalyticky zajímavou a flexibilní skupinu materiálů, která může nalézt uplatnění v jak běžné WGSR, tak v její vysokoteplotní verzi. Vlastnosti jako odolnost vůči katalytickým jedům za vysokých teplot, katalytická regenerace a zvýšená odolnost proti přehřívání jsou klíčové pro uplatnění v podobě průmyslových katalyzátorů. Ze strukturního pohledu mohou perovskity poskytovat kyslík z mřížových poloh do redoxního mechanismu dané reakce a mohou tak zvyšovat reaktivnost povrchu. Jako vhodné katalyzátory na bázi perovskitů lze pro tuto reakci uvést například $La_{0,6}Ca_{0,4}FeO_3$. Další možností je záměna kationtů La ve zmíněné struktuře za kationty Nd, což má za následek navýšení katalytické reaktivity, která pro perovskit $Nd_{0,6}Ca_{0,4}Fe_{0,9}Co_{0,1}O_3$ dosahuje maxima při teplotách okolo 600 °C. Dopované perovskity představují slibné materiály pro další vývoj katalyzátorů zaměřených na Water Gas Shift Reaction^{33, 35, 36}.

Studium optických vlastností je neméně důležitou disciplínou pro aplikaci v optoelektronice a dalších oblastech. Mezi významné optické vlastnosti lze řadit například absorpční koeficient, index lomu nebo odrazivost. Pro výpočet těchto vlastností je nejprve nutné zavést komplexní dielektrickou funkci $\varepsilon(\omega)$, která je závislá na frekvenci. Tuto funkci popisuje následující rovnice (2):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2)$$

Kde ε_1 a ε_2 představují reálnou a imaginární část rovnice a ω je fotonová frekvence. Reálná a imaginární složky jsou získány z Kramer-Kronigových relací. Následně jsou vypočteny další jednotlivé funkce, opět v závislosti na frekvenci ω . Pro každý vzorek jsou tyto vlastnosti vypočítávány individuálně^{37, 38}. Pro ilustraci jsou na Obrázku 4 vyobrazena vypočtená světelná absorpční spektra $CsGeCl_3$ ve své čisté a dopované podobě.



Obrázek 4 - Vypočtená světelná absorpční spektra pro čistý, Ni-dopovaný a Mn-dopovaný CsGeCl₃ perovskit³⁹

Graf 4a vystihuje závislost absorpčního koeficientu na energii fotonů. Zde lze vidět vliv dopování v oblasti nízkých energií (2,5 eV), kde dopované perovskity vykazují pík. Absorpce perovskitu s obsahem Mn je posunuta více do oblasti nižších energií oproti ostatním vzorkům. Na grafu 4b lze jednoznačně pozorovat výrazný vliv dopantů na absorpční koeficient materiálu, a to nejen v oblasti viditelného světla (400–780 nm), ale také v oblasti UV (100–400 nm)³⁹.

Již zmíněná struktura perovskitů poskytuje vhodný základ pro úpravu a individuální přizpůsobení kolorimetrických vlastností, a to zahrnutím chromoforových, případně luminiscenčních iontů – tedy iontů, které jsou odpovědné za barvu nebo luminiscenční chování dané sloučeniny⁴⁰. Typicky užívanými ionty jsou ionty přechodných kovů, např. Fe, Co, Cr a prvky vzácných zemin, tedy La, Nd a další⁴¹. Výsledek substitucí zmíněných skupin iontů do základní krystalové struktury perovskitů vede k široké nabídce barevných odstínů, které jsou zapříčiněny různými mechanismy – barevnost způsobená pásovou teorií je typická pro perovskity na bázi oxinitridů, zatímco oxidické perovskity typicky vykazují příčiny barevnosti na základě přechodů v krystalovém poli a v molekulových orbitalech. Mezi barevné odstíny, které je možné připravit pomocí substituovaných perovskitů patří následující: červená, oranžová, žlutá, zelená⁴², hnědá a světle hnědá, purpurová, růžová, modrá, černá, šedá a další⁴³. Široká škála dostupných odstínů je slibná pro aplikace perovskitů v oblasti pigmentů. Níže jsou uvedeny příklady pigmentů několika již zmíněných odstínů:

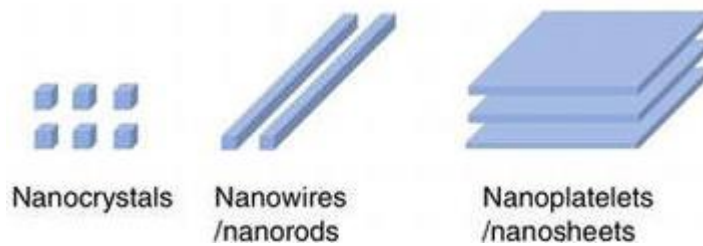
- Červená – YAlO₃ se substitucí Cr ionty⁴⁴
- Oranžová – SrTaO₂N a La₃LiMn_{0,97}Ti_{0,03}O₇ (vrstvený perovskit)⁴⁵
- Žlutá – SrTbO₃ a BaTbO₃⁴⁶
- Hnědá – SrTiO₃ se substitucí Cr ionty⁴⁷

- Modrá – $\text{YIn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ ⁴⁸

Pro použití v podobě pigmentů je důležitých několik vlastností. Kromě barevnosti a barevných odstínů je také významná krycí schopnost pigmentů, s čímž souvisí také velikost a tvar pigmentových částic, již zmíněný index lomu, světlostálost a další. Vzhledem k individuálnosti každé perovskitové sloučeniny a rozsáhlým možnostem substituce jsou tyto vlastnosti vyhodnocovány zvlášť pro každý vzorek. V současnosti existuje velké množství pigmentů, které poskytují vhodné barevné odstíny, nicméně jejich praktické využití je velmi malé. Pigmenty s těžkými kovy, jako např. Pb, Cr, Cd a Ni, mohou negativně působit na lidské zdraví a životní prostředí, a proto je během posledních let vyvíjena snaha připravovat pigmenty bez výrazného vlivu na tyto oblasti. Pigmenty na bázi perovskitů se jeví jako jedna z možností pro vývoj pigmentů šetrných k životnímu prostředí a pro náhradu některých pigmentů s obsahem toxických kovových prvků, např. perovskity TbFeO_3 a YFeO_3 vykazují vhodné vlastnosti pro náhradu některých klasických červených pigmentů, které obsahují zdraví a přírodě škodlivé prvky: Pb_3O_4 , $\text{CdS}\cdot\text{CdSe}$ a HgS ⁴⁹. Problémem u syntézy pigmentů stále zůstává kontrola barevného odstínu, jenž je významně závislý na dalších vlastnostech, jako např. velikosti částic, čistotě reakčních látek⁵⁰ apod.

1.1.3 Nano-perovskity

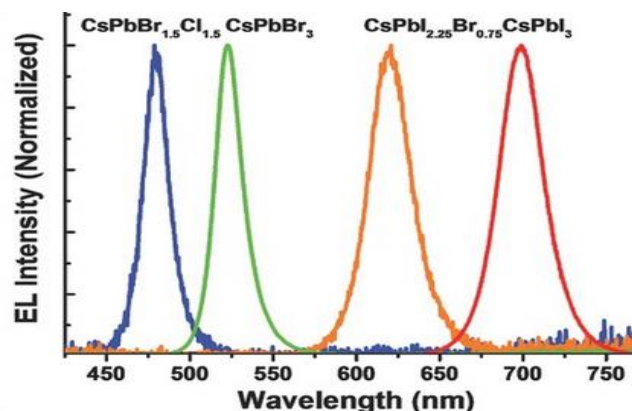
Ruku v ruce s rozvojem technologií a exponenciálním růstem dostupných informací se nemalá část moderního vývoje a výzkumu posouvá do stále menších rozměrů. Oblast nanomateriálů je centrem zaměření spousty vědců a laboratoří. Také zde je možné najít uplatnění pro perovskity, a to konkrétně čistě anorganické nebo hybridní – kombinace anorganické části s organickou. Jednou z velice slibných skupin perovskitů jsou perovskity sestávající z iontů kovů a halogenidů. Sloučeniny tohoto typu je možné snadno připravit do podoby luminiscenčních koloidních nanokrystalů. Halogenidové perovskitové nanostruktury vykazují skvělé optické a elektrické vlastnosti, jako například silnou absorpci a emisi, vysoké fotoluminiscenční kvantové výtěžky a upravitelnou šířku zakázaného pásu⁵¹. Tento typ sloučenin byl znám již v 90. letech minulého století, nicméně samotná aplikace a hlubší výzkum započal poměrně nedávno. Pro dosažení vhodných vlastností je vyvíjena snaha řídit morfologii supestruktur a dimensionalitu daných nanokrystalů. Typický „bulk“ materiál odpovídá základní 3D struktuře ABX_3 . Pro získání nanokrystalických perovskitů je nutné omezit růst v jednom nebo více rozměrech. Pro ilustraci je na Obrázku 5 možné vidět výsledek takového procesu⁵².



Obrázek 5 – Ilustrace nanostruktury perovskitů, postupně 0D, 1D, 2D⁵²

Prozkoumaných metod přípravy nanokrystalů existuje nezměrné množství, například spin-coating metody, drop-casting na substrát, odlévání na strukturovaný templát, použití organických sloučenin jakožto ohraničujících ligandů během syntézy z prekurzorů, hot injecting metoda pro anorganické perovskity, nebo jedna z nových metod pro kontrolovanou přípravu, oil-in-oil emulsion templating⁵²⁻⁵⁴.

Využití těchto nano-perovskitových materiálů je zaměřeno především na oblast optoelektrických zařízení. Mezi hlavní zástupce zmíněné skupiny lze zařadit například LED (Light-Emitting Diode) systémy, lasery nebo solární cely. Perovskity již byly využívány pro LED systémy, a to ve své bulk podobě, nicméně přechod do nano velikostí vykazuje pozitivní efekt na zmíněné optoelektrické vlastnosti, konkrétně fotoluminiscenční kvantový výtěžek, který může dosahovat až 90 %. Jako slibné materiály se ukazují nanokrystalové perovskity CsPbBr₃ a CsPbI₃, které emitují červenou barvu. Právě červené LED systémy jsou klíčové pro výrobu displejů s plným rozsahem barev. S výhodou je možné použít polyethylenimin, kterým se výsledný produkt upraví a získá tak vyšší stabilitu na vzduchu a fotoluminiscenční kvantový výtěžek. Pro zvýšení odolnosti nanokrystalových vrstev proti rozpouštění je možné použít metodu zesíťování na bázi par pomocí trimethylhlinitku^{52, 55, 56}. Barvu daných LED systémů je možné ovlivňovat pomocí úpravy složení, viz. Obrázek 6.



Obrázek 6 - Závislost intenzity záření na vlnové délce pro jednotlivé typy LED s různými složeními⁵⁶

K pokrokům s využitím CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) materiálů dochází také v oblasti laserů. Slibných výsledků je možné dosahovat v kombinaci s technologií VCSEL, tedy Vertical Cavity Surface Emitting Lasers. Jedná se o polovodičové laserové diody s emisí laseru kolmo k vnějšímu povrchu. Oproti klasickým laserům mají lasery tohoto typu výhody rychlé analýzy a charakterizace ihned po přípravě systému, což umožňuje lepší kontrolu kvality⁵⁷. Jednou z výhod použití CsPbX_3 nanokrystalů v této technologii je možnost úpravy vlnové délky laseru přes červenou, zelenou a modrou oblast při zachování podobných prahových hodnot laseru⁵⁸.

Vzhledem ke stále vyvíjenému tlaku na vývoj technologií energetiky jsou alternativní zdroje energie významným tématem. Jeden z alternativních zdrojů energie představují solární panely, které se skládají z jednotlivých solárních článků. Díky skvělým optoelektrickým vlastnostem nalézají perovskity využití také v těchto technologiích. Mezi prvními z připravených solárních článků z nanokrystalů byly články na bázi CsPbI_3 , a to kolem roku 2016. Tyto články vykazovaly velmi dobré vlastnosti v porovnání k tehdejšími nejmodernějším solárním celám, což podnítilo další výzkumy v dané oblasti. V současné době je většina solárních článků z nanokrystalů perovskitů syntetizována tzv. hot injection metodou. Velikost takto vzniklých nanokrystalů silně závisí na teplotě reakce, a proto je kontrolovaná syntéza klíčová. Použité perovskity snadno přechází do jiné fáze, což ovlivňuje výkon zařízení a stabilita těchto sloučenin je jeden z hlavních problémů, který je nutné vyřešit. Nestabilita CsPbI_3 vychází ze struktury, kterou popisuje již zmíněný toleranční faktor. Konkrétně se jedná o nevhodnou velikost kationtu Cs^+ . Toleranční faktor t pro CsPbI_3 je roven 0,89 – tedy výrazná odchylka od ideální hodnoty 1. Jako možnost potenciálního řešení se nabízí přidavek dopantů pro úpravu stability, nicméně je důležité tímto procesem výrazně nezhoršit již velmi dobré optoelektrické vlastnosti původní sloučeniny^{59, 60}.

Pro zmíněná použití je nutná dobrá stabilita, výkon a ideálně minimální stupeň degradace po dlouhou dobu působení. Faktory přispívající k degradaci materiálu lze rozdělit na vnější a vnitřní. V běžném prostředí se vyskytuje několik problematických faktorů, které mohou poškozovat nanokrystalů na bázi perovskitů. Jako první vnější faktor lze uvést vlhkost. Vlhkost je obecně považována za škodlivou pro tyto systémy, a to bez ohledu na délku působení. Po vystavení působení vlhkosti prokazuje perovskitová nanostruktura rychlou degradaci, což lze například pozorovat na změně konfigurace CsPbI_3 z $\gamma\text{-CsPbI}_3$ na $\delta\text{-CsPbI}_3$. Vystavení nanokrystalů perovskitů atmosféře s obsahem kyslíku obecně nevede k výrazným degradacím, nicméně může vést k difúzi kyslíku dovnitř struktury a zvýšení fotoluminiscence systému, tento jev se nazývá oxygen boost (kyslíkové zesílení). Zatím zmíněné problémy s kyslíkem a vlhkostí je možné vyřešit enkapsulačními metodami, nicméně stabilita po

vystavení světelnému působení představuje větší problém. Může docházet k rozdělení krystalů na dvě fáze, případně k fotoindukovanému „zesvětlení“ perovskitů a mnohonásobnému zvýšení fotoluminiscence. Možná řešení se přiklání k využití různých typů atmosfér, např. N₂, pro úpravu tohoto efektu. Jako poslední efekt lze zmínit teplotu. Anorganické perovskitové nanokrystaly mají obecně dobrou tepelnou stabilitu oproti svým organicko-anorganickým protějškům. Pro ilustraci tohoto faktu lze uvést výsledky TGA měření, kdy dekompozice hybridního perovskitu MAPbBr₃, kde MA = methyl ammonium, nastává při 220 °C, ale pro anorganický systém CsPbX₃ je tato teplota nad 500 °C. Kromě samotného působení může zvýšená teplota urychlit degradaci ostatními vlivy. Mezi vnitřní faktory lze řadit například migraci iontů díky defektům ve struktuře. Migrace iontů může vést ke zhoršenému nebo kolísavému výkonu fotovoltaické cely, případně až ke vzniku lokálních elektrických polí, které mohou zapříčinit další degradaci^{51, 61, 62}.

1.2 Titaničitan strontnatý

Titaničitan strontnatý, tedy SrTiO₃, je bílá krystalická sloučenina vykazující kubickou strukturu perovskitu, již popsanou v předchozích kapitolách. V polovině 20. století byla tato sloučenina využívána jako náhražka diamantu, nicméně popularita tohoto využití velmi rychle upadala ruku v ruce s objevy nových a lepších materiálů pro náhradu diamantu⁶³. Díky své technologické významnosti se jedná se o jednu z nejvíce studovaných sloučenin na bázi oxidických perovskitů. Základní vlastnosti SrTiO₃ jsou uvedeny v následující Tabulce 1^{64, 65}.

Tabulka 1 - Základní vlastnosti SrTiO₃

Hustota [g/cm ³]	Teplota tání [°C]	Tepelná vodivost [W/m·K]	Mřížová konstanta za pokojové teploty [nm]	Tvrdost dle Mohse	Index lomu
5,12	2080	12	0,3905	6	2,31–2,38

Z Tabulky 1 je vhodné zdůraznit index lomu, který dosahuje poměrně vysokých hodnot, vhodných pro aplikaci v oblasti pigmentů. Vysoký index lomu zvyšuje kryvost pigmentů a je významný zejména pro bílé pigmenty. Pro porovnání, index lomu klasických bílých pigmentů ZnO a TiO₂-rutilového typu je roven 1,95–2,10, respektive 2,61–2,90^{66, 67}. Vysoká teplota tání naznačuje potenciální využití za zvýšených teplot například jako vysokoteplotní keramické pigmenty. Kromě výše zmíněných vlastností je také vhodné poukázat na fakt, že SrTiO₃ je keramický materiál, tedy materiál, ze kterého je možné připravit keramický produkt⁶⁸. Titaničitan strontnatý také vykazuje velmi velkou dielektrickou konstantou $\epsilon_r = 240$ –

300 a zároveň je také dobře termicky a chemicky stabilní⁶⁹. V případě využití SrTiO₃ jakožto dielektrického materiálu je zapotřebí opatrné manipulace, vzhledem k tomu, že se jedná o poměrně snadno redukovatelný materiál. Po redukcí může dojít ke vzniku kyslíkových vakancí a vzrůstu elektrické vodivosti. Převažujícím typem defektů přítomných v krystalové mřížce SrTiO₃ jsou Schottkyho defekty. Jedná se o kationtové a aniontové vakance v mřížce, které samy o sobě nevedou k polarizaci krystalu. Literatura týkající se šířky zakázaného pásu SrTiO₃ se poněkud rozchází ve výsledcích v závislosti na použité metodě výpočtů, případně experimentálního stanovení. Obecně lze nicméně říci, že stechiometrický titaničitan strontnatý vykazuje za pokojových teplot šířku zakázaného pásu o hodnotě 3,20–3,25 eV. V tomto stavu se tedy jedná o izolant, nicméně vytvořením kyslíkových vakancí a případně zavedením vhodných dopantů je možné dosáhnout polovodičového chování^{70–73}. Jednou ze zajímavostí je vznik nanostruktur bohatých na TiO₂ na povrchu SrTiO₃, k čemuž dochází po vakuovém žíhání. Tento typ nanostruktur má potenciál pro využití jako templát pro depozici atomů nebo v oblasti katalýzy⁷⁴. V kapitole 1.1.1 (Struktura perovskitů) byl diskutován toleranční faktor, který lze vypočítat pomocí vzorce (1). Iontové poloměry potřebné pro výpočet tolerančního faktoru jsou v tomto případě následující: $R(\text{Sr}^{2+}) = 1,44 \text{ \AA}$, $R(\text{Ti}^{4+}) = 0,605 \text{ \AA}$, $R(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$ ^{65, 75}. Po dosazení vychází toleranční faktor roven 1,001 a jedná se tedy o téměř perfektní párování kationtů a aniontů, které společně tvoří ideální kubickou strukturu⁷⁶.

1.2.1 Metody syntézy SrTiO₃

Výsledné vlastnosti produktu jsou silně závislé na metodách použitých pro syntézu a na reakčních podmínkách, což platí jak obecně pro všechny chemické syntézy, tak i v tomto případě. Jako první možnost lze zmínit keramickou metodu, také někdy nazývanou vysokoteplotní reakcí v pevné fázi. Tato metoda je založena na chemických dekompozicích reaktantů při vysokých teplotách. K reakci dochází v pevné fázi za vzniku požadovaných pevných práškových produktů a plynných produktů v důsledku rozkladu některých reaktantů. Jako příklad plynů uvolňujících se během těchto reakcí lze uvést CO₂, který je uvolňován z výchozích látek obsahujících CO₃²⁻. Tato metoda je často používána pro výrobu oxidických perovskitů, a to z výchozích látek na bázi jednoduchých oxidů, již zmíněných uhličitanů, pak také dusičnanů, hydroxidů a dalších. V případě SrTiO₃ je možné použít například výchozí látky SrCO₃ a TiO₂, které lze doplnit vhodným dopantem dle požadovaného složení. Pro ilustraci lze uvést syntézu SrTiO₃ s přítomností dopantu CuO. Postup popsáný v literatuře zahrnuje dvojitý výpal, a to nejprve pro vznik samotného SrTiO₃ a poté následuje výpal zhomogenizované směsi SrTiO₃ + CuO, nicméně jednotlivé postupy se liší dle požadovaných výsledků. Připravená směs

reaktantů je obvykle homogenizována mletím, a to často do několika stupňů. Podle povahy procesu lze mletí považovat za pouze homogenizační krok, nebo za krok obvykle nazývaný mechanoaktivace, který zvyšuje homogenitu, zmenšuje velikost částic práškové směsi a navyšuje reaktivitu. Vliv mechanoaktivace na syntézu titaničitanu strontnatého lze doložit pomocí dat z DSC měření reakčních směsí podrobených mechanoaktivaci a bez mechanoaktivace. Reakční směs podrobená mechanoaktivaci vykazovala o 100 °C nižší bod onset teploty endotermního píku představujícího vznik nové fáze a sníženou hodnotu reakční entalpie, konkrétně z 588,94 J/g pro nemletou směs na 347,73 J/g pro směs po mechanoaktivaci. Metoda vysokoteplotní reakce v pevné fázi představuje v kombinaci s mechanoaktivací poměrně levnou a nenáročnou metodu syntézy práškových materiálů, kterou lze převádět s určitými modifikacemi do většího měřítka, tedy do průmyslové výroby. Nevýhodou oproti dalším metodám je vyšší úroveň aglomerace a s tím spojená potřeba úpravy distribuce velikosti částic^{77–80}.

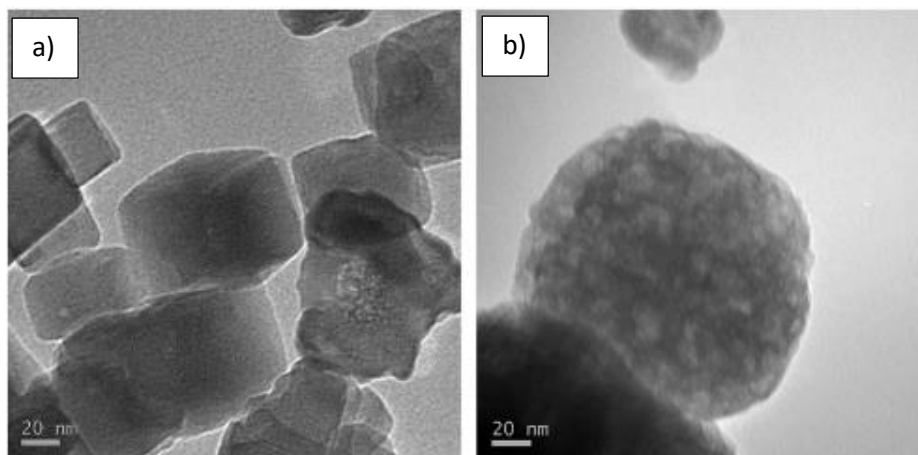
Jednodušší metodu, kterou lze použít pro syntézu nanokrystalického práškového a bulkového SrTiO₃, případně tenkých oxidických filmů, představuje modifikovaná Pechiniho metoda. Celý proces lze rozdělit do několik stádií. Konkrétně se jedná o přípravu stabilního vodného roztoku, vytvoření polymerní pryskyřice polyesterifikací a nakonec dekompozice/spalování pryskyřice za vzniku amorfního oxidu, což je následováno krystalizací do požadované fáze⁸¹. Výhodou Pechiniho metody je nižší kalcinační teplota, než je tomu v případě vysokoteplotní reakce v pevné fázi. Metoda nabízí také snadné zahrnutí dopantů do základní struktury, kde lze jako příklad uvést syntézu práškových produktů obecného vzorce Sr_{1-x}Y_xTiO₃. Pro účely syntézy byl připraven roztok prekurzorů z [CH₃COO]₂Sr-H₂O, [CH₃COO]₃Y-H₂O, Ti[OCH(CH₃)₂], kyseliny citronové, kyseliny octové, ethanolu a vody. Takto připravená směs byla následně 1 hodinu míchána za pokojové teploty, následně byla vysušena po dobu 8 hodin za teploty 357 K a nakonec vypálena na 823 K po dobu 5 hodin. Barva takto připravených vzorků byla tmavě šedá⁸². Velikost částic produktu lze do určité míry ovlivnit, a to podmínkami vypalovacího procesu, nicméně oproti metodám zmíněným níže je oblast kontroly morfologie a velikosti částic produktu nevýhodou Pechiniho metody⁸³.

Další z alternativních metod pro syntézu perovskitu SrTiO₃ je proces sol-gel. Jedná se o chemickou syntézu mokrou cestou, k reakci tedy dochází v roztoku. Výchozí látky jsou rozpuštěny ve vhodném rozpouštědle, což vede k vytvoření koloidního roztoku – solu. Následné vytvoření gelovité sítě je výsledkem polykondezačního procesu, ve kterém vystupuje kapalná a pevná fáze⁸⁴. Tato metoda probíhá velmi rychle, za nižších teplot, vykazuje krátké difúzní vzdálenosti (na úrovni atomových vzdáleností) a poskytuje dobrou úroveň kontroly nad

velikostí částic produktu. Sol-gel metoda se také stala oblíbenou pro přípravu nanostruktur. Pro přípravu nanokrystalického titaničitanu strontnatého je pomocí sol-gel procesu vytvořena tzv. core-shell struktura, kde je na povrch SrCO_3 nanášena vrstva TiO_2 . Tímto způsobem lze zvýšit styčnou plochu mezi reaktanty, což napomáhá difúzi a podporuje kinetiku reakce. Zmíněné výhody této metody hrají velkou roli v syntéze titaničitanu strontnatého určeného k optoelektrickým aplikacím. Ferroelektrické vlastnosti silně závisí na mikrostruktuře dané sloučeniny a snižují se spolu s klesající velikostí částic, a proto zvýšení kontroly nad mikrostrukturou produktu představuje klíčový benefit. Jako prekurzory pro syntézu SrTiO_3 je často používána kombinace TiCl_4 nebo TiOSO_4 společně s SrCl_2 , případně Sr(OH)_2 . V případech, kdy je požadováno zanešení dopantů do základní struktury lze použít různé prekurzory, jako např. $\text{Ba(NO}_3)_2$ pro syntézu $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, $\text{La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ apod. Nevýhodou sol-gel procesu je vysoká cena prekurzorů a vyšší náročnost metody samotné⁸⁵⁻⁸⁹.

Populární možností syntézy SrTiO_3 představuje hydrotermální metoda. Tento typ syntézy využívá alkoxidy nebo oxidy jako zdroje iontů titanu za přítomnosti solí halogenidů, acetátů, dusičnanů nebo hydroxidů strontnatých. Reakce obecně probíhá v oblasti $\text{pH} = 13-14$ a v teplotním rozsahu $90\text{ }^\circ\text{C} - 200\text{ }^\circ\text{C}$. Pro dosažení kvantitativního vyloučení SrTiO_3 při $160\text{ }^\circ\text{C}$ a koncentraci $\text{Sr} > 0,01\text{ mol/l}$ je nutné prostředí nad $\text{pH} = 10$, méně koncentrované roztoky vyžadují ještě vyšší hodnoty pH . Z tohoto důvodu je často nutný přídavek silné zásady, jako NaOH nebo KOH . Obdobně jako u ostatních metod je příprava substituovaného titaničitanu strontnatého poměrně jednoduchá, a to přídavkem vhodných sloučenin. Příkladem lze uvést zahrnutí $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ k reakční směsi $\text{Sr(NO}_3)_2$ a TiO_2 za vzniku substituovaného $\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_3$. V této syntéze je opět důležitý přídavek KOH ^{90, 91}. Hydrotermální metodu lze také modifikovat, což je možné ilustrovat na syntéze fotokatalyticky aktivního SrTiO_3 dopovaného Rh. Jako výchozí sloučeniny byly vybrány TiO_2 , poté Sr(OH)_2 a Na_3RhCl_6 . Tato směs byla přidána do 30 ml vodného roztoku 5M NaOH během míchání. Následně byla směs přenesena do teflonového autoklávu propojeného s mikrovlnným systémem. Takto modifikovaná mikrovlnno-hydrotermální syntéza byla provedena při $180\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny. Výsledné produkty vykazovaly vhodnou úroveň krystalinity, již bylo dosaženo v poměrně kratší době oproti standartní hydrotermální metodě, kdy je typicky doba trvání delší než 12 hodin. Ke krystalizaci SrTiO_3 často dochází na povrchu prekurzorů a morfologie produktu je tedy propojena s krystalografií zmíněných prekurzorů. V případě použití TiO_2 jako prekurzoru vykazuje SrTiO_3 substituovaný Rh neporézní kubickou strukturu, zatímco použití

prekurzoru TiCl_4 vede k porézní nanokrystalické struktuře. Oba tyto případy lze vidět níže na Obrázku 7.



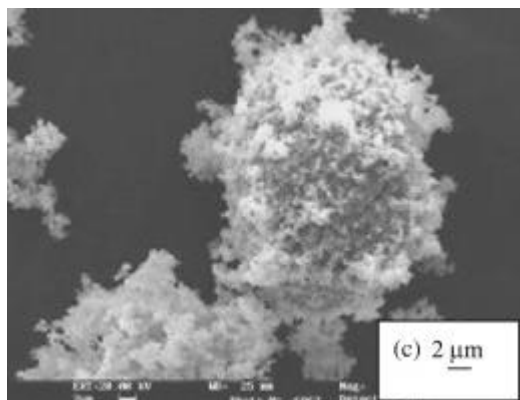
Obrázek 7 - TEM snímky SrTiO_3 dopovaného Rh⁹²

Obrázek 7a) byl získán Transmisní Elektronovou Mikroskopií (TEM) vzorků s použitým prekurzorem TiO_2 a obrázek 7b) s prekurzorem TiCl_4 . Hydrotermální metoda si ponechává některé z benefitů sol-gel procesu, jmenovitě kontrolu velikosti a morfologie částic. Oproti sol-gel procesu se jedná o metodu méně obtížnou s použitím levnějších prekurzorů. Nevýhodou může být zhoršená kvalita finálních produktů vlivem změny stechiometrie sloučeniny, což je často způsobeno použitím vody jako reakčního média^{86, 93}.

1.2.2 Aplikace čistého a substituovaného SrTiO_3

Vlastnosti diskutované v předešlých kapitolách představují výrazné výhody, které umožňují široké uplatnění SrTiO_3 v mnoha oblastech. Jednou z potenciálních aplikací titaničitanu strontnatého je oblast pigmentů. Jako první lze zmínit pigmenty keramické. Pro tento typ pigmentů je klíčová termická stabilita, tedy zachování podstaty sloučeniny i během vystavení vysokým teplotám, dále chemická stabilita, která je důležitá při aplikacích do glazur, dobrá kryvost a barvivost. S posledním bodem je spojeno několik dalších vlastností jako vysoký index lomu a odolnost vůči kyselinám a zásadám⁹⁴. Jak bylo již zmíněno, perovskit SrTiO_3 tyto podmínky splňuje a nabízí se jako potenciální pigment. Základní nesubstituovaný titaničitan strontnatý je bílý, a je tedy zapotřebí přidání chromoforů pro dosažení barevného odstínu. Jako příklad chromoforu lze uvést dopant na bázi iontů chromu. Chrom disponuje velkým množstvím oxidačních stavů s odlišnými barevnými odstíny a historicky byly sloučeniny chromu využívány jako typické pigmenty, nicméně toxicita Cr zapříčinila zavedení omezení na použití. Zmiňovaná toxicita je hlavně přisuzována stavu Cr^{6+} , který může také způsobovat rakovinu⁹⁵. Z tohoto důvodu je velké množství pigmentů obsahující chrom v majoritní roli

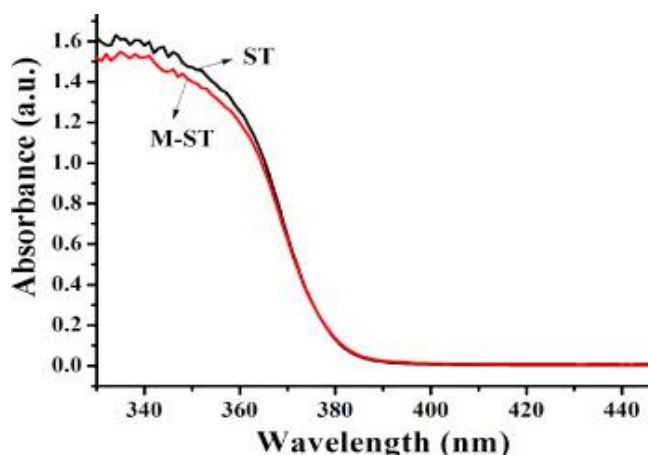
zakázána, či limitována pro aplikace, kde hrozí poškození lidského organismu. V Evropské unii je použití šesti-mocného chromu v elektronice zakázáno dle tzv. směrnice „Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment“ a podléhá tzv. regulaci REACH – „Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals“^{96, 97}. Vzhledem ke zmíněným omezení lze však stále využívat Cr jako vhodný dopant, nejlépe jako minoritní složku, a to v jiném oxidačním stavu než Cr^{6+} . Stabilní krystalická mřížka perovskitové struktury poskytuje vhodný základ pro další substituce iontů Cr, které představují chromofor. Pigment $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, kde x je rozsah substituce, byl v dané studii připraven keramickou metodou s teplotou výpalu $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$. Analýza produktů syntézy pomocí metody rentgenové difrakce (XRD) ukázala, že reakce vedla k systému o jedné perovskitové fázi. Veškeré výchozí látky zreagovaly a ionty chromu se zabudovaly do pevné struktury. Systém si ponechal kubickou strukturu a pro rozsah substitucí $x = 0,01\text{--}0,1$ vykazoval práškový materiál růžovou barvu. Po aplikaci do glazur v poměru 5 hm.% si vzorek s rozsahem substituce $x = 0,01$ ponechal růžovou barvu a ostatní přešly do žlutého odstínu. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu ukazují přítomnost agregátů⁹⁸, viz. Obrázek 8.



Obrázek 8 - Snímky SEM pro práškový $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, kde $x = 0,01$ ⁹⁸

Solární energie je vynikajícím zdrojem energie, nicméně nežádoucí ohřívání a zvyšování prostorů interiérů budov, aut a dalších konstrukcí je problém, se kterým se potýká materiálové inženýrství. Slibný pokrok přináší tzv. cool materiály, které vynikají vlastností odrazet sluneční záření, což je efektivní a k přírodě šetrné řešení. Právě v těchto cool materiálech může titaničitan strontnatý nalézat další potenciální uplatnění, a to konkrétně jako odrazivý pigment pro sluneční záření v polymethylmethakrylát-keramickém kompozitním materiálu. V současné době je jedním z nejčastěji používaných pigmentů pro odrazení slunečního záření TiO_2 a pro využití SrTiO_3 v této oblasti neexistuje velké množství literatury. V těchto polymer-keramických hybridních materiálech je důležitý rozdíl mezi jednotlivými indexy lomu. Čím vyšší je zmíněný rozdíl, tím vyšší je odrazivost, což je klíčové. Možným

problémem je tendence anorganických částic snadno aglomerovat a tím zhoršovat vlastnosti systému. Řešením je přidavek sloučenin modifikujících povrch anorganických částic v kompozitu, příkladem lze uvést silany^{99, 100}. Samotná příprava kompozitního materiálu se skládá nejprve z modifikace povrchu SrTiO₃ silany za udržování pH okolo 8–9 a mechanického míchání po dobu 2 hodin a teploty 80 °C. Po oddělení rozpouštědla centrifugou, dehydrataci a sušením je modifikovaný SrTiO₃ smíchán s pryskyřicí polymethylmethakrylátu v hmotnostních procentech 0 hm.%, 1 hm.%, 3 hm.%, 5 hm.%, 10 hm.%, 15 hm.% a 20 hm.%. Výsledné kompozity jsou upraveny do vrstev o tloušťce 1 a 4 mm lisováním za tlaku 10 MPa a teploty 175 °C. V hodnocení pigmentů samotných je důležitá odrazivost. Celková odrazivost SrTiO₃ vůči slunečnímu záření dosahuje 85,0 %, zatímco celková odrazivost zvoleného komerčně dostupného standardu TiO₂ dosahovala v dané studii pouze 78,9 %. Lze tedy říci, že titaničitan strontnatý je vynikající odrazivý pigment. Vzhledem k tomu, že se jedná o bílý pigment, který není průhledný, dochází na povrchu k absorpci a odrazu. V případě SrTiO₃ je absorpce vysoká v oblasti UV, viz. Obrázek 9.

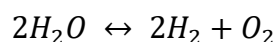


Obrázek 9 - Absorpční spektrum SrTiO₃ kompozitů a modifikovaných-SrTiO₃ kompozitů¹⁰¹

Popisek *ST* značí SrTiO₃ částice a *M-ST* značí povrchově modifikované-SrTiO₃ částice. Analýza vlastností připravených hybridních materiálů zahrnovala vyhodnocení chladicího výkonu, hrubost povrchu, emisi tepla a mechanickou odolnost. Odrazivost vůči slunečnímu světlu rostla se zvyšujícím se množstvím titaničitanu strontnatého v kompozitu. Modifikace povrchu SrTiO₃ zvyšuje odolnost kompozitu vůči nárazu, a to až o 42,7 % v porovnání s nemodifikovaným SrTiO₃ kompozitem. Vlastnosti SrTiO₃ kompozitu s kompozitem TiO₂ jsou porovnatelné, titaničitan strontnatý představuje slibný pigment pro další výzkum a aplikace v oblasti cool materiálů¹⁰¹. Kromě již zmíněných aplikací titaničitanu strontnatého jako pigmentu není dostupné výrazné množství literatury popisující možnosti pigmentového využití.

Variabilní struktura perovskitů umožňující zahrnutí nespočetného množství dopantů různě upravujících optoelektrické a další vlastnosti pro danou aplikaci je důvodem pro další výzkum a vývoj SrTiO₃ jako pigmentu.

Další z oblastí, ve které nachází titaničitan strontnatý široké využití jsou fotokatalytické materiály. Tento typ materiálu začal být využíván jako fotokatalyzátor již od 80. let 20. století. Fotokatalyzátory jsou materiály absorbující světelné záření, u kterého následně dochází ke zvýšení energie, jež je následně poskytována reaktantům pro iniciaci reakce¹⁰². Konkrétní využití pro fotokatalyticky aktivní SrTiO₃ představuje oblast štěpení vody na vodík a kyslík. Tuto reakci lze souhrnně popsat následující rovnicí:



Štěpení vody je endotermní reakce rovnovážné povahy s molární reakční enthalpií ΔH°_r rovnou 285,83 kJ/mol¹⁰³. Energie potřebná pro štěpení vazeb H–O–H může být dodána do systému různými zdroji, například se může jednat o energii elektrickou, tepelnou nebo dodanou světlem (tedy elektromagnetickým zářením). V dnešní době je výzkum v této oblasti zaměřen na metody šetrné k životnímu prostředí s minimální, případně žádnou, produkcí CO₂ jakožto vedlejšího produktu. Tuto podmínku právě splňuje způsob využívající fotokatalyzátory, jenž je zaměřený na využití obnovitelných zdrojů ve formě slunečního záření a vody. Obecně lze říci, že vhodné fotokatalyzátory obsahují kationty přechodných kovů s elektronovou konfigurací d⁰, jako např. Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ a Nb⁵⁺, nebo kationty s konfigurací d¹⁰ (In³⁺, Sn⁴⁺ a Ga³⁺)¹⁰⁴. Přítomnost Ti⁴⁺ iontů v SrTiO₃, jeho chemická stabilita a nízká cena má za následek vhodnost titaničitanu strontnatého pro funkci fotokatalyzátoru. Nevýhodou je poměrně široký zakázaný pás (3,20 eV), což má za následek možnost využití energie pouze z UV složky světelného záření během reakce, tedy zhruba 5 % slunečního záření. Samotný práškový SrTiO₃ nedokáže rozložit vodu na vodík a kyslík kvůli rychlé zpětné reakci a rekombinaci nosičů náboje a z tohoto důvodu je nutná modifikace základní sloučeniny¹⁰⁵. Studie ukazují, že přidání dopujících kationtů o nízké valenci do základní struktury zvyšuje aktivitu katalyzátoru během reakce. Příkladem lze uvést dopanty Al³⁺ a Ga³⁺ na pozici Ti⁴⁺ a zároveň částečnou substituci Na⁺ iontů na místo Sr²⁺. V případě substituce iontů vyšší valence dochází k tlumení aktivity fotokatalyzátoru¹⁰⁶. Jednou z největších výzev pro SrTiO₃ jakožto fotokatalyzátoru představuje již zmíněná rychlá rekombinace elektronů a elektronových děr generovaných světelným zářením. Řešení pro separaci nosičů náboje jsou poměrně rozmanitá, od povrchové úpravy, přidání specifických dopantů po zahrnutí tzv. ko-katalyzátorů, tedy využití dalších fotokatalyticky aktivních sloučenin. Je vyvíjena snaha snížit, či eliminovat, redukované Ti³⁺ ionty, které slouží jako místo pro rekombinaci. Již zmíněná substituce Al³⁺ ionty může být

vhodné řešení, nicméně dochází také k částečné substituci žádoucích kationtů Ti^{4+} , což limituje využitelnost strategie zahrnující pouze ionty Al^{3+} . Jedno z možných řešení představuje dvojitá substituce, konkrétně substituce iontů Al^{3+} a Zr^{4+} do základní struktury SrTiO_3 . Přítomnost kationtů Zr^{4+} výrazně snižuje rozsah substituce Al^{3+} za Ti^{4+} a Al^{3+} ionty jsou preferenčně využity k substituci iontů Ti^{3+} což vede ke snížení jejich koncentrace v katalyzátoru. Výsledný katalyzátor vykazuje vyšší aktivitu vůči štěpné reakci vody¹⁰⁷.

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, články Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) představují další z možných aplikací pro substituovaný SrTiO_3 . Konkrétně je výzkum zaměřen na jeho využití jakožto anody ve zmíněném systému. Materiál pro SOFC anody by měl splňovat následující požadavky: dobrá elektrická vodivost (≈ 100 S/cm), dobrá stabilita, dostatečně vysoká katalytická aktivita, dobrá chemická kompatibilita vzhledem k systému a vhodný koeficient teplotní roztažnosti ($\approx 11\text{--}13 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹), dostatečně vysoká porozita (40–60 %), snadná zpracovatelnost a nízká cena. Čistý SrTiO_3 vykazuje téměř nulovou vodivost, nicméně zahrnutí dopantů, jako La^{3+} , vede k polovodivým vlastnostem n-typu. Vlastnosti takto substituovaného materiálu jsou silně závislé na atmosféře, parciálnímu tlaku kyslíku, teplotě a koncentraci dopantů. V přítomnosti atmosféry O_2 nedochází k redukci Ti^{4+} na Ti^{3+} a přebytečný náboj vzniklý substitucí La^{3+} za Sr^{2+} je kompenzovaný Sr vakancemi a vznikem SrO fáze, což vede k náhlému snížení vodivosti po vystavení materiálu atmosféře vzduchu. Slibnější variantu představuje dopování SrTiO_3 ionty Y^{3+} . Velikost částic výsledného $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ je nepřímo závislá na rozsahu substituce x. Takto substituovaný materiál vykazuje vhodný koeficient termické expanze a spolehlivou úroveň stability. Při vyšších rozsazích substituce dochází ke zvýšení elektrické vodivosti, s nejvyšší vodivostí (71 S/cm) dosaženou při množství substituovaného Y rovnému 8 mol. %. Kromě výše zmíněných substitucí na pozici Sr^{2+} lze také substituovat pozici Ti^{4+} v základní struktuře. Nabízí se zde několik možností pro substituční kationty, jako např. ionty Fe, Nb, Cr a Co. Nejlepších vlastností pro použití jako SOFC anody je dosaženo vhodnou kombinací substituce na obě pozice, tedy jak Sr^{2+} , tak Ti^{4+} . Potenciální kombinace dopantů do základní struktury SrTiO_3 představují: La^{3+} a Fe^{3+} ionty, La^{3+} a Co^{2+} ionty, nebo Y^{3+} a Fe^{3+} ionty^{108, 109}.

Ve všech zmíněných využitích lze modifikovat titaničitan strontnatý převedením do nanovelikostí, což s sebou přináší určité výhody, jako například vyšší měrný povrch. Existuje několik způsobů, kterými lze deponovat nano- SrTiO_3 a mezi nejčastější patří Laser Chemical Vapor Deposition (LCVD), Atomic Layer Deposition (ALD) a metoda sol-gel. Z tohoto výběru je nejvhodnější metoda sol-gel, která umožňuje depozici malých částic o vysoké čistotě¹¹⁰. Doposud popsané aplikace nejsou jediné oblasti, ve kterých perovskit SrTiO_3 může nalézat

uplatnění. Jako příkladem dalších možností lze uvést využití v oblasti senzorů¹¹¹, elektricko-optických zařízení¹¹², paměťových zařízeních¹¹³ a kondenzátorech¹¹⁴.

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie

Oxid titaničitý RGX	TiO ₂	Precheza a.s., ČR
Oxid-hydroxid železitý, Bayferox 1420	FeOOH	Lanxess AG, SRN
Oxid železnato-železitý, Bayferox 330	Fe ₃ O ₄	Lanxess AG, SRN
Oxid bismutitý	Bi ₂ O ₃	Acros Organics, Belgie
Uhličitan sodný	Na ₂ CO ₃	Chemapol, a.s., ČR
Uhličitan strontnatý 99,9 %	SrCO ₃	Sigma-Aldrich, USA
JACOR Fe-1	Fe ₂ O ₃ a Zn ₃ (PO ₄) ₂	Precheza a.s., ČR
Fosforečnan zinečnatý	Zn ₃ (PO ₄) ₂	Heubach GmbH, SRN
Zink ferrit	ZnFe ₂ O ₄	Univerzita Pardubice, ČR
Calcium ferrit	CaFe ₂ O ₄	SNCZ, Francie
Heptahydrát síranu železnatého	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	PENTA chemicals, ČR
Dekahydrát difosforečnanu tetrasodného	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10 H ₂ O	Erba Lachema s.r.o., ČR
Luxol	akrylový lak	Akzo Nobel Coatings CZ, a.s., ČR
GLAZURA G 028 91		Glazura s.r.o., ČR
GLAZURA G 050 91		Glazura s.r.o., ČR
GLAZURA G 070 91		Glazura s.r.o., ČR
GLAZURA P 074 91		Glazura s.r.o., ČR
Ethanol	C ₂ H ₅ O	Univerzita Pardubice, ČR
Demineralizovaná voda	H ₂ O	Univerzita Pardubice, ČR
Redestilovaná voda	H ₂ O	Univerzita Pardubice, ČR
Helium	He	Univerzita Pardubice, ČR
Stlačený vzduch		Univerzita Pardubice, ČR

2.2 Použité zařízení

Spektrofotometr UltraScanVIS	HunterLab, Inc., USA
Rentgenový difraktometr MiniFlex 600	Rigaku, Japonsko
Granulometr MasterSizer 2000/MU	Malvern Instruments, VB
TG/DSC Labsys modul 2	Setaram, Inc., Francie
Žárový mikroskop s automatickou obrazovou analýzou EM-201	Hesse Instruments, SRN
pH/Ion meter S220-Std-Kit	Mettler Toledo, Švýcarsko
Konduktometr S230	Mettler Toledo, Švýcarsko
Spektrofotometr UV-3600 Plus	Shimadzu Corp., Japonsko
Heliový autopyknometr 1320	Micrometrics Instrument Corp., USA
Planetový mlýn Pulverisette 5	Fritsch GmbH, SRN
Vibrační mlýn BVM-2p	BRIO Hranice s.r.o., ČR
Analytické váhy Pioneer PA413C	Ohaus Corp., USA
Laboratorní váhy HF 2000G–EC	A&D Instruments Ltd., Japonsko
Laboratorní sušárna	Memmert GmbH + Co.KG, SRN
Laboratorní vypalovací pec	Clasic CZ s.r.o., ČR
Ultrazvuková lázeň Bandelin sonorex digiplus	Bandelin Electronic GmbH, SRN
Birdův aplikátor (100 µm)	
Obvyklé laboratorní vybavení	

2.3 Syntéza substituovaných SrTiO₃ pigmentů

2.3.1 Mechanoaktivace směsí reaktantů

V prvním kroku byly naváženy směsi reaktantů ve vypočtených stechiometrických poměrech, a to na analytických vahách s přesností na tři desetinná místa. Hmotnost navažovaných látek reakčních směsí byla získána na základě cílené hmotnosti pigmentového produktu rovné 10 g a pomocí zvolených rozsahů substituce x, z obecného vzorce SrTi_{1-x}Fe_xO₃. Rozsahy substituce byly následující: 0,03; 0,05; 0,10 a 0,15. Jednotlivé reakční směsi byly rozetřeny ve třecí misce pomocí tloučku a následně převedeny do 80 ml achátových misek, určených pro mechanoaktivaci v planetovém mlýnu. Do misek bylo také přidáno 30 kusů mlecích achátových tělísek tvaru kuličky o průměru d = 1 cm. Dále byl do misek přidán ethanol, a to tak aby zaplnil achátové misky do $\frac{3}{4}$. Takto připravené misky byly upevněny do planetového mlýnu. Samotná mechanoaktivace probíhala po dobu 5 hodin s rychlostí otáčení 200 otáček/min. Po ukončení mletí byly vzorky převedeny do sušících misek a ponechány v sušárně nastavené na teplotu 90 °C po dobu 24 hodin. Po uplynutí této doby byly vzorky přeneseny do korundových kelímků určených pro vysokoteplotní vypalování.

Stejným způsobem byly připraveny pigmenty obecného vzorce Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O₃, kde y = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30; 0,40; 0,60 a 0,80.

2.3.2 Dvoustupňová kalcinace

Reakční směsi v korundových kelímcích byly vloženy do odporové vypalovací pece bez úpravy atmosféry. Kalcinace probíhala ve dvou stupních. V prvním kroku byly směsi přivedeny na teplotu 1000 °C rychlostí ohřevu 5 °C/min a s dobou zádrže na dané teplotě 4 hodiny. Po vychladnutí byly kalcinované vzorky rozetřeny tloučkem v třecí misce a následně rozděleny do tří podílů. První podíl již nebyl dále vypalován, druhý podíl byl kalcinován na teplotu 1100 °C a třetí podíl byl kalcinován na teplotu 1200 °C. Po vychladnutí byly produkty kalcinace opět rozetřeny a připraveny k charakterizaci.

2.4 Charakterizace práškových materiálů

2.4.1 Analýza fázového složení

Připravené práškové vzorky byly vyhodnoceny z hlediska fázového složení rentgenovou difrakční analýzou (XRD) za použití rentgenového difraktometru MiniFlex 600. Měrný systém je složen z vertikálního goniometru $\theta-2\theta$, vysokorychlostního detektoru D/teX Ultra a zdroje rentgenového záření, jímž byla v tomto případě měď CuK α (1,5418 Å, I = 15 mA,

U = 40 kV). Vzorky byly nejprve rozetřeny tloučkem v achátové třecí misce a následně převedeny na tenké sklíčko s vybroušenou prohlubní a upraveny do podoby hladké vrstvy. Takto připravená sklíčka se vzorky byla následně vložena do difraktometru. Počáteční úhel měření byl nastaven na 10° , konečný úhel na 80° s jednotlivými kroky $0,02^\circ$ a rychlostí $10^\circ/\text{min}$. Výstupem XRD analýzy byly difraktogramy, které byly následně porovnány s údaji dostupnými v databázi PDF-2.

2.4.2 Distribuce velikosti částic

Měření velikosti částic bylo provedeno za pomoci přístroje MasterSizer 2000/MU metodou laserové difrakce. K vyhodnocení distribuce velikosti částic (PSD) bylo nejprve naváženo 0,1 g vzorku. Toto množství bylo mechanicky rozetřeno v achátové třecí misce a následně převedeno do 150 ml kádinky. Dále bylo přidáno 40 ml roztoku $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o koncentraci 0,15 g/l a celá kádinka byla poté vložena do ultrazvukové lázně na 3 minuty. Po ukončení ultrazvukového programu byla část suspenze převedena do připravené 1000 ml kádinky, která již obsahovala 800 ml destilované vody a 4,8 ml roztoku $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o koncentraci 3 g/l. Množství potřebné suspenze bylo určeno vzhledem k optimálním hodnotám zastínění laseru, nebo tzv. „laser obscuration“, viditelnému v řídicím softwaru přístroje. Optimální úroveň zastínění laseru se pohybuje okolo $12,5\% \pm 0,5\%$. Jako základ pro vyhodnocení měřeného signálu byla zvolena Mieho teorie za použití dostupných dat pro SrTiO_3 . Výsledné grafy byly v podobě objemových distribucí velikostí částic.

2.4.3 Měření barevnosti v nátěru

Pro vyhodnocení barevnosti v nátěru byly nejprve připraveny barevné vrstvy na povrchu bílého lesklého papíru. V prvním kroku bylo naváženo 0,5 g pigmentu, jež bylo následně rozetřeno v achátové třecí misce. K rozetřenému vzorku bylo postupně přidáváno takové množství nátěrové hmoty Luxol, dokud nebyla vytvořena požadovaná konzistence. Pomocí špachtle byla takto vyhotovená hmota přenesena na bílý lesklý papír. Hmota ze špachtle pomalu stékala, ale nekapala. Poté byl vytvořen nátěr za pomoci Birdova aplikátoru o šířce štěrbin 100 μm postupným rozetřením po papíru. Kromě takto připravených nátěrů v plných tónech byly také připraveny nátěry vzorků v tónech ředěných o poměru 1:1. Postup byl obdobný jako v případě plných tónů s jediným rozdílem v navažovaném množství vzorků. Pro přípravu ředěných tónů 1:1 bylo naváženo 0,25 g syntetizovaných vzorků pigmentu a 0,25 g bílého pigmentu TiO_2 RGX. Vytvořené barevné vrstvy byly následně podrobeny měření barevnosti na

spektrofotometru UltraScan VIS. Měření probíhalo za použití štěrbinu o průměru 16 mm, světelného standardu D65, v rozsahu vlnových délek 360–780 nm a v barevném prostoru CIE $L^*a^*b^*$. Kromě naměřených hodnot $L^*a^*b^*$ a spektrálních dat byly dále vypočteny hodnoty sytosti S , viz. vzorec (3):

$$S = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})} \quad (3)$$

Kde a^* a b^* jsou barevné souřadnice prostoru CIE $L^*a^*b^*$. Dále byly vypočteny hodnoty odstínu h podle vzorce (4)¹¹⁵.

$$h = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (4)$$

Pro kontrolu rozdílů mezi vzorky byly vypočteny barevné difference ΔE_{CIE^*} , viz. vzorec (5):

$$\Delta E_{CIE^*} = \sqrt{(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})} \quad (5)$$

Kde L^* je souřadnice jasu barevného prostoru CIE $L^*a^*b^*$.

2.4.4 Odrazivost v oblasti NIR

Odrazivost zvolených syntetizovaných vzorků byla měřena na Spektrofotometru UV-3600 Plus za použití integrační koule ISR-603 a detektoru InGaAs. Nejprve byly pigmenty převedeny do křemenných měrných kyvet S/Q10 o optické délce 10 mm. Pro účely měření bylo nutné práškové vzorky stlačit, a tak vytvořit hladké vrstvy na stěnách kyvet, jež jsou optimální pro analýzu odrazivosti. Takto připravené kyvety byly následně vloženy do spektrofotometru, který byl předem kalibrován na vzorek lisované tablety BaSO₄ o čistotě 99,9 %. Měření bylo prováděno v rozsahu vlnových délek 700–1650 nm s krokem 1 nm.

2.4.5 Aplikace do keramických glazur

Vybrané vzorky syntetizovaných pigmentů byly aplikovány do keramických glazur. Pro analýzu byly vybrány čtyři typy glazur: G 028 91, G 050 91, G 070 91, P 074 91. Pro celkovou hmotnost směsí glazur a pigmentu byla vybrána hodnota 1 g a koncentrace pigmentu 5 hm. %. Navážená směs byla homogenizována v třecí misce, do které bylo poté přidávány kapky destilované vody, dokud nebyla vytvořena vhodná suspenze (cca 1–1,5 ml). Takto připravená suspenze byla následně aplikována štětcem na obroušený keramický střep, a to v tazích na sebe kolmých. Natřené střepy byly vloženy do odporové pece, kde byl proveden výpal. Teplota výpalu byla odlišná v závislosti na typu použité glazury. Vzorky s glazurou G 028 91 byly vypáleny na 920 °C, s glazurami G 050 91 a G 070 91 na 1000 °C a s glazurou P 074 91 na 1050 °C. Doba zádrže na daných teplotách byla u všech výpalů 15 minut a rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/minutu.

2.4.6 Měření hustoty plynovou pyknometrií

Hustota práškových vzorků byla měřena za pomoci heliového autopyknometru. Přístroj byl nejprve kalibrován na hodnotu přiloženého standardu, a to ve vybraném očíslovaném měrném kelímku, jenž byl předem zvážen. Následně byl standard vyjmut a do zváženého kelímku bylo na analytických vahách s přesností na 3 desetinná místa naváženo 7–8 g vybraného vzorku. Kelímek se vzorkem práškového materiálu byl poté vložen do autopyknometru a pečlivě uzavřen těsnícím víkem. Na pyknometr byla zadána přesná hmotnost naváženého vzorku, čemuž následoval počátek měření. Měření bylo prováděno do ustálení získaných hodnot. Po ukončení měření byl kelímek se vzorkem vyndán ze zařízení a opět zvážen pro korekci hmotnosti vzorku.

2.4.7 Měření pH a vodivosti vodných výluhů

Antikorozní vlastnosti pigmentů lze vyhodnocovat nepřímým měřením vlastností s korozi spojených. K tomuto účelu bylo měřeno pH a vodivost vodných výluhů syntetizovaných vzorků. Samotné vodné výluhy byly připraveny navážením 5 g jednotlivých vzorků a čtyř zvolených standardů určených k porovnání vlastností. Navážené vzorky a standardy byly převedeny do skleněných lahvíček, do kterých bylo poté také přidáno 45 ml redestilované vody. Dále byl připraven slepý vzorek obsahující pouze 50 ml redestilované vody. Lahvičky byly poté utěsněny plastovými uzávěry a promíchány. Měření pH bylo prováděno pomocí skleněné elektrody, která byla kalibrována na pH standardy 7,00 a 9,21. Vodivost byla měřena konduktometricky. Samotná měření byla zaznamenávána po ustálení vyobrazených hodnot pH a vodivosti. Obě měření byla prováděna v týdenních intervalech: 1. den, 7. den, 14. den, 21. den a 28. den.

2.4.8 Žárová mikroskopie

Metoda žárové mikroskopie byla použita pro stanovení termické stability na základě vyvolaných rozměrových změn v syntetizovaných práškových materiálech. Pro měření bylo zapotřebí nejprve vylisovat tabletu ve tvaru válce s výškou a průměrem o velikosti 3 mm. Pro tento cíl byly syntetizované pigmenty nejprve rozetřeny v třecí achátové misce a následně bylo přidáno malé množství ethanolu za vzniku hmoty vhodné kašovitě konzistence. Směs byla dále převedena do otvoru formy z kovových destiček a poté stlačena a udusána tabletovací tyčinkou. Forma z kovových destiček byla rozložena a vylisovaná tabletka byla opatrně vytlačena na

korundovou podložku. Takto připravená podložka s tabletkou byla dále umístěna na konec termočlánku, jenž byl zasunut do oblasti pece. Pomocí ovládacího softwaru byla následně tabletky vystředěna vzhledem ke snímací kameře a byl vybrán roh tabletky, jenž představoval základ pro analýzu. Cílová teplota pece byla nastavena na 1500 °C s rychlostí ohřevu 10 °C a počátkem snímání 500 °C.

2.4.9 Termogravimetrické a kalorimetrické měření

Hmotnostní a enthalpické změny v připravených prášcích byly sledovány v závislosti na vzrůstající teplotě pomocí kombinovaného měření termogravimetrie a diferenční skenovací kalorimetrie na přístroji TG/DSC Labsys modul 2. Na analytických vahách bylo naváženo 30–40 mg vzorku s přesností na 3 desetinná místa a tato hmotnost byla zapsána. Vzorky byly převedeny do korundových kelímků, které byly poté položeny na měrnou část senzoru v přístroji za pokojové teploty. V ovládacím softwaru byly nastaveny následující charakteristiky měření: teplotní program 30–1300 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min a průtokem stlačeného vzduchu 50 ml/min o složení 78,5 % N₂ a 21,5% O₂. Poté bylo spuštěno měření. Výsledné TG/DSC křivky byly korigovány na baseline a vyhodnoceny pomocí přiloženého programu od výrobce.

3 Diskuze

3.1 Vzorky typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

V prvním kroku experimentální části diplomové práce byly syntetizovány vzorky perovskitu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, kde rozsah substituce x byl roven 0,03; 0,05; 0,10 a 0,15. Pro syntézu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ byly vybrány tři reakční směsi s hlavní odlišností spočívající ve zdrojích iontů železa:

- Reakční směs 1 (dále *RS 1*): $\text{FeOOH} + \text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2$
- Reakční směs 2 (dále *RS 2*): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
- Reakční směs 3 (dále *RS 3*): $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2$.

Reakční směs 2 obsahovala navíc sloučeninu Na_2CO_3 . Cílem přidání této sloučeniny bylo odstranění síranových iontů z práškového produktu, vzhledem k negativním vlivům síranů na urychlování korozních dějů a na další vlastnosti nežádoucí pro pigmentové aplikace. Reakce iontů SO_4^{2-} spolu s ionty Na^+ předpokládá vznik sloučeniny Na_2SO_4 , jíž je možné snadno odstranit vzhledem k dobré rozpustnosti ve vodě, která je rovna 28,1 g/100 g H_2O při 25 °C¹¹⁶.

Takto připravené vzorky byly charakterizovány a následně byla určena nejvhodnější reakční směs. V následujícím textu jsou jednotlivé vzorky po výpalu označovány uvedením reakční směsi, ze které byly připraveny.

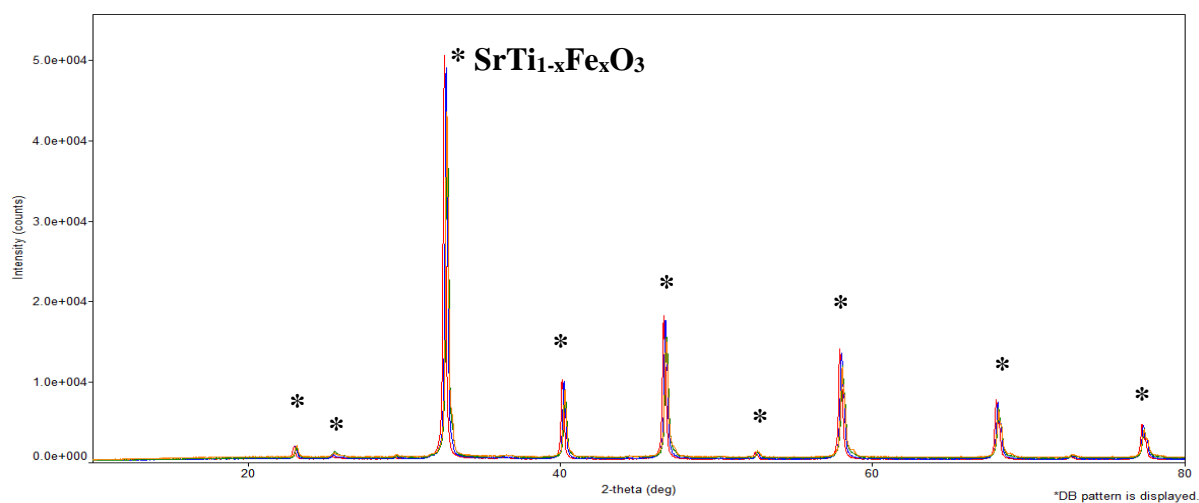
3.1.1 Fázové složení vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Rentgenová difrakce připravených produktů prokázala úspěšnou přípravu perovskitů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, a to ve všech třech případech reakčních směsí. První teplotou výpalu bylo 1000 °C a již při této teplotě nebyly detekovány žádné nezreagované výchozí látky. Detekované fáze pro tuto teplotu výpalu uvádí Tabulka 2.

Tabulka 2 - Detekované fáze pro vzorky $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ vypálené na teplotu 1000 °C

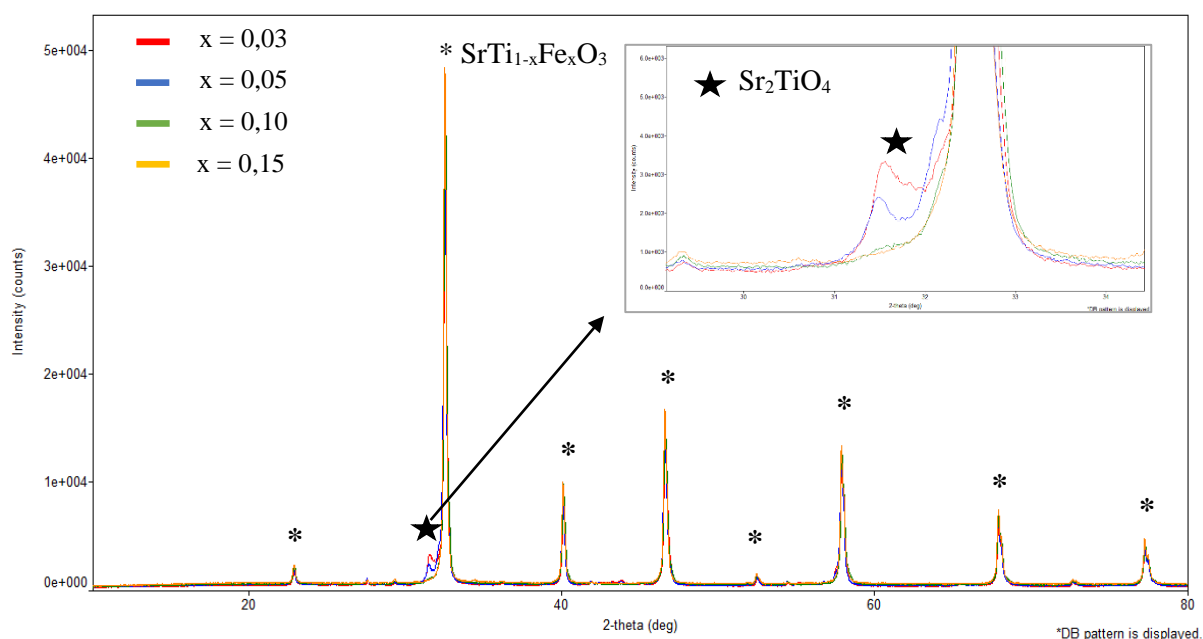
T = 1000 °C	x	Detekované fáze		
<i>RS 1</i> (<i>FeOOH</i>)	0,03	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-	-
	0,05	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-	-
	0,10	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-	-
	0,15	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-	-
<i>RS 2</i> (<i>FeSO₄</i>)	0,03	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	$SrSO_4$	-
	0,05	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	$SrSO_4$	-
	0,10	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	$SrSO_4$	-
	0,15	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	$SrSO_4$	Na_2SO_4
<i>RS 3</i> (<i>Fe₃O₄</i>)	0,03	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	Sr_2TiO_4	nejednoznačné
	0,05	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	Sr_2TiO_4	nejednoznačné
	0,10	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-	nejednoznačné
	0,15	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-	-

Fázové složení uvedené v Tabulce 2 bylo vyhodnoceno pomocí dat dostupných z databáze PDF-2 a jedná se pouze o nejbližší shodu s naměřenými daty. Příkladem lze uvést detekovanou fázi substituovaného perovskitu $Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$. V experimentu nebylo použito tak rozsáhlé množství substitučních iontů, které by zapříčinily přítomnost této fáze, a lze tedy spíše očekávat přítomnost jednotlivých substituovaných perovskitů dle rozsahů substitucí. Reakční směs 1 vykazovala fázovou čistotu, což je optimální pro pigmentové aplikace, překryté difraktogramy všech vzorků této směsi vypálených na 1000 °C jsou přiloženy níže na Obrázku 10.



Obrázek 10 – Překryté difraktogramy vzorků $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$, $x = 0,03-0,15$, reakční směs 1 (*FeOOH*), teplota výpalu 1000 °C

V případě reakční směsi 2 (kde je FeSO_4 zdrojem Fe iontů) bylo již detekováno větší množství fází, konkrétně se jednalo o SrSO_4 a Na_2SO_4 . Přítomnost fáze Na_2SO_4 byla cílená, nicméně tohoto cíle bylo dosaženo pouze v případě vzorku $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$. Tento vzorek byl následně převeden do podoby vodné suspenze, která byla zahřívána. Horká suspenze byla poté přefiltrována přes papírový filtr na Büchnerově nálevce. Filtrační koláč byl přenesen do sušárny a po vyschnutí byl vzorek opět podroben rentgenové difrakci. Výsledek měření prokázal úspěšné odstranění fáze Na_2SO_4 . U ostatních vzorků s rozsahem substituce $x = 0,03\text{--}0,10$ reagovaly ionty SO_4^{2-} s ionty Sr^{2+} namísto iontů Na^+ . V těchto třech vzorcích nebyla detekována žádná fáze obsahující ionty Na^+ a lze tedy předpokládat jejich zabudování do struktury perovskitu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ve velmi minoritním podílu. Přítomnost fáze SrSO_4 je problematická vzhledem k výrazně negativním vlivům síranů na urychlování korozních dějů a na další vlastnosti nežádoucí pro pigmentové aplikace. Další komplikaci představuje fakt, že SrSO_4 vykazuje extrémně nízkou hodnotu rozpustnosti ve vodě při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$, $s = 0,0135\text{ g}/100\text{ ml H}_2\text{O}$ ¹¹⁷ a jeho odstranění je tedy velmi problematické. Více fází bylo také detekováno pro reakční směs 3, tedy směs s výchozí látkou Fe_3O_4 , vypálenou na teplotu $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Spinelové fáze Sr_2TiO_4 byly detekovány v případě vzorků $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ ve velmi minoritní podobě. Ve vzorcích $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ byla navíc detekována přítomnost další, odlišné fáze s velmi nízkou intenzitou píků, jejíž povahu nebylo možné stanovit za pomoci dostupných dat z databáze PDF-2. Obrázek 11 ilustruje výsledky XRD měření reakční směsi 3 vypálené na $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



Obrázek 11 - Difraktogramy vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, reakční směs 3 (Fe_3O_4), teplota výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Druhou kalcinační teplotou pro vzorky pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ bylo $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Tabulka 3 uvádí fáze detekované v těchto vzorcích.

Tabulka 3 - Detekované fáze pro vzorky $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ vypálené na teplotu $1100\text{ }^\circ\text{C}$

T = $1100\text{ }^\circ\text{C}$	x	Detekované fáze	
<i>RS 1</i> (<i>FeOOH</i>)	0,03	$\text{Sr}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	-
	0,05	$\text{Sr}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	-
	0,10	$\text{Sr}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	-
	0,15	$\text{Sr}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	-
<i>RS 2</i> (<i>FeSO₄</i>)	0,03	$\text{Sr}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	SrSO_4
	0,05	$\text{Sr}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	SrSO_4
	0,10	$\text{Sr}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	SrSO_4
	0,15	$\text{Sr}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	SrSO_4
<i>RS 3</i> (<i>Fe₃O₄</i>)	0,03	$\text{Sr}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	nejednoznačné
	0,05	$\text{Sr}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	nejednoznačné
	0,10	$\text{Sr}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	-
	0,15	$\text{Sr}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	-

U vzorků skupiny *RS 1* lze opět vidět jednofázové složení, konzistentní s výsledky předchozí teploty výpalu s podobnými intenzitami píků. Pro reakční směs 2 byla vyhodnocena přítomnost fází perovskitu a již diskutovaný síran strontnatý. Jediný rozdíl ve vzorcích vypálených na teplotu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ oproti předchozí teplotě výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ představovaly z hlediska fázového složení vzorky reakční směsi 3, kdy v případě vzorku s rozsahem substituce $x = 0,10$ bylo již detekováno jednofázové složení. Vzorek $x = 0,15$ taktéž vykazoval přítomnost jediné, perovskitové, fáze. Ve vzorcích *RS 3* o rozsahu substituce $x = 0,03$ a $0,05$ byla stále detekována přítomnost další fáze, kterou nebylo možné určit s pomocí dostupné databáze PDF-2.

Poslední část vzorků práškového pigmentu byla vypálena na teplotu $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Vyhodnocené fázové složení ilustruje Tabulka 4.

Tabulka 4 - Detekované fáze pro vzorky $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ vypálené na teplotu 1200 °C

T = 1200 °C	x	Detekované fáze	
RS 1 (FeOOH)	0,03	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-
	0,05	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-
	0,10	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-
	0,15	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-
RS 2 (FeSO ₄)	0,03	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-
	0,05	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	SrSO ₄
	0,10	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	SrSO ₄
	0,15	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-
RS 3 (Fe ₃ O ₄)	0,03	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	nejednoznačné
	0,05	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	nejednoznačné
	0,10	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-
	0,15	$Sr(Fe_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	-

Výsledky ukazují, že v případě vzorků RS 1 a RS 3 nedošlo oproti předchozím teplotám výpalu k žádným změnám v oblasti fázového složení. Reakční směs 2 přešla výpalem na vyšší teplotu na jednofázový systém, a to konkrétně v případě vzorků $SrTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ a $SrTi_{0,85}Fe_{0,15}O_3$.

Z pohledu fázového složení lze konstatovat, že nevhodnější reakční směsí pro přípravu pigmentů na bázi $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ představuje reakční směs 1 se zdrojem iontů železa FeOOH. U této reakční směsi bylo ve všech třech teplotách výpalu 1000 °C, 1100 °C a 1200 °C dosaženo čistého, jednofázového složení s dobrou intenzitou piků. Za směs nejméně vhodnou lze považovat reakční směs 2 se zdrojem iontů železa FeSO₄·7H₂O. Důvodem je přítomnost ve vodě téměř nerozpustného síranu strontnatého, který může mít negativní vliv na další pigmentové vlastnosti.

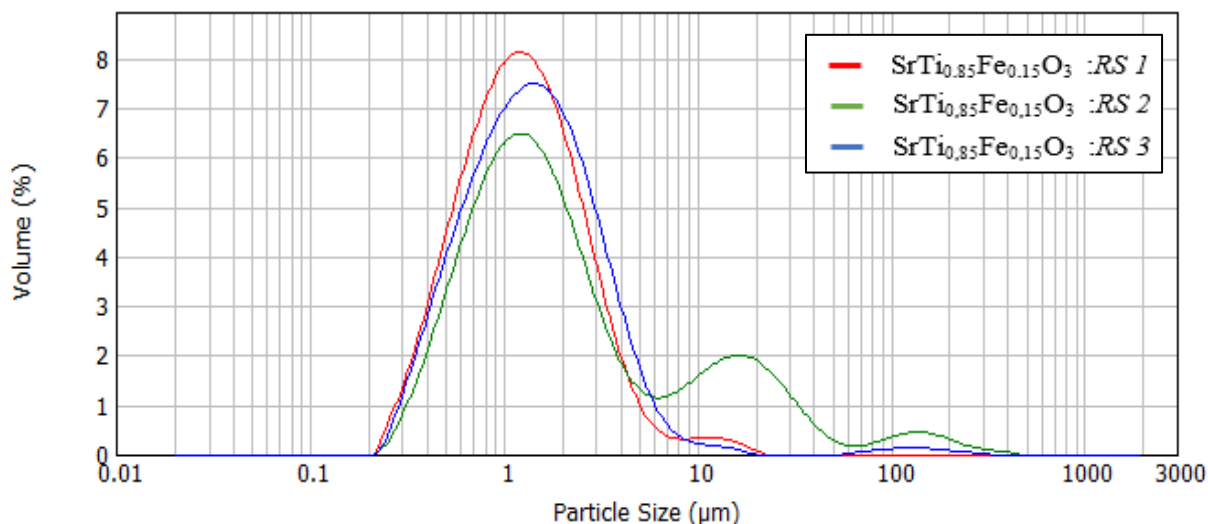
3.1.2 Výsledky měření velikosti částic vzorků $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$

Velikost pigmentových částic, respektive její distribuce, je jednou z klíčových pigmentově-aplikačních vlastností. Optimální velikost částic anorganických pigmentů záleží na typu cíleného použití, nicméně lze obecně říct, že hodnoty okolo 1–2 μm jsou žádané. Syntetizované pigmenty $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ byly podrobeny měření velikosti částic pomocí laserové difrakce na přístroji MasterSizer 2000/MU. Jako první byly vyhodnoceny vzorky kalcinované teplotou 1000 °C. Výsledky tohoto měření popisuje Tabulka 5.

Tabulka 5 - Výsledky měření velikosti částic vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, teplota výpalu 1000 °C

T = 1000 °C	x	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
<i>RS 1</i> (<i>FeOOH</i>)	0,03	0,46	1,05	2,42
	0,05	0,46	1,08	2,60
	0,10	0,41	0,90	2,02
	0,15	0,49	1,22	3,14
<i>RS 2</i> (<i>FeSO₄</i>)	0,03	0,42	1,00	2,63
	0,05	0,40	0,93	2,65
	0,10	0,39	0,97	3,58
	0,15	0,57	1,64	20,32
<i>RS 3</i> (<i>Fe₃O₄</i>)	0,03	0,56	1,36	3,98
	0,05	0,53	1,29	3,55
	0,10	0,48	1,25	3,83
	0,15	0,51	1,38	3,65

Uvedené symboly d_{10} , d_{50} a d_{90} představují jednotlivé percentily velikosti částic. Hodnota d_{10} značí, že pouze 10 % částic je menších než uvedená hodnota. Hodnota d_{50} představuje medián a hodnota d_{90} představuje vrchní percentil, kde 90 % částic je menších než uvedená hodnota. Jako první lze zmínit d_{50} , který představuje medián velikosti částic. Pro všechny analyzované vzorky se pohyboval ve vhodném rozmezí 1–2 μm a v případě vzorku $\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ reakční směsi 1 a vzorků $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ reakční směsi 2 dokonce pod 1 μm. Dolní percentil d_{10} se pohyboval v rozmezí 0,39–0,57 μm pro všechny vzorky. Horní percentil d_{90} pro vzorky *RS 1* vykazoval optimální hodnoty v rozmezí 2,02–3,14 μm. Vzorky *RS 2* vykazují příznivé hodnoty horního percentilu velikosti částic d_{90} v rozsazích substituce $x = 0,03$ – $0,10$, nicméně příliš velkých hodnot je dosahováno v případě vzorku s rozsahem substituce $x = 0,15$. Hodnoty d_{90} pro všechny vzorky *RS 3* jsou poněkud vyšší v porovnání se vzorky *RS 1*, nicméně se stále jedná o poměrně příznivý rozsah 3,55–3,98 μm. Vliv výchozích látek na distribuci velikosti částic vzorků $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ pro všechny tři reakční směsi lze vidět na Obrázku 12.



Obrázek 12 - Vliv výchozích látek na distribuci velikosti částic vzorků $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$, teplota výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Na obrázku lze vidět poměrně dobré zvonovité křivky v případě vzorků reakční směsi 1 a 3, nicméně reakční směs 2 vykazuje širokou a neuniformní distribuci částic pro vzorek $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$, což může být způsobeno právě fázovým složením, konkrétně přítomností SrSO_4 .

Dále byla vyhodnocena distribuce velikosti částic vzorků vypálených na teplotu $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Výsledky vzorků všech tří reakčních směsí popisuje Tabulka 6.

Tabulka 6 - Výsledky měření velikosti částic vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, teplota výpalu $1100\text{ }^\circ\text{C}$

T = $1100\text{ }^\circ\text{C}$	x	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
<i>RS 1</i> (<i>FeOOH</i>)	0,03	0,48	1,03	2,50
	0,05	0,46	1,11	2,92
	0,10	0,40	0,94	2,59
	0,15	0,53	1,28	3,59
<i>RS 2</i> (<i>FeSO₄</i>)	0,03	0,36	0,80	2,03
	0,05	0,39	0,89	2,39
	0,10	0,48	1,35	14,89
	0,15	0,64	2,23	26,65
<i>RS 3</i> (<i>Fe₃O₄</i>)	0,03	0,53	1,26	3,37
	0,05	0,52	1,23	3,28
	0,10	0,58	1,50	5,06
	0,15	0,61	1,69	5,14

U reakční směsi 1 lze vidět, že zvýšení kalcinační teploty o 100 °C nemělo výrazný vliv na žádnou z hodnot d_{10} , d_{50} ani d_{90} této směsi. Hodnoty mediánu se pohybují okolo optimální velikosti 1 μm . Mírný nárůst pro horní percentil d_{90} lze pozorovat u vzorku s rozsahem substituce $x = 0,15$, nicméně hodnota 3,59 μm je stále přijatelná. Reakční směs 2 již zaznamenává výraznější efekt vyšší teploty výpalu, a to v hodnotách d_{50} a d_{90} . Dolní percentil d_{10} zůstává v podobných hodnotách, jako u předchozí teploty výpalu. Medián d_{50} vykazuje mírný pokles pro vzorky s rozsahem substituce $x = 0,03$ a $0,05$ a naopak vzrůstá pro vzorky s rozsahem substituce $x = 0,10$ a $0,15$. Nejvyšší dosahovaná hodnota $d_{50} = 2,23 \mu\text{m}$ nicméně stále není problematickou. Výraznější nárůst lze vidět na hodnotách horního percentilu d_{90} . Zde u vzorků $x = 0,10$ a $0,15$ dochází k výraznému nárůstu hodnot na nevhodnou úroveň. U reakční směsi 3 lze sledovat podobný, ačkoliv méně dramatický, vliv teploty výpalu 1100 °C na velikost částic. Dolní percentil d_{10} zůstává opět v poměrně podobných hodnotách, stejně jako medián d_{50} , který mírně narůstá v případě vyšších rozsahů substituce $x = 0,10$ a $0,15$. Nejvýrazněji se teplota výpalu opět projevuje na horním percentilu d_{90} vzorků s nejvyššími rozsahy substituce, který je pro vzorek $\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ roven 5,06 μm a pro vzorek $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ je roven 5,14 μm .

Poslední teplotou výpalu bylo 1200 °C. Tato teplota se stává hraniční z důvodu vyšší míry spékání vzorků, a to zejména těch s vyššími rozsahy substitucí, jak lze vidět v Tabulce 7.

Tabulka 7 - Výsledky měření velikosti částic vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, teplota výpalu 1200 °C

T = 1200 °C	x	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
RS 1 (FeOOH)	0,03	0,44	1,04	2,72
	0,05	0,46	1,09	3,03
	0,10	0,48	1,24	9,19
	0,15	0,60	1,61	11,88
RS 2 (FeSO_4)	0,03	0,41	0,98	3,41
	0,05	0,45	1,20	11,55
	0,10	0,56	1,94	29,93
	0,15	0,67	1,79	21,96
RS 3 (Fe_3O_4)	0,03	0,59	1,45	4,80
	0,05	0,61	1,49	4,58
	0,10	0,66	1,80	6,64
	0,15	0,73	2,13	12,71

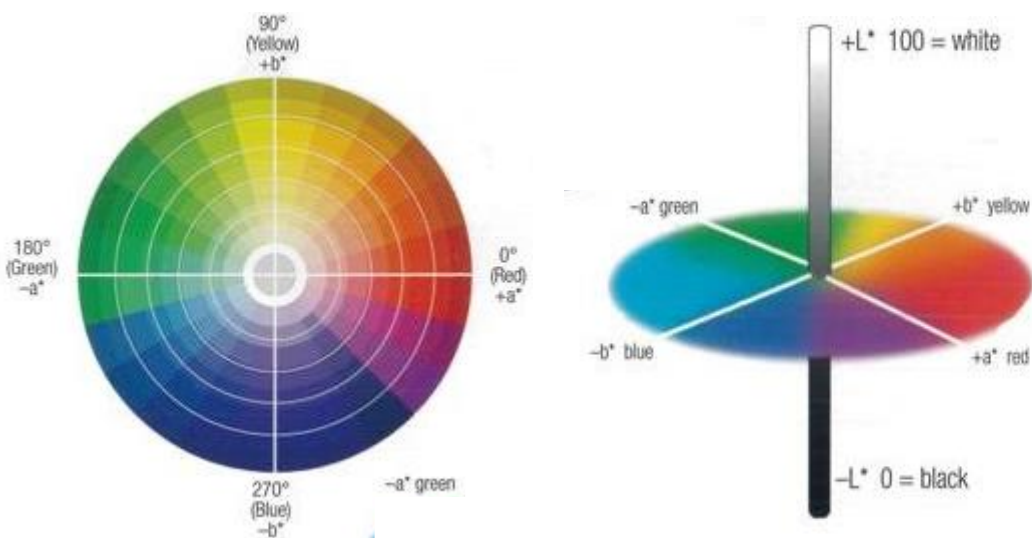
Pro vzorky reakční směsi 1 zůstávají hodnoty d_{10} stále poměrně konstantní. Hodnoty mediánu d_{50} se pohybují ve velmi dobrém rozsahu 1,04–1,61 μm . Lze zde opět pozorovat již zmíněný nárůst hodnot pro vzorky s vyšším rozsahem substituce, jmenovitě $x = 0,10$ a $0,15$. Výrazněji lze tento vliv pozorovat na horním percentilu d_{90} , který pro tyto vzorky dosahuje hodnot 9,19 μm a 11,88 μm . U reakční směsi 2 nastává podobný trend, kdy hodnoty d_{10} a d_{50} nejsou příliš odlišné od předchozích teplot výpalů a vliv kalcinační teploty 1200 °C lze hlavně sledovat na hodnotách d_{90} . Nastává zde však jeden rozdíl pro vzorky reakční směsi 2. Vzorky $x = 0,10$ a $0,15$, které tradičně vykazovaly percentily velikosti částic ve vzrůstajícím trendu, tedy s rozsahem substituce vzrůstaly také hodnoty velikostí částic, zde vykazují trend opačný. Substituce $x = 0,10$ vykazuje hodnoty $d_{50} = 1,94 \mu\text{m}$ a $d_{90} = 29,93 \mu\text{m}$, které jsou nejvyšší z celé substitované řady. Vzorky reakční směsi 3 vykazují podobný trend jako vzorky reakční směsi 1. Dolní percentil zůstává poměrně konstantní s nepatrnými odchylkami, medián d_{50} mírně vzrůstá hlavně pro více substituované vzorky. Horní percentil d_{90} také vzrůstá a opět vyšší teplota výpalu se projevuje zejména na vzorcích $\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$.

Při vyhodnocování těchto hodnot je důležité zmínit, že vzorky byly po kalcinaci rozetřeny pouze ručně v třecí misce a nebyly podrobeny mletí na mlýnech. Mechanické mletí má za následek nižší velikost částic a vyšší míru uniformity distribuce velikosti částic, nicméně je zapotřebí dodat systému energii, která výrazně narůstá s potřebným objemem mletí. V případě, kdy by bylo možné zredukovat, nebo eliminovat mletí z výrobního procesu, došlo by ke snížení spotřeby energie, a tím také nákladů. Všechny tři reakční směsi vykazovaly přijatelné hodnoty dolního percentilu d_{10} a mediánu d_{50} , a to ve všech třech použitých teplotách kalcinace. S rostoucí teplotou a rozsahem substituce bylo až na výjimky možné sledovat nárůst velikosti částic, který byl nejvýraznější v hodnotách horního percentilu d_{90} . Nejlepších výsledků a nejvyšší uniformity bylo dosaženo ve všech teplotách výpalu 1000 °C, 1100 °C a 1200 °C u vzorků reakční směsi 1 a tyto vzorky se jeví jako optimální z hlediska velikosti částic a další úprava mletím by nemusela být zapotřebí. Reakční směs 3 vykazovala přijatelné hodnoty pro teploty výpalu 1000 °C a 1100 °C, nicméně při vypálení na 1200 °C docházelo k vyšší míře spékání a snížení uniformity. Reakční směs 2 byla směsí nejméně vhodnou, a to již při nejnižší teplotě výpalu – 1000 °C a z hlediska velikosti částic by bylo zapotřebí vzorky této reakční směsi mechanicky upravit nejvíce.

3.1.3 Barevnost vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ v nátěru

Syntetizované pigmenty $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ byly vyhodnocovány z hlediska barevnosti v nátěru, a to v plném tónu a tónu ředěném v poměru 1:1. V plném nátěru vykazovaly pigmenty

světle až tmavě šedou barvu a s rostoucí teplotou kalcinace přecházely na barvy hnědé až tmavě hnědé. Ředěním bílým pigmentem TiO_2 bylo dosaženo světlejších tónů již zmíněných barevných odstínů. Pro ilustraci barevných tónů syntetizovaných práškových vzorků je přiložen vzorník v příloze 6.1. Barevnost byla měřena v barevném prostoru CIE $L^*a^*b^*$, jehož vyobrazení lze vidět na Obrázku 13.



Obrázek 13 - Barevný prostor CIE $L^*a^*b^*$ ve 2D a 3D zobrazení¹¹⁸

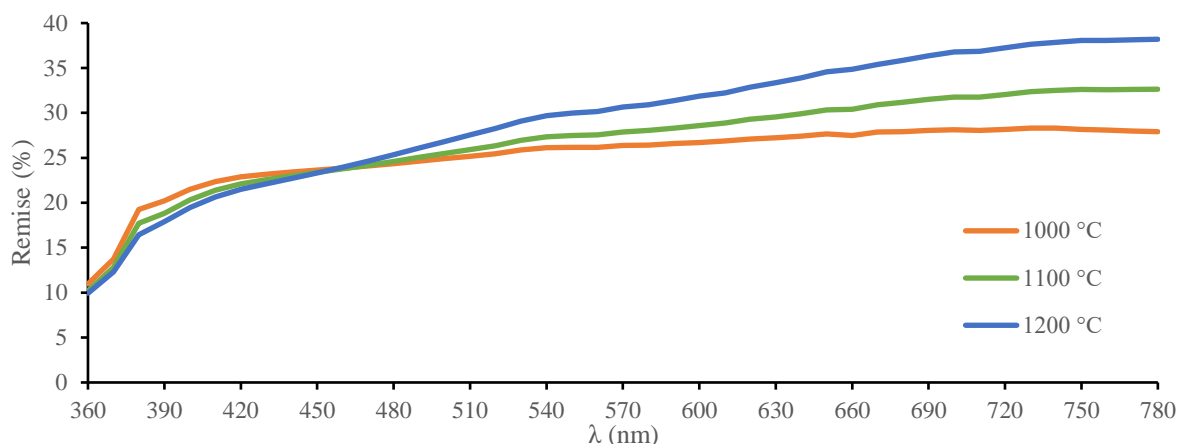
Jako první byly vyhodnoceny vrstvy reakční směsi 1 nanesené v plných tónech (dále *PT*), které byly šedivé až tmavě šedivé v rozsahu substituce $x = 0,03\text{--}0,15$. Vypočtené průměry jednotlivých hodnot ze tří měření jsou uvedeny v Tabulce 8.

Tabulka 8 – Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti reakční směsi I(FeOOH) v nátěru plných tónů (PT) vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

<i>RS 1 (FeOOH) Plný tón</i>	x	L^*	a^*	b^*	S	h
1000 °C	0,03	57,85	0,36	3,85	3,86	84,66°
	0,05	47,82	0,43	2,88	2,91	81,51°
	0,10	38,34	0,56	1,18	1,30	64,61°
	0,15	33,31	0,40	3,00	3,02	82,41°
1100 °C	0,03	59,00	0,83	6,31	6,36	82,53°
	0,05	48,17	0,82	5,96	6,01	82,13°
	0,10	33,38	1,24	3,92	4,11	72,50°
	0,15	30,71	0,88	4,02	4,12	77,62°
1200 °C	0,03	61,33	1,26	9,88	9,96	82,73°
	0,05	48,62	1,26	9,01	9,10	82,02°
	0,10	33,70	1,53	4,91	5,14	72,73°
	0,15	30,26	1,04	4,22	4,35	76,11°

Z naměřených dat lze pozorovat, že u vzorků v rozsahu substituce $x = 0,03$ a $0,05$ dochází ke zvyšování složky jasu L^* s rostoucí teplotou výpalu, zatímco vzorky $x = 0,10$ a $0,15$ zaznamenávají nejvýraznější změnu této hodnoty pouze při přechodu teploty výpalu z 1000 °C na 1100 °C a poté zůstávají relativně konstantní. Pro barevnou složku a^* lze u všech vzorků pozorovat kladnou hodnotu, což značí mírný posun do oblasti červené barevné složky. Tyto hodnoty a^* jsou v rámci dané teploty výpalu téměř neměnné. U vzorků vypálených na 1000 °C se pohybují v rozmezí $0,36$ – $0,56$ a s narůstající teplotou se také zvyšují až na $1,04$ – $1,53$ pro vzorky kalcinované na 1200 °C . Barevná složka b^* nabývá kladných hodnot pro všechny vzorky a všechny teploty, a je tedy posunuta směrem do oblasti žluté barevné složky. Pro vzorky vypálené na 1000 °C a 1100 °C sleduje hodnota b^* klesající trend s rozsahem substituce až na vzorek $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$, kde dochází k navýšení této hodnoty. Vzorky kalcinované teplotou 1200 °C tento trend nesledují a lze zde vidět klesající závislost žlutého podílu na rozsahu substituce x . Všechny vzorky se vyznačují sytostí téměř kopírující hodnoty barevné složky b^* , což je důsledek téměř nulové hodnoty složky a^* . Nejvyšší sytosti je dosaženo u vzorku $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ kalcinovaných teplotou 1200 °C . Odstín h se ve většině případů pohybuje v rozmezí 80 – 90° , což potvrzuje dominantnost barevné složky b^* v analyzovaném

barevném nátěru. Vliv teploty výpalu na remisní křivky vzorků reakční směsi 1 lze pozorovat na Obrázku 14.



Obrázek 14 - Vliv teploty výpalu na remisní křivky vzorků typu $SrTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ reakční směsi 1 ($FeOOH$), plný tón

Kromě plných tónů byly také připraveny ředěné tóny (dále $\check{R}T$) v poměru 1:1, které byly světle šedé až šedé v rozsahu substituce $x = 0,03-0,15$. Tabulka 9 uvádí naměřené a vypočtené hodnoty těchto tónů pro reakční směs 1.

Tabulka 9 - Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti reakční směsi 1 ($FeOOH$) v nátěru ředěných tónů ($\check{R}T$ 1:1) vzorků $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$

<i>RS 1</i> (<i>FeOOH</i>) <i>ŘT 1:1</i>	x	L^*	a^*	b^*	S	h
<i>1000 °C</i>	0,03	70,37	-0,13	1,97	1,97	93,69°
	0,05	63,21	-0,05	0,81	0,81	93,78°
	0,10	54,59	-0,06	-1,35	1,35	267,45°
	0,15	49,87	-0,34	-1,13	1,18	253,25°
<i>1100 °C</i>	0,03	73,31	0,51	4,67	4,69	83,80°
	0,05	61,97	0,28	3,38	3,39	85,32°
	0,10	50,95	0,46	0,34	0,57	36,67°
	0,15	48,85	-0,10	-0,97	0,98	264,13°
<i>1200 °C</i>	0,03	74,82	0,49	6,37	6,37	85,64°
	0,05	64,11	0,47	5,49	5,82	85,17°
	0,10	49,96	0,60	1,15	2,63	78,09°
	0,15	51,85	-0,17	-1,48	0,62	263,46°

Oproti plným tónům lze pro všechny vzorky vidět narůst složky jasu L^* , což odpovídá zesvětlení nátěrů přidáním pigmentu TiO_2 . V rámci dané kalcinační teploty lze pro složku jasu

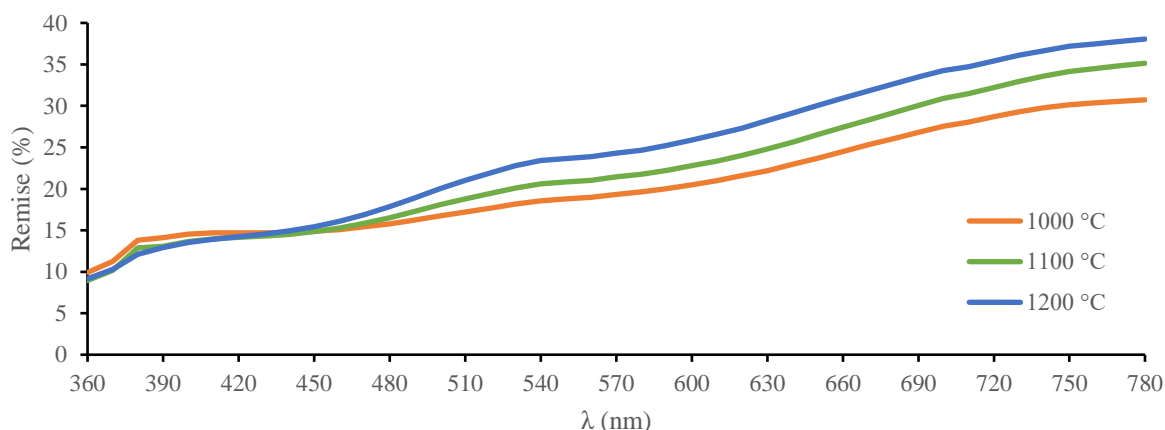
L^* pozorovat jednoznačný klesající trend v závislosti na rozsahu substituce vyjma vzorku $\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ vypáleného na teplotu 1200 °C, který tento trend porušuje. Růst teploty výpalu u vzorku s rozsahem substituce $x = 0,03$ působí zvýšení složky jasu z 70,37 při 1000 °C na 74,81 při 1200 °C. U ostatních vzorků s rozsahu substitucí $x = 0,05$ – $0,15$ dochází nejprve k poklesu složky jasu L^* při změně teploty výpalu z 1000 °C na 1100 °C a následně nárůstu při změně na 1200 °C. Barevné složka a^* byla v řaděm tónu snížena, a ještě více se přiblížila nule. V případě vzorků RS 1 vypálených na 1000 °C jsou tyto hodnoty dokonce mírně záporné, což znamená nepatrný posun do oblasti zelené barevné složky. Taktéž barevná složka b^* poklesla vlivem přídavku TiO_2 a vzorky $x = 0,10$ a $0,15$ vypálené na teplotu 1000 °C se pohybují v záporné oblasti, tedy oblasti modré složky. Hodnoty sytosti a odstínu opět potvrzují převažující dominantnost barevné složky b^* na barevném složení. Nejvyšší sytosti řaděných tónů 1:1 bylo taktéž dosaženo u vzorků $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ kalcinovaných 1200 °C.

Další z analyzovaných vzorků byly připraveny z reakční směsi 2, tedy za pomoci FeSO_4 jako zdroje Fe iontů. Z hlediska barvy bylo dosaženo světle hnědého až tmavě hnědého barevného odstínu v rozsahu substituce $x = 0,03$ – $0,15$. Tabulka 10 uvádí vliv teploty na naměřené a vypočtené hodnoty pro nátěry v plných tónech.

Tabulka 10 - Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti reakční směsi 2 (FeSO_4) v nátěru plných tónů (PT) vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

RS 2 (FeSO_4) Plný tón	x	L^*	a^*	b^*	S	h
1000 °C	0,03	50,53	2,73	8,01	8,46	71,18°
	0,05	46,41	2,06	6,95	7,25	73,49°
	0,10	36,93	1,49	6,43	6,60	76,95°
	0,15	31,97	1,38	4,68	4,88	73,57°
1100 °C	0,03	52,55	2,26	11,58	11,80	78,98°
	0,05	45,10	2,12	9,20	9,44	77,03°
	0,10	36,30	1,98	8,05	8,29	76,19°
	0,15	31,11	1,85	4,63	4,99	68,20°
1200 °C	0,03	55,50	1,93	14,76	14,89	82,55°
	0,05	48,71	1,77	13,91	14,02	82,75°
	0,10	35,90	2,57	9,33	9,68	74,58°
	0,15	27,22	1,96	4,79	5,18	67,73°

Pro reakční směs 2 sleduje složka jasu L^* v rámci dané kalcinační teploty klesající závislost na rozsahu substituce, což znamená, že vzorky tmavnou. Vzrůstající teplota výpalu zvyšuje hodnotu složky jasu L^* pro vzorek s rozsahem substituce $x = 0,03$. U ostatních vzorků dochází ke snižování této hodnoty se vzrůstající teplotou. Vliv kalcinační teploty na barevnou složku a^* je větší, než tomu bylo v případě reakční směsi 1, nicméně rozdíly jsou stále minimální. Barevná složka a^* klesá jak vlivem vzrůstající míry substituce, tak vlivem vzrůstající teploty výpalu. Hodnoty a^* se u všech vzorků pohybují v kladných oblastech a rozmezí 1,38–2,73, což značí mírné posunutí dále do oblasti červené barevné složky. Druhou souřadnicí je barevná složka b^* , která dosahuje již vyšších hodnot. Trend závislosti je obdobný trendu pro složku a^* , tedy hodnoty složky b^* klesají se zvyšujícím se rozsahem substituce a vzrůstající teplotou. Vypočtené sytosti dosahují hodnot opět podobných hodnotám barevné složky b^* , nicméně tato složka již nedominuje tak silně, jak lze vidět na hodnotách odstínu h . Většina vzorků vykazuje úhel menší než 80° . Nejvyšší sytosti o hodnotě 14,89 bylo dosaženo u vzorku $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ připraveného kalcinací na teplotu 1200°C . Vliv teploty kalcinace na remisi nátěrů vzorků v plných tónech lze vidět na Obrázku 15.



Obrázek 15 - Vliv teploty výpalu na remisi vzorků typu $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ reakční směsi 2 (FeSO_4), plný tón

Zároveň s plnými tóny byly připraveny také tóny ředěné 1:1, které vykazovaly světle hnědošedou až světle hnědou barvu v rozsahu substituce $x = 0,03$ – $0,15$. Výsledné hodnoty měření barevnosti lze vidět v Tabulce 11.

Tabulka 11 - Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti reakční směsi 2 (FeSO_4) v nátěru řaděných tónů (ŘT 1:1) vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

RS 2 (FeSO_4) ŘT 1:1	x	L^*	a^*	b^*	S	h
1000 °C	0,03	67,29	1,80	5,94	6,21	73,17°
	0,05	64,29	1,41	5,20	5,39	74,84°
	0,10	53,72	0,71	3,50	3,57	78,48°
	0,15	53,15	0,48	1,09	1,20	66,15°
1100 °C	0,03	69,39	1,19	8,37	8,45	81,93°
	0,05	64,44	0,90	6,07	6,14	81,54°
	0,10	55,25	0,84	4,21	4,29	78,71°
	0,15	53,01	0,63	0,91	0,91	55,40°
1200 °C	0,03	69,37	0,79	10,52	10,55	85,69°
	0,05	65,03	0,59	9,29	9,31	86,39°
	0,10	59,13	0,80	3,87	3,95	78,26°
	0,15	50,97	0,45	-1,60	1,67	105,79°

V porovnání k nátěrům v plných tónech lze pozorovat nárůst složky jasu L^* u všech vzorků v tónech řaděných, což má za následek výrazněji světlejší barevné tóny. Všechny pigmenty vykazují klesající závislost složky jasu L^* na rozsahu substituce a postupně tak tmavnou. Podobná závislost snižujících se hodnot se vzrůstajícím rozsahem substituce platí také pro barevné složky a^* a b^* u vzorků vypálených na 1000 °C a 1100 °C, nicméně vzorky podrobené kalcinaci 1200 °C porušují tuto závislost. Hodnoty barevné složky a^* jsou velmi blízké nule a dochází zde nejprve k poklesu, nárůstu a opět poklesu se zvyšujícím se rozsahem substituce. Pro barevnou složku b^* je trend již opět klesající a pro vzorek $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ dosahuje dokonce záporných hodnot, a analyzovaný nátěr tedy obsahuje určitou míru modré složky. Nejvyšších sytostí v rámci jednotlivých teplot výpalu je vždy dosaženo pro vzorky s rozsahem substituce $x = 0,03$. Vzorek $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ kalcinovaný teplotou 1200 °C dosahoval největší hodnoty sytosti 10,55. Odstín h ukazuje opět výraznou převahu vlivu barevné složky b^* , vyjma vzorku $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ vypáleného na teplotu 1100 °C, u kterého se obě barevné složky blíží nule a jsou si téměř rovny.

Poslední vzorky, původem z reakční směsi 3 s Fe_3O_4 jakožto zdrojem iontů Fe, byly taktéž aplikovány do pojivového systému, jenž byl převeden do podoby nátěrů. Nátěry byly

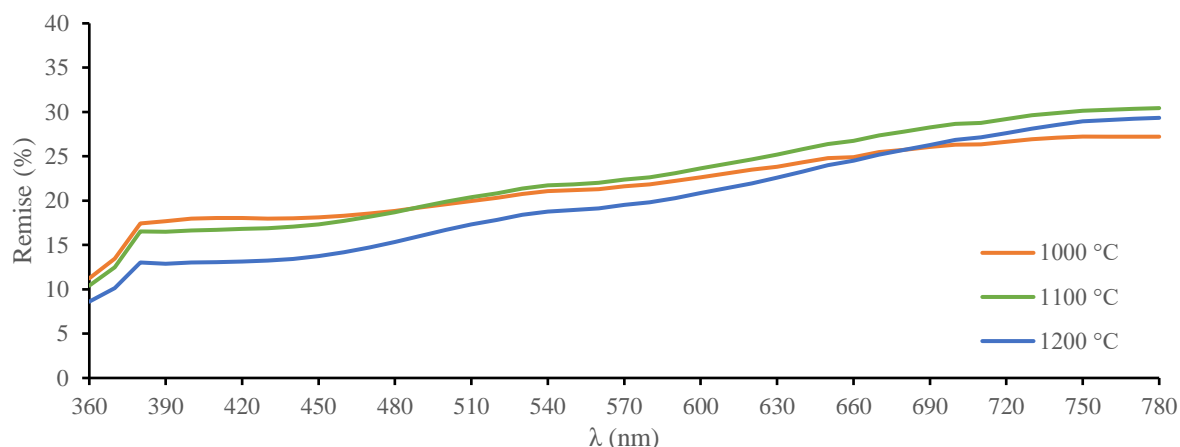
tmavě šedé až hnědo-šedé v rozsahu substituce $x = 0,03-0,15$. Výsledky měření barevnosti popisuje Tabulka 12.

Tabulka 12 - Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti reakční směsi 3 (Fe_3O_4) v nátěru plných tónů (PT) vzorků $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$

<i>RS 3 (Fe_3O_4) Plný tón</i>	x	L^*	a^*	b^*	S	h
1000 °C	0,03	53,23	1,95	5,68	6,01	71,05°
	0,05	48,81	1,22	4,79	4,94	75,71°
	0,10	44,08	-0,17	2,74	2,75	93,55°
	0,15	41,12	1,01	6,94	7,01	81,72°
1100 °C	0,03	54,00	2,08	8,51	8,76	76,24°
	0,05	48,03	1,11	6,97	7,05	80,94°
	0,10	40,64	0,53	6,58	6,60	85,37°
	0,15	39,80	2,11	8,88	9,13	76,66°
1200 °C	0,03	50,60	2,33	10,79	11,04	77,80°
	0,05	46,12	1,73	9,54	9,70	79,73°
	0,10	38,55	1,24	9,14	9,23	82,30°
	0,15	38,00	2,71	10,72	11,05	75,81°

Vzorky této reakční směsi vykazují v oboru hodnot jasu L^* podobné závislosti, které byly popsány u ostatních reakčních směsí. Složka jasu L^* opět klesá se vzrůstajícím rozsahem substituce a narůstající teplotou kalcinace. Nejtmavší vzorek představuje pigment $SrTi_{0,85}Fe_{0,15}O_3$ vypálený na teplotu 1200 °C. Barevná složka a^* se pro vzorky RS 3 pohybuje obecně okolo kladných hodnot 1–2 s výjimkou vzorku vypáleného na 1000 °C s rozsahem substituce 0,10, který dosahuje mírně záporné hodnoty -0,17. Hodnoty složky a^* klesají s rozsahem substituce v intervalu $x = 0,03-0,10$. Tomuto poklesu následuje nárůst a^* u vzorků $x = 0,15$. Stejný trend lze pozorovat pro barevnou složku b^* , kde u prvních třech vzorků dochází k postupnému poklesu hodnot b^* a čtvrtý vzorek tento trend porušuje a vykazuje zvýšenou hodnotu b^* . Nejvyšších hodnot barevné složky b^* je dosahováno u vzorků vypálených na teplotu 1200 °C, kde se tyto hodnoty pohybovaly v rozmezí 9,14–10,79. Tato teplota výpalu tak poskytovala vzorky s nejvyšší sytostí. Konkrétně se jednalo o dva vzorky, $SrTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ a

$\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$, jež dosahovaly téměř identických hodnot sytostí 11,04 a 11,05. Průběh remisní křivky vzorků reakční směsi 3 popisuje Obrázek 16.



Obrázek 16 - Vliv teploty výpalu na remisi vzorků typu $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ reakční směsi 3 (Fe_3O_4), plný tón

Dále byly připraveny nátěry v ředěných tónech 1:1 za pomoci bílého pigmentu TiO_2 . Jak lze vidět v Tabulce 13, vlivem ředění dochází k již typickému zvýšení složky jasů L^* a snížení hodnot barevných složek a^* a b^* . Barva nátěrů byla šedá až hnědo šedá v rozsahu substituce $x = 0,03\text{--}0,15$.

Tabulka 13 - Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti reakční směsi 3 (Fe_3O_4) v nátěru ředěných tónů (ŘT 1:1) vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

RS 3 (Fe_3O_4) ŘT 1:1	x	L^*	a^*	b^*	S	h
1000 °C	0,03	67,67	0,63	1,97	2,07	72,21°
	0,05	66,44	0,08	1,25	1,25	86,18°
	0,10	60,44	-1,07	-1,04	1,49	224,19°
	0,15	59,09	-0,14	1,65	1,65	94,74°
1100 °C	0,03	70,41	0,85	4,80	4,88	80,00°
	0,05	66,31	0,08	2,95	2,95	88,38°
	0,10	59,02	-0,54	1,37	1,47	111,44°
	0,15	58,84	1,11	3,24	3,42	71,12°
1200 °C	0,03	67,20	0,76	5,75	5,80	82,47°
	0,05	64,73	0,41	4,37	4,39	84,68°
	0,10	57,55	0,65	3,15	3,21	78,33°
	0,15	56,61	1,06	3,25	3,42	72,01°

V rámci jednotlivých teplot výpalu dochází u složky jasu L^* opět k poklesu se vzrůstajícím rozsahem substituce. Barevná složka a^* je výrazněji posunuta k nulovým hodnotám a v několika případech se pohybuje v hodnotách mírně záporných. U těchto nátěrů není pro barevnou složku a^* zjevný výrazný trend na rozsahu substituce. Naopak u barevné složky b^* , která je posunuta do oboru kladných hodnot, a tedy žluté barevné oblasti, lze sledovat v rámci daných teplot výpalu klesající závislost v intervalu $x = 0,03-0,10$, čemuž následuje nárůst hodnot pro vzorek $x = 0,15$. Se vzrůstající teplotou výpalu také vzrůstají hodnoty barevné složky b^* , které jsou nejvyšší u vzorků vypálených na teplotu 1200 °C. Tyto vzorky také dosahují nejvyšších hodnot sytosti, jež jsou téměř identické s hodnotami barevné složky b^* . Převahu kladné složky b^* také potvrzuje odstín, který se ve většině případů pohybuje v oblasti vyšší než 70°.

Při porovnání vzorků ze všech tří reakčních směsí lze vidět, že nejvyšší barevné sytosti je dosahováno vždy při teplotě výpalu 1200 °C a u vzorků $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$. Tato teplota kalcinace a rozsah substituce jsou z hlediska barevnosti neoptimalnější. Nejsytější vzorek pocházel z reakční směsi 2, tedy za využití výchozí látky FeSO_4 . Naopak nejméně sytý vzorek byl připraven z reakční směsi 1 za použití FeOOH , jakožto zdroje Fe iontů. Pro vzorky $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ vypálené na 1200 °C jsou níže přiloženy vypočtené hodnoty barevných diferencí ΔE_{CIE^*} za využití vzorce (7):

- $\Delta E_{CIE^*}(\text{RS } 2 - \text{RS } 1) = 7,63$
- $\Delta E_{CIE^*}(\text{RS } 3 - \text{RS } 1) = 10,82$

Pro účely výpočtu byl zvolen vzorek z reakční směsi 1 jako standart, ke kterému byly porovnány vzorky z dalších reakčních směsí. V obou případech se jedná o výraznou barevnou diferenci, která je větší než 3, což lze také pozorovat v příloze 6.1 pro teplotu 1200 °C. Vzorky pocházející z reakční směsi 1 byly světlé, hnědo-šedé a postupně přecházely do tmavě hnědé barvy v rozsahu substituce $x = 0,03-0,15$. Vzorky reakční směsi 2 byly světle hnědé a opět přecházely do tmavého odstínu s vyšším rozsahem substituce. Nátěry reakční směsi 3 byly také hnědé, ale oproti předchozím vzorkům byly tmavší již při nižším rozsahu substituce a opět docházelo ke ztmavení nátěrů při vyšším rozsahu substituce. Všechny vzorky byly úspěšně převedeny do podoby nátěrů ředěných tónů 1:1 za vzniku nových barevných odstínů, a jsou tak vhodné pro tento typ aplikace.

3.2 Rozšířená analýza vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ syntetizovaných z FeOOH

V předchozích kapitolách byly charakterizovány vzorky obecného vzorce $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, jež byly syntetizovány ze tří různých reakčních směsí lišících se zejména zdrojem dopovaných iontů Fe. Pro další analýzu byly vybrány vzorky připravené z reakční směsi 1, tedy vzorky připravené ze sloučeniny FeOOH. Tato reakční směs byla určena jako optimální, protože poskytuje jednofázový produkt, a to ve všech teplotách výpalu a vykazuje požadovanou velikost částic. Reakční směs 2 dosahovala slibných hodnot barevné sytosti, nicméně z hlediska fázového složení obsahovala kromě perovskitové fáze také fázi SrSO_4 , která může urychlovat proces koroze a zhoršovat další pigmentově-aplikační vlastnosti. Toto lze ilustrovat na významně zhoršené distribuci velikosti částic oproti vzorkům z ostatních reakčních směsí. Reakční směs 3 také vykazovala dobrou míru barevné sytosti, nicméně se opět jednalo o vícefázový systém, který je méně odolný vysokým teplotám, což lze pozorovat na vyšší míře spékání těchto vzorků vypálených na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a s tím spojenou zhoršenou distribuci velikosti částic.

3.2.1 Odrazivost vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ v oblasti NIR

V kapitole 1.2.2 byla diskutována potenciální aplikace pigmentů na bázi SrTiO_3 do tzv. cool materiálů. Podstatnou vlastností pro cool pigmenty je odrazivost vůči solárnímu záření, a to zejména v blízké infračervené oblasti (NIR). Vzorky reakční směsi 1, tedy s výchozí látkou FeOOH, o obecném vzorci $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ s rozsahem substituce $x = 0,03\text{--}0,15$ a teplotě výpalu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ byly podrobeny měření NIR odrazivosti na Spektrofotometru UV-3600 Plus. Výsledné hodnoty odrazivosti R byly přepočteny na solární odrazivost R^* dle standardu ASTM G173-03. Vzorec (8) popisuje použitý vztah:

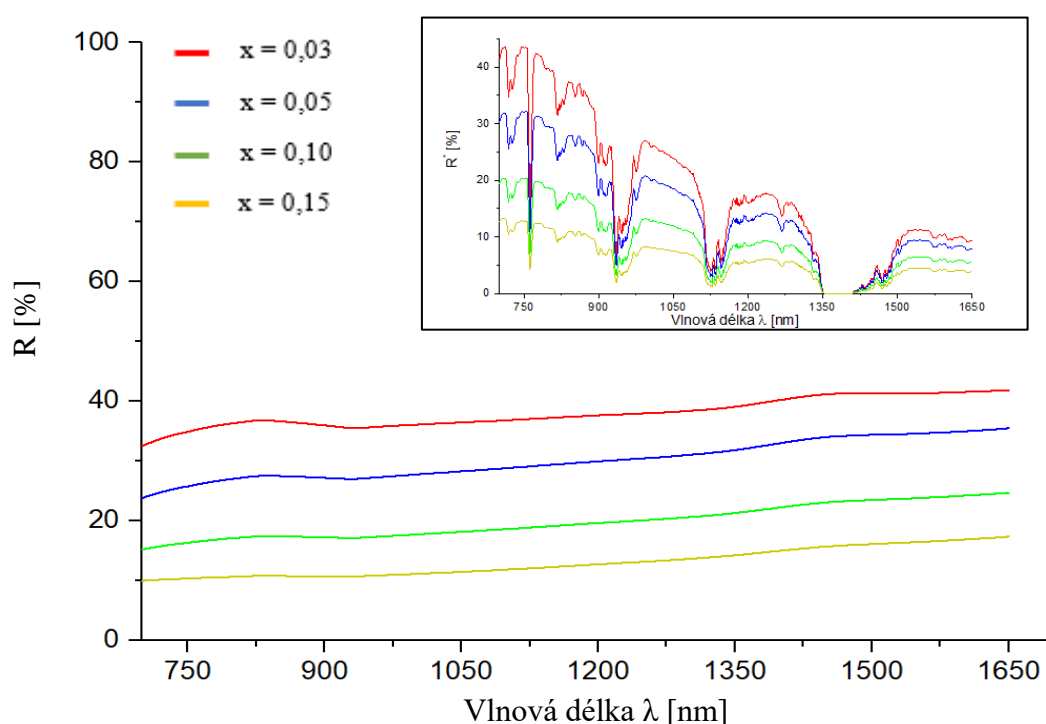
$$R^* = \frac{\int_{700}^{1650} r(\lambda) \cdot i(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{700}^{1650} i(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (8)$$

Kde $r(\lambda)$ je experimentálně stanovená odrazivost a $i(\lambda)$ představuje standardní spektrální součinitel slunečního záření [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$]. Výsledná solární odrazivost R^* je v procentech. Vypočtené hodnoty průměrné odrazivosti a solární odrazivosti jsou přiloženy v Tabulce 14.

Tabulka 14 - Odrazivost R a solární odrazivost R^* vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, reakční směs 1 (FeOOH), $1200\text{ }^\circ\text{C}$

1200 °C	x			
	0,03	0,05	0,1	0,15
R (700–1650 nm) [%]	38,06	30,19	19,89	13,04
R^* (700–1650 nm) [%]	36,76	28,35	18,33	11,74

Jak lze vidět, hodnoty solární odrazivosti R^* se pohybují v rozmezí 36,76–11,74 %. Solární odrazivost vykazuje klesající závislost na rozsahu substituce iontů železa. Při porovnání k excelentnímu odrazivému pigmentu TiO_2 , jehož solární odrazivost R^* se pohybuje v rozmezí 94–97 %¹¹⁹, lze vidět, že hodnoty pro syntetizované vzorky jsou velmi nízké. Z analyzovaných vzorků vykazují pouze dva hodnotu R^* vyšší 20 %, konkrétně se jedná o vzorky $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$. Tyto vzorky by bylo možné použít jako tzv. cool pigmenty. Nejvhodnějším pigmentem z pohledu solární odrazivosti je vzorek $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, který dosahuje hodnot R^* až 36,76 %. Závislosti odrazivosti R a solární odrazivosti R^* pro všechny čtyři měřené vzorky jsou přiloženy v Obrázku 17.



Obrázek 17 - Spektra odrazivosti R a solární odrazivosti R^* vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, reakční směs I (FeOOH), 1200 °C

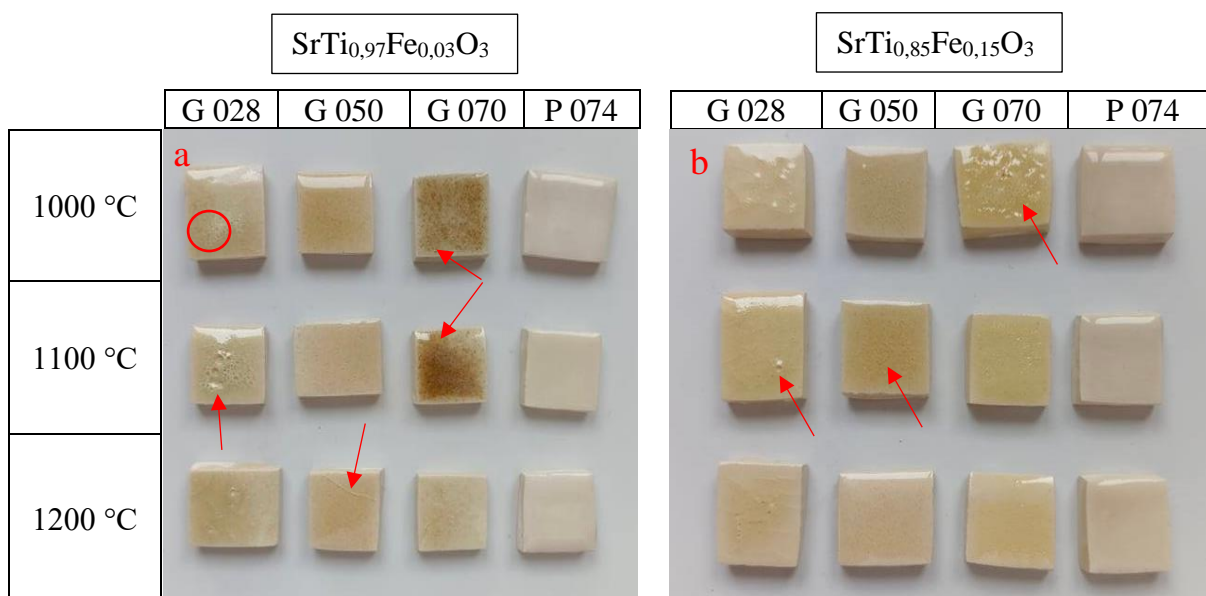
3.2.2 Aplikace vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ do keramických glazur

Pigmenty $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ byly aplikovány do glazurového prostředí, jenž bylo nanášeno na keramický stěp. Aby bylo možné pigmenty nazvat keramickými, je zapotřebí jejich odolnost vůči zvýšeným teplotám nad 1000 °C a tvorba rovnoměrného zabarvení glazurového materiálu. Pro účely této práce byly vybrány čtyři typy glazur, jejichž složení uvádí Tabulka 15.

Tabulka 15 – Keramické glazury použité v experimentu a jejich chemické složení

Glazura	Teplota výpalu	Složení glazur [hm.%]							
		SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	PbO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O
G 028 91	920 °C	26	14	5	-	51	-	3	1
G 050 91	1000 °C	35	11	11	6	34	-	1	2
G 070 91	1000 °C	33	3	8	1	53	-	1	1
P 074 91	1050 °C	62	12	11	8	-	1	6	-

Po vypálení daných směsí na příslušné teploty výpalu byly keramické střepečky s aplikovanými glazurami vyndány a analyzovány. Výsledky výpalu je možné vidět na Obrázku 18.



Obrázek 18 - Glazury s obsahem 5 hm.% SrTi_{0,97}Fe_{0,03}O₃/SrTi_{0,85}Fe_{0,15}O₃, reakční směs 1 (FeOOH), teplota výpalu pigmentů 1200 °C

Teploty kalcinace vzorků pigmentů jsou uvedeny v daných řádcích a sloupce jsou přiřazeny jednotlivým typům glazur, jejichž označení bylo zkráceno na první 4 znaky. V první části Obrázku 18a lze vidět glazury obsahující vzorky SrTi_{0,97}Fe_{0,03}O₃ na keramických střepečkách. Žádná z testovaných směsí glazury a pigmentu neposkytla vhodné výsledky. Některé z problémových bodů jsou zvýrazněny červenými šipkami. Vzorky s glazurou G 028 v prvním sloupci Obrázku 18a vykazují přítomnost bublinek na povrchu a není tak dosaženo hladké vrstvy. Kromě toho nezabarvuje pigment glazuru rovnoměrně a zbarvení je koncentrováno v určitých oblastech. Tato vada se objevuje také u vzorků aplikovaných do glazury G 050, které mají navíc mírně popraskaný povrch, viz. šipka. Třetí sloupec obsahující směs perovskitových pigmentů a glazury G 070 ilustruje velmi nerovnoměrné zbarvení glazury pigmentem. Směs

$\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ a glazury P 074 je nejslibnější, jak lze vidět na obrázku, nicméně také zde jsou přítomny na fotce obtížně pozorovatelné drobné bublinky. Kromě toho zde lze pozorovat nevýrazné zbarvení glazury pigmentem.

Vzorky $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ jsou zdokumentovány na Obrázku 18b. Některé z vad jsou opět zvýrazněny šipkami, a také zde neposkytovaly žádné ze směsí vhodné výsledky. Směsí s glazurou G 028 vytváří drobné praskliny na povrchu s drobnými bublinkami. Ke stejnému jevu dochází v glazuře G 050, kde lze navíc také pozorovat nerovnoměrné zbarvení vrstvy pigmentem. Glazura G 070 vytváří velké množství drobných bublinek na povrchu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití glazury P 074, kde byly nicméně také přítomny velmi jemné bublinky zjevné při bližším zkoumání a pigment opět téměř nezabarvil glazurové prostředí.

Pro testované vzorky $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ nebyla nalezena vhodná kombinace s glazurou, která by poskytovala produkt bez vad. Nejslibnější glazurou pro aplikaci těchto perovskitových pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ je bezolovnatá glazura P 074 91.

3.2.3 Měření hustoty $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ plynovou pykometrií

Hustota slouží jako parametr, který je často využíván pro kontrolu čistoty chemikálií. Také je to významný indikátor aplikovatelnosti pigmentů do zvoleného prostředí. Stabilita suspenze pigmentů v nátěrových hmotách závisí na rozdílu jednotlivých hustot. Hustota pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ připravených výpalem na teplotu 1200 °C byla stanovena pomocí heliového autopykometru. Výsledné hodnoty hustoty jsou uvedeny v Tabulce 16 společně s tabelovanou hodnotou hustoty nesubstitovaného SrTiO_3 .

Tabulka 16 - Hustota vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, reakční směs 1 (FeOOH), 1200 °C a nesubstitovaného SrTiO_3

1200 °C	x				SrTiO_3
	0,03	0,05	0,1	0,15	
Hustota [g/cm ³]	5,09	4,92	4,94	4,96	5,12

Při porovnání výsledků měření k hustotě nesubstituovaného SrTiO_3 lze vidět určité odchylky, které nejsou velmi výrazné. Z výsledných hodnot nelze vyvodit žádný závěr týkající se vlivu rozsahu substituce na hustotu vzorků, neboť výrobce přístroje deklaruje přesnost měření $\pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ při množství analyzovaného vzorku 5 g.

Hodnoty hustot analyzovaných vzorků se pohybují v rozmezí očekávaném pro anorganické pigmenty, jmenovitě¹²⁰ 1,8–10,2 g/cm³.

3.2.4 Měření pH a vodivosti vodných výluhů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Koroze kovových povrchů představuje problém pro stálost požadovaných vlastností, jako je mechanická odolnost a estetičnost. Z tohoto důvodu jsou obvykle povrchy kovů vystavených atmosférickému působení natírány ochrannými vrstvami, často obsahujícími pigmenty pro dosažení žádoucího vzhledu a lepších antikorozních vlastností. Kromě základního bariérového efektu existuje rozsáhlé množství dalších potenciálních způsobů, jakými mohou pigmenty předejít korozním dějům. Jedním z nich je posunutí pH systému do imunní oblasti 11–12, kde již ke korozi nedochází. Jako další možnost lze zmínit katodickou, resp. anodickou pasivaci, kterých je docíleno uvolňováním pigmentu do korozního prostředí. Pro stanovení potenciálních antikorozních vlastností syntetizovaných pigmentů bylo měřeno pH a vodivost vodných výluhů, a to konkrétně u vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ vypálených na 1200 °C. Pro porovnání výsledných hodnot byl také analyzován slepý vzorek a komerčně dostupné antikorozní pigmenty, konkrétně $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, ZnFe_2O_4 , CaFe_2O_4 a směs $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Pro ilustraci jsou vyobrazeny lahvičky s připravenými výluhy na Obrázku 19.



Obrázek 19 - Lahvičky s připravenými vodnými výluhy pro měření pH a vodivosti

Na Obrázku 19a jsou vyobrazeny zleva: slepý vzorek, $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$. Obrázek 19b obsahuje zleva: CaFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ a směs $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Výsledky měření pH jsou přiloženy v Tabulce 17.

Tabulka 17 - Měření pH slepého vzorku, vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a zvolených antikoročních pigmentů

x	pH 1. den	pH 7. den	pH 14. den	pH 21. den	pH 28. den
0,03	11,82	12,13	12,02	12,14	12,00
0,05	11,50	11,82	11,94	12,03	11,91
0,10	11,08	11,29	11,29	11,25	11,21
0,15	11,96	12,29	12,36	12,30	12,17
slepý vzorek	8,51	8,26	6,52	6,35	6,81
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	8,71	8,07	8,16	8,13	7,65
ZnFe_2O_4	9,34	8,71	8,86	8,92	8,77
CaFe_2O_4	9,10	8,85	8,77	8,92	8,48
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	7,85	7,63	7,73	7,81	7,55

Pigmenty připravené v této diplomové práci vykazují hodnoty $\text{pH} > 11$, a to hned první den po přípravě výluhů. Toto bylo s určitostí způsobeno přítomností daných pigmentů, vzhledem k tomu, že slepý vzorek obsahující pouze redestilovanou vodu dosahoval pH 8,51. Nejnižší pH vykazoval vzorek $\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$, zatímco vzorek $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ vykazoval pH nejvyšší, konkrétně 11,08 a 11,96. Tyto hodnoty výrazně přesahovaly všechny analyzované komerčně dostupné pigmenty, jejichž pH se pohybovalo v rozmezí 7,85–9,34. Hodnoty pH všech syntetizovaných pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ se po druhém měření, tedy po 7 dnech, zvýšily. Pigmenty si ponechaly svou posloupnost, tedy vzorek $x = 0,10$ s nejnižší hodnotou pH a vzorek $x = 0,15$ s nejvyšší hodnotou pH . Jednotlivé pigmenty dosahovaly maximálních hodnot pH po 14–21 dnech od počátku měření. Celkově nejvyšších hodnot pH , konkrétně 12,36, bylo dosaženo u vzorku $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ po 14. dnech měření. Hodnoty pH měřené po 28 dnech značily pokles u všech syntetizovaných pigmentů. Vzorek $x = 0,10$ vykazoval velmi stabilní hodnoty pH po celou dobu měření. Pro slepý vzorek lze s výjimkou posledního měření pozorovat klesající průběh pH . Antikoroční pigment $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ vykazoval taktéž klesající průběh pH s nejnižší hodnotou pH 7,65 při měření po 28 dnech. Podobnou situaci lze pozorovat také u výluhů ostatních antikoročních pigmentů, jejichž pH se pohybovalo v rozmezí 7,55–8,77 po 28 dnech od počátku měření.

Kromě pH byla analyzována také vodivost, která ilustruje uvolňování iontů obsažených v pigmentu do vodného prostředí. Výsledky měření vodivosti jsou uvedeny v Tabulce 18.

Tabulka 18 - Měření vodivosti slepého vzorku, vzorků $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ a zvolených antikoročních pigmentů

x	σ 1. den [$\mu S/cm$]	σ 7. den [$\mu S/cm$]	σ 14. den [$\mu S/cm$]	σ 21. den [$\mu S/cm$]	σ 28. den [$\mu S/cm$]
0,03	1637,0	2941,0	3135,0	3362,0	3741,0
0,05	716,1	1516,0	2425,0	2495,0	2635,0
0,10	563,0	638,2	666,8	687,2	682,0
0,15	2977,0	4057,0	5913,0	6079,0	6286,0
slepý vzorek	25,9	63,9	155,4	191,6	197,9
$Zn_3(PO_4)_2$	39,2	58,4	74,8	84,4	87,5
$ZnFe_2O_4$	72,6	92,7	104,2	103,9	109,3
$CaFe_2O_4$	115,6	106,2	140,8	171,3	207,4
$Fe_2O_3 + Zn_3(PO_4)_2$	141,9	148,3	159,0	152,1	164,6

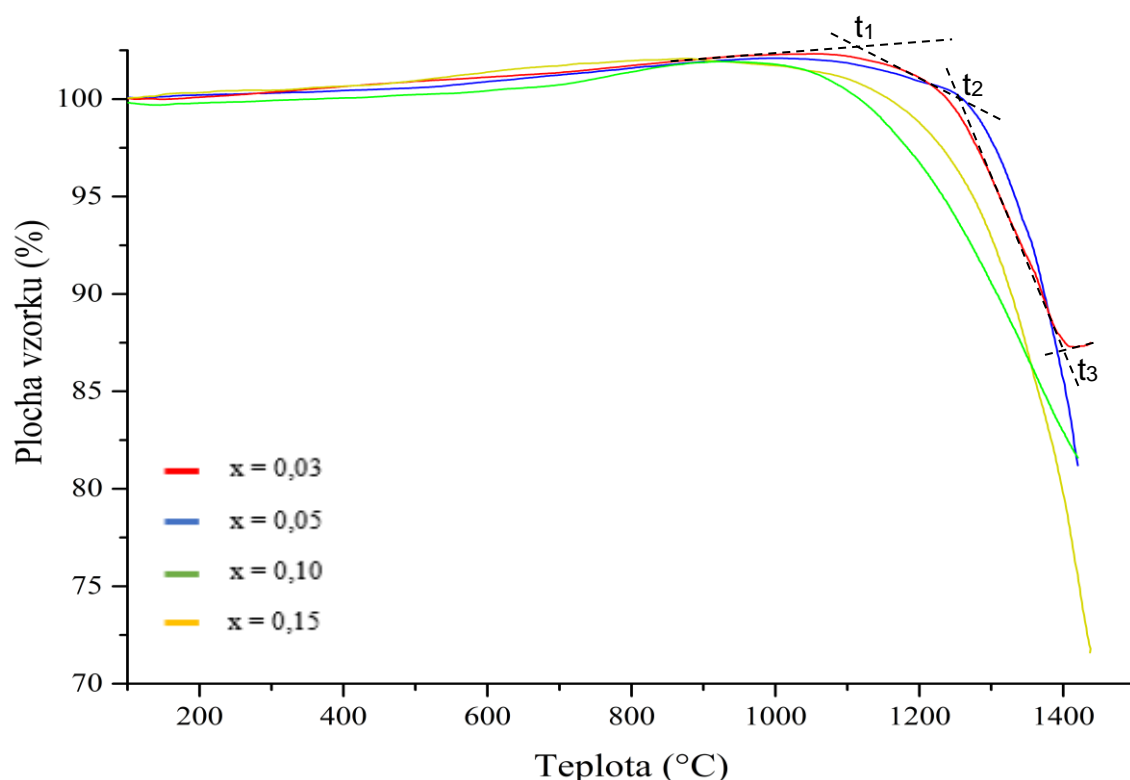
Již na první pohled lze vidět, že syntetizované vzorky dosahují výrazně vyšších hodnot vodivosti, než je tomu u analyzovaných antikoročních pigmentů, což naznačuje rozsáhlé uvolňování iontů z pigmentu do vodného prostředí. První výsledky měření ukazují, že vzorek s rozsahem substituce $x = 0,15$ dosahuje nejvyšších hodnot vodivosti, konkrétně $2977 \mu S/cm$. Vzorek $x = 0,10$ vykazuje nejnižší hodnoty vodivosti, $563,0 \mu S/cm$. Slepý vzorek dosahoval první den vodivosti $25,9 \mu S/cm$. V průběhu měření docházelo k růstu vodivosti u všech vzorků i komerčních standardů. Tento narůst se opět nejvíce projevil u syntetizovaných pigmentů a konkrétně u vzorku $x = 0,15$ došlo ke zvýšení až na hodnoty vodivosti $6286,0 \mu S/cm$ po 28 dnech od počátku měření. Druhou nejvyšší hodnotu vykazoval vzorek $x = 0,03$, konkrétně $3741,0 \mu S/cm$. Následoval vzorek $x = 0,05$ s hodnotami $2635,0 \mu S/cm$. Vzorek $x = 0,10$ vykazoval ze syntetizovaných pigmentů nejnižší a také nejstabilnější hodnoty vodivosti, které se pohybovaly v rozmezí $563,0-682,0 \mu S/cm$. Testované antikoroční pigmenty vykazovaly výrazně nižší hodnoty vodivosti s menšími zvýšeními naznačující pozvolnější působení pigmentu.

Připravené pigmenty $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ dosahují hodnot pH v rozmezí 11–12, což je oblast, ve které nedochází ke korozním dějům, a je tedy možné navrhnout jejich potenciální využití

jakožto antikorozi pigmenty. Zvýšení pH lze přisuzovat rozsáhlému uvolňování iontů Sr^{2+} do vodného prostředí. Vysoké hodnoty vodivosti potvrzují zvýšené uvolňování iontů pigmentu, nicméně tento fakt může také představovat možnou překážku pro antikorozi aplikace. V případě, že se pigment uvolní příliš rychle, dojde k jeho vyčerpání a doba působení nemusí být dostatečně dlouhá. V porovnání k testovaným antikorozi pigmentům, které vykazují hodnoty pH v rozmezí 7–9 a nízkou vodivost s postupným zvyšováním, lze syntetizovaným pigmentům přisoudit odlišné mechanismy antikorozi působení. Z připravených pigmentů se vzorek $\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ jeví jako nejvhodnější, vzhledem k jeho stabilním hodnotám pH vyšším než 11 a mírnějšímu nárůstu vodivosti v průběhu měření, nicméně pro určení vhodnosti těchto perovskitů v oblasti antikorozi pigmentů je třeba rozsáhlejších dlouhodobých testů.

3.2.5 Žárová mikroskopie vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Vzorky $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ vypálené na 1000 °C byly podrobeny žárové mikroskopii. Jejich chování v průběhu druhého výpalu bylo analyzováno za pomoci žárového mikroskopu. Výsledné křivky závislosti úbytku plochy na teplotě jsou uvedeny na Obrázku 20.



Obrázek 20 - Výsledky měření žárové mikroskopie, závislost plochy vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ reakční směsi I (FeOOH) na teplotě

Pomocí křivek závislosti plochy vzorku na teplotě byly vyhodnoceny jednotlivé deformační teploty, viz. přerušované čáry na obrázku pro červenou křivku závislosti vzorku s rozsahem substituce $x = 0,03$. Teplota t_1 je teplota smršťování, tzn. teplota, kdy poprvé dojde k poklesu

sledovaného rozměru. Teplota t_2 představuje teplotu slinování, tedy bod, ve kterém se zaoblují rohy analyzované tablety a teplota t_3 je teplota měknutí, v tomto bodě dochází k zakulacení tablety. Deformační teploty jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tabulce 19.

Tabulka 19 - Deformační teploty vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ reakční směsi 1 (FeOOH), žárová mikroskopie

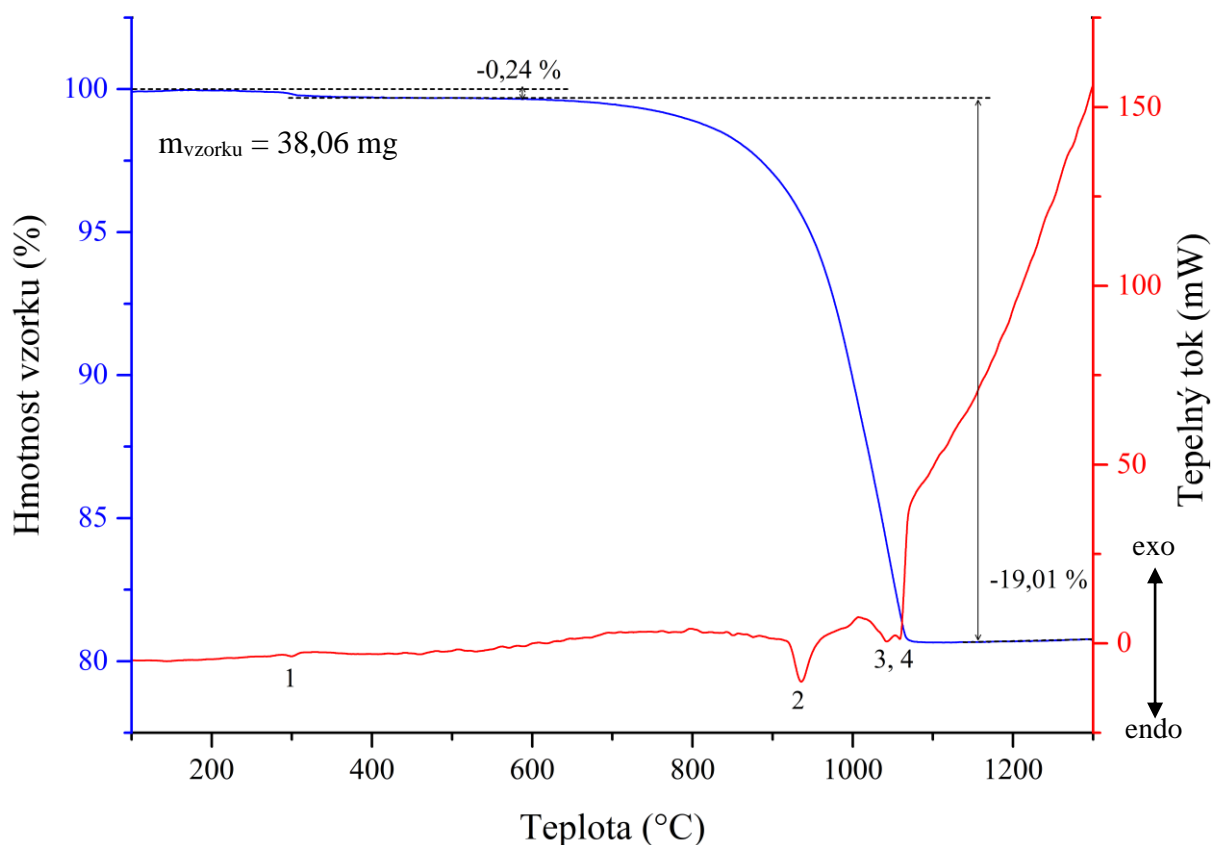
x	t_1 [°C]	t_2 [°C]	t_3 [°C]
0,03	1113	1251	1401
0,05	1065	1274	-
0,10	1014	1209	-
0,15	1010	1213	-

Teplota smršťování (t_1) vykazuje klesající trend se zvyšujícím se rozsahem substituce a nejnižší hodnoty 1010 °C je dosaženo u vzorku $x = 0,15$. Vzorky lze rozdělit do dvou skupin dle teploty slinování (t_2). První skupinou jsou vzorky $x = 0,03$ a $0,05$ s blízkými hodnotami 1251 °C a 1274 °C. Vzorky $x = 0,10$ a $0,15$ mohou představovat skupinu druhou opět s obdobnými teplotami slinutí, a to 1209 °C a 1213 °C. Z testovaných vzorků byla zaznamenána teplota měknutí (t_3) pouze u vzorku $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, a to v bodě 1401 °C. U ostatních vzorků bylo měknutí příliš rychlé a při ukončení analýzy při teplotě 1450 °C došlo u vzorků $x = 0,05$ a $0,10$ ke změně plochy o více než 17 % a u vzorku $x = 0,15$ dokonce o téměř 27 %.

Z vyhodnocených dat lze vidět, že vzorek s rozsahem substituce $x = 0,03$ dosahuje nejlepší termické stability a k jeho deformacím dochází oproti ostatním vzorkům za nejvyšších teplot. Termická stabilita je klíčová vlastnost pro širokou oblast použití vysokoteplotních pigmentů.

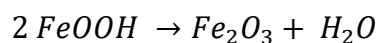
3.2.6 Termogravimetrické a kalorimetrické měření vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Kromě popsaných rozměrových změn vyvolaných teplotním programem je také důležité sledovat hmotností a entalpické změny v závislosti na měnící se teplotě. Výsledky tohoto měření pomáhají pochopit děje probíhající během kalcinace a získané informace mohou pomoci ke specifickému řízení dalších reakcí. Pro tyto účely bylo provedeno kombinované termogravimetrické (dále TG) a kalorimetrické měření (dále DSC) nevypálených reakčních směsí vzorků $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ ze skupiny reakční směsi 1, tedy s obsahem FeOOH . Na Obrázku 21 jsou uvedeny TG/DSC křivky vzorku $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$.



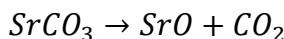
Obrázek 21 - TG/DSC křivky vzorku $SrTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, reakční směs 1 ($FeOOH$)

Modrá TG křivka popisuje hmotnostní úbytky vzorku v průběhu teplotního programu a červená DSC křivka popisuje změny entalpické. Jak lze pozorovat na TG křivce, k prvnímu hmotnostnímu úbytku dochází v intervalu teplot 254–374 °C. Jedná se o velmi drobný úbytek 0,24%, resp. 0,09 mg. S tímto poklesem hmotnosti je spojen nepatrný endotermní pík, který je vyznačen na červeném DSC grafu číslem 1. Vypočtená hodnota dekompozičního tepla je rovna 1,89 J/g. Vzhledem k povaze efektu jej lze přiřadit k rozkladu $FeOOH$ na některou z modifikací sloučeniny Fe_2O_3 za uvolnění molekuly vody¹²¹ dle předpokládané reakce:



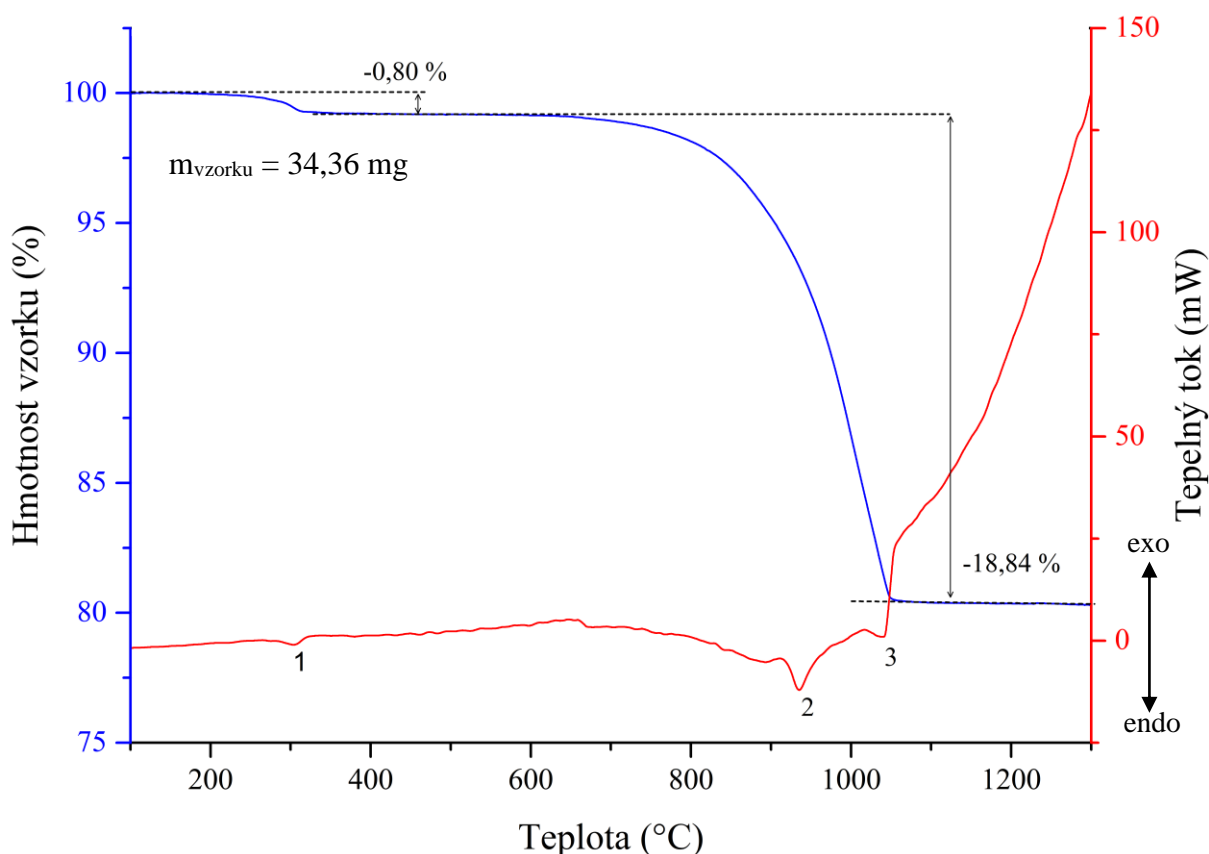
Vypočtený očekávaný hmotnostní úbytek 0,045 mg byl přesně poloviční oproti reálnému hmotnostnímu úbytku 0,09 mg. Rozdíl je možné vysvětlit adsorpcí vzdušné vlhkosti na povrch výchozích látek. Druhý a poslední hmotnostní úbytek o velikosti 19,01 %, resp. 7,24 mg, probíhá v jednom širokém kroku v rozmezí intervalu teplot 684–1187 °C. Na červené DSC křivce lze pozorovat několik endotermních efektů, ke kterým dochází zároveň s hmotnostním úbytkem. Prvním z těchto efektů je endotermní pík označený číslem 2. Počátek tohoto efektu leží okolo teploty 920 °C a končí v oblasti 1005 °C. Vypočtené teplo s efektem spojené se rovná 55,82 J/g. Vzhledem k povaze testované reakční směsi a rozsahu teplot efektu jej lze přiřadit k jevu polymorfni transformace $SrCO_3$ z formy orthorombické na formu trigonální¹²².

Endotermní píky označené čísly 3 a 4 s maximy v bodech 1041 °C a 1058 °C představují dva spojené děje. Společné teplo efektů je rovno 70,93 J/g. Jeden z píků odpovídá vzniku krystalické struktury perovskitu $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ a druhý odpovídá procesu rozkladu SrCO_3 dle následující reakce:



V případě čistého SrCO_3 k tomuto rozkladu dochází až při teplotách okolo 1130 °C¹²², což značí, že ve směsi s FeOOH a TiO_2 dochází v důsledku reakce mezi surovinami k uvolňování CO_2 při nižší teplotě, a tedy ke snížení teploty dekompozice. Teoretický hmotnostní úbytek v podobě CO_2 pro výše zmíněnou reakci představuje 7,35 mg. Tato hodnota odpovídá naměřeným údajům hmotnostního úbytku 7,24 mg.

Dále byla analyzována reakční směs pro vzorek $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$. Výsledné TG/DSC křivky jsou vyobrazeny na Obrázku 22.



Obrázek 22 - TG/DSC křivky vzorku $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$, reakční směs 1 (FeOOH)

Modré křivky opět představují termogravimetrické (TG) měření a červené křivky měření metodou diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Na TG křivce je opět vidět schod náležící rozkladu FeOOH , který je tentokrát poněkud výraznější, konkrétně jde o hmotnostní úbytek 0,80%, resp. 0,27 mg. Toto je v souladu s vyšším obsahem FeOOH v reakční směsi vzorku $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$. Teoreticky stanovené množství hmotnostního úbytku tohoto kroku je rovno

0,20 mg. Rozdíl je opět možné vysvětlit adsorpcí vzdušné vlhkosti na povrch částic výchozích látek. S hmotnostním úbytkem dekompozice FeOOH je spojen endotermní pík 1. Teplo efektu je rovno 0,34 J/g. Druhý hmotnostní úbytek opět nastává v širokém rozmezí teplot, konkrétně 681 °C–1104 °C a je spojen s endotermním píkem 2, který představuje transformaci SrCO₃ s teplem efektu 30,31 J/g a maximem píku při teplotě 935 °C. Následuje pouze jediný endotermní pík označený číslem 3 s maximem píku při teplotě 1041 °C, nicméně z nepravidelného tvaru píku lze stále soudit na dva současné děje, a to rozklad SrCO₃ a vznik krystalové struktury perovskitu. Společné teplo efektů je rovno 33,47 J/g. Hmotnostní úbytek, který je roven 18,84 %, resp. 6,47 mg, je způsoben uvolněním CO₂ z SrCO₃. Teoretické hodnoty hmotnostního úbytku byly 6,61 mg, a lze tedy říci, že experimentálně stanovené hodnoty hmotnostního úbytku odpovídají očekávání.

Z obou obrázků je patrné, že v teplotním rozsahu 1100 až 1300 °C již nebyly zaznamenány žádné efekty na DSC křivce a lze tedy konstatovat, že již ve směsích nedochází k žádným dalším reakcím. Konečnou teplotu výpalu reakčních směsí 1200 °C, lze proto i s ohledem na výsledky této analýzy, považovat za optimální pro syntézu daného typu pigmentů.

3.3 Vzorky Typu Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O₃

Druhý krok experimentální části této diplomové práce představoval substituci iontů Bi³⁺ na pozici iontů Sr²⁺ ve vybraném perovskitu SrTi_{0,97}Fe_{0,03}O₃ s cílem syntetizovat substituovaný perovskit Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O₃, kde *y* představuje rozsah substituce nabývá hodnot 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30; 0,40; 0,60 a 0,80.

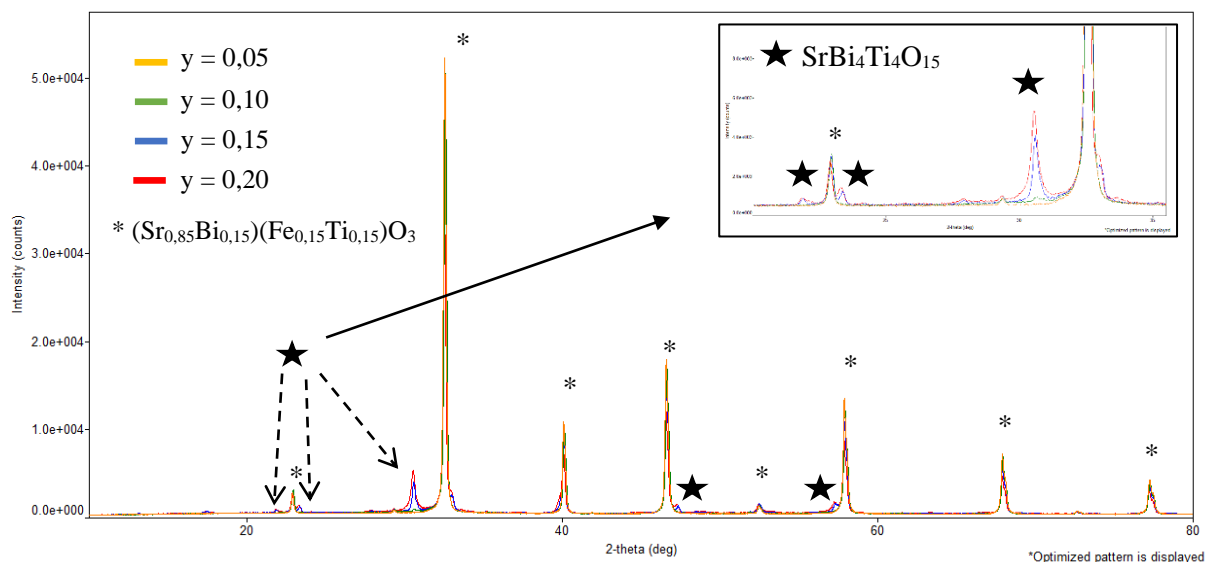
3.3.1 Fázové složení vzorků Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O₃

Vypálené reakční směsi byly analyzovány pomocí metody XRD. Jako první byly vyhodnoceny vzorky vypálené na teplotu 1000 °C. Informace o jejich fázovém složení jsou uvedeny v Tabulce 20.

Tabulka 20 - Detekované fáze pro vzorky $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ vypálené na teplotu 1000 °C

1000 °C	Detekované fáze	
y		
0,05	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	-
0,10	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	-
0,15	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	$SrBi_4Ti_4O_{15}$
0,20	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	$SrBi_4Ti_4O_{15}$
0,30	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	$SrBi_4Ti_4O_{15}$
0,40	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	$SrBi_4Ti_4O_{15}$
0,60	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	$SrBi_4Ti_4O_{15}$
0,80	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	$SrBi_4Ti_4O_{15}$

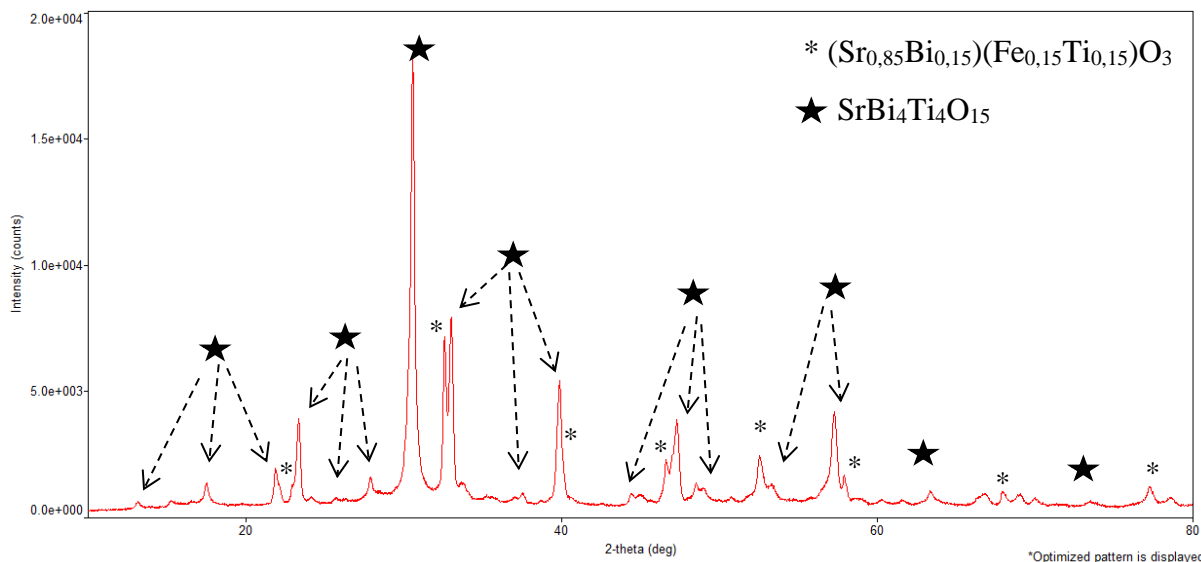
Výsledky měření byly porovnány s databází PDF-2 a v případě detekovaných fází, které lze vidět v tabulce, se jedná pouze o nejbližší shodu s databází. Pro tyto vzorky vypálené na teplotu 1000 °C byla ve všech případech detekována přítomnost perovskitové fáze. V případě vzorků s rozsahem substituce $y = 0,05$ a $y = 0,10$ se jednalo o jednofázový systém, zatímco u ostatních vzorků byla také detekována přítomnost druhé fáze, konkrétně $SrBi_4Ti_4O_{15}$. Na Obrázku 23 lze vidět difraktogramy vzorků $y = 0,05$; $0,10$; $0,15$ a $0,20$.



Obrázek 23 - Překryté difraktogramy vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, $y = 0,05-0,20$, teplota výpalu 1000 °C

Na obrázku lze pozorovat přechod mezi jedno- a dvoufázovým složením, ke kterému dochází při rozsahu substituce iontů Bi^{3+} $y \geq 0,15$. Intenzita píků $SrBi_4Ti_4O_{15}$ roste s rozsahem substituce, zatímco intenzita píků přiřazené perovskitové fáze $(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$ klesá. Perovskitová fáze se stává minoritní pro vzorky $y = 0,40$; $0,60$ a $0,80$, kde $SrBi_4Ti_4O_{15}$

představuje hlavní detekovanou fázi. U vzorků s rozsahem substituce vyšším než $y = 0,20$ dochází k celkovému snižování intenzity píků, a tím zvýšení poměru šumu pozadí k signálu. Toto je nejvýraznější u vzorku s rozsahem substituce $y = 0,60$, viz. Obrázek 24.



Obrázek 24 - Difraktogram vzorku $Sr_{0,40}Bi_{0,60}Ti_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, teplota výpalu 1000 °C

Dále byly analyzovány vzorky $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ kalcinované teplotou 1100 °C . Tabulka 21 popisuje detekované fázové složení těchto vzorků.

Tabulka 21 - Detekované fáze pro vzorky $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ vypálené na teplotu 1100 °C

1100 °C	Detekované fáze		
y			
0,05	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	-	-
0,10	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	-	-
0,15	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	$Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$	-
0,20	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	$Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$	-
0,30	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	$Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$	-
0,40	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	$Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$	-
0,60	$(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$	$Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$	-
0,80	-	$Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$	$Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$

Jak lze vidět v tabulce, byly syntetizovány pouze dva jednofázové vzorky, konkrétně $Sr_{0,95}Bi_{0,05}Ti_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ a $Sr_{0,90}Bi_{0,10}Ti_{0,97}Fe_{0,03}O_3$. U ostatních vzorků bylo detekováno vícefázové složení. Perovskitová fáze $(Sr_{0,85}Bi_{0,15})(Fe_{0,15}Ti_{0,15})O_3$ byla detekována pro téměř všechny vzorky vypálené na 1100 °C s výjimkou vzorku $y = 0,80$, u kterého nebyla zjištěna

přítomnost této fáze. Se zvyšujícím se rozsahem substituce iontů Bi^{3+} postupně klesala intenzita píků perovskitu. Zároveň s tímto poklesem narůstala intenzita píků fáze $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. Obdobně jako v případě vzorků vypálených na teplotu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dochází postupně k celkovému poklesu intenzity píků, a tím ke zvýšení poměru šumu k detekovanému signálu. Tento jev je opět nejvýraznější pro vzorek $y = 0,60$. Fáze $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ se stává hlavní detekovanou fází u vzorků s rozsahem substituce $y = 0,40\text{--}0,80$. Se zvyšujícím se rozsahem substituce roste také komplikovanost difraktogramů. Větší četnost píků může způsobovat částečné, či úplně překrytí, a je tedy možná přítomnost více fází, než je uvedeno v tabulce. Příkladem lze uvést složitý difraktogram vzorku s rozsahem substituce $y = 0,80$, ve kterém bylo přítomno několik píků, jež nebylo možné identifikovat. Je podstatné zmínit, že zde nebyla vyhodnocena přítomnost žádné fáze s obsahem iontů železa, které bylo přítomno v reakční směsi během syntézy.

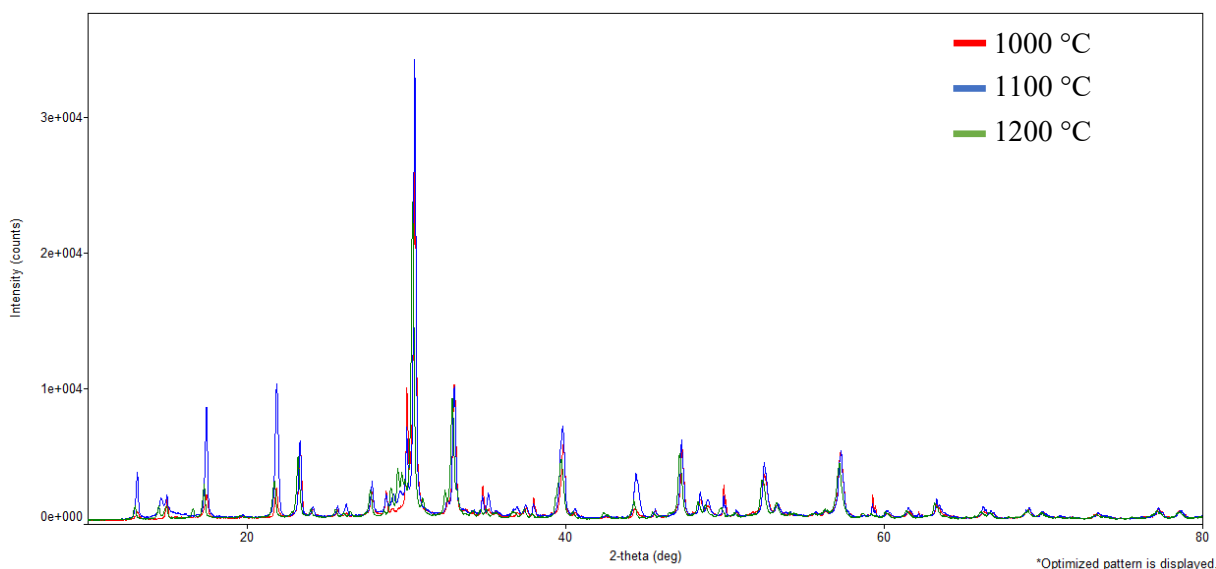
Poslední kalcinační teplotou pro vzorky $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ bylo $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Vyhodnocené fázové složení je uvedeno v Tabulce 22.

Tabulka 22 - Detekované fáze pro vzorky $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ vypálené na teplotu $1200\text{ }^\circ\text{C}$

1200 °C	Detekované fáze		
y			
0,05	$(\text{Sr}_{0,85}\text{Bi}_{0,15})(\text{Fe}_{0,15}\text{Ti}_{0,15})\text{O}_3$	-	-
0,10	$(\text{Sr}_{0,85}\text{Bi}_{0,15})(\text{Fe}_{0,15}\text{Ti}_{0,15})\text{O}_3$	-	-
0,15	$(\text{Sr}_{0,85}\text{Bi}_{0,15})(\text{Fe}_{0,15}\text{Ti}_{0,15})\text{O}_3$	$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	-
0,20	$(\text{Sr}_{0,85}\text{Bi}_{0,15})(\text{Fe}_{0,15}\text{Ti}_{0,15})\text{O}_3$	$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	-
0,30	$(\text{Sr}_{0,85}\text{Bi}_{0,15})(\text{Fe}_{0,15}\text{Ti}_{0,15})\text{O}_3$	$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	-
0,40	$(\text{Sr}_{0,85}\text{Bi}_{0,15})(\text{Fe}_{0,15}\text{Ti}_{0,15})\text{O}_3$	$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	-
0,60	$(\text{Sr}_{0,85}\text{Bi}_{0,15})(\text{Fe}_{0,15}\text{Ti}_{0,15})\text{O}_3$	$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	-
0,80	-	$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	$\text{Bi}_{1,74}\text{Ti}_2\text{O}_{6,624}$

Vzorky vypálené na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ vykazovaly podobné fázové složení jako vzorky s předešlou teplotou výpalu. Jednofázového perovskitového složení bylo docíleno u vzorků $y = 0,05$ a $0,10$. S rozsahem substituce klesala intenzita píků perovskitové fáze, která opět nebyla detekována u vzorků $y = 0,80$. Naopak s vyšším rozsahem substituce vzrůstala intenzita píků fáze $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, která se stává hlavní fází pro vzorky $y = 0,40\text{--}0,80$. V případě vzorku $y = 0,80$ byla také detekována přítomnost další fáze $\text{Bi}_{1,74}\text{Ti}_2\text{O}_{6,624}$, nicméně vzhledem k povaze difraktogramů a možnému překrývání píků je pravděpodobná přítomnost další fáze. Několik

přítomných píků nebylo možné identifikovat za pomoci databáze PDF-2. Obrázku 25 ilustruje vliv teploty výpalu na vzorek $y = 0,80$.



Obrázek 25 – Překryté difraktogramy vzorku $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0.97}Fe_{0.03}O_3$, $y = 0,20$, 1000 °C/1100 °C/1200 °C

Jednofázové vzorky perovskitu $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0.97}Fe_{0.03}O_3$ byly úspěšně připraveny pouze v případě vzorků $Sr_{0.95}Bi_{0.05}Ti_{0.97}Fe_{0.03}O_3$ a $Sr_{0.90}Bi_{0.10}Ti_{0.97}Fe_{0.03}O_3$. Se vzrůstajícím rozsahem substituce y dochází ke vzniku dalších sloučenin, zejména $SrBi_4Ti_4O_{15}$ a $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$. Tyto fáze postupně převládají nad fází perovskitou, která s rostoucím rozsahem substituce zaniká a u vzorků s rozsahem substituce $y = 0,80$ vypálených na teploty 1100 °C a 1200 °C již není detekována. Se vzrůstajícím rozsahem substituce také narůstá složitost difraktogramů, díky čemuž je možný překryv píků, a tedy přítomnost dalších fází. Některé z píků nebylo možné identifikovat pomocí dostupných dat z databáze PDF-2. Jednalo se zejména o vzorky $y = 0,80$ vypálené na teploty 1100 °C a 1200 °C. Z hlediska fázového složení lze za jediné vhodné rozsahy substituce považovat $y = 0,05$ a $0,10$, které vykazovaly vhodné výsledky ve všech testovaných teplotách výpalu.

3.3.2 Výsledky měření velikosti částic vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0.97}Fe_{0.03}O_3$

Další analyzovanou charakteristikou práškových materiálů představuje velikost částic, resp. její distribuce (PSD). Vzorky substituované bismutem byly rovněž podrobeny analýze na bázi laserové difrakce. Tabulka 23 uvádí výsledky tohoto měření.

Tabulka 23 - Výsledky měření velikosti částic vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, teplota výpalu 1000 °C

1000 °C	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
y			
0,05	0,38	0,80	1,80
0,10	0,28	0,66	1,59
0,15	0,36	0,77	1,74
0,20	0,34	0,75	1,71
0,30	0,43	0,92	2,03
0,40	0,39	0,89	2,22
0,60	0,52	1,23	3,22
0,80	0,63	1,54	3,87

Jako první lze hodnotit dolní percentil d_{10} , který se pro všechny analyzované vzorky kalcinované na teplotu 1000 °C pohyboval ve velmi nízkých hodnotách, jmenovitě 0,28–0,63 μm . Nejnížší hodnoty byly detekovány u vzorku $y = 0,10$ a nejvyšší u vzorku $y = 0,80$. Tyto hodnoty nevykazují jasnou závislost na rozsahu substituce, jsou relativně konstantní s výjimkou posledních dvou vzorků, tedy $y = 0,60$ a $0,80$, které nabývají odlišných hodnot. Tento trend lze pozorovat také u mediánu d_{50} , kde se vzorky $y = 0,05$ – $0,40$ pohybují v intervalu 0,66–0,92 μm a vzorky $y = 0,60$ a $0,80$ tuto řadu porušují a vykazují výrazně vyšší hodnoty, konkrétně 1,23 μm a 1,54 μm . Stejný trend je přítomen také u hodnot horního percentilu velikosti částic d_{90} , kde nejvyšších hodnot 3,22 μm a 3,87 μm dosahují vzorky $y = 0,60$ a $0,80$. Všechny vzorky vypálené na teplotu 1000 °C vykazují vhodnou velikost částic, která se pohybuje v žádaném rozmezí 1–2 μm .

Vzorky kalcinované teplotou 1100 °C vykazovaly celkově nižší míru uniformity a zvýšenou velikost částic, viz. Tabulka 24.

Tabulka 24 - Výsledky měření velikosti částic vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, teplota výpalu 1100 °C

1100 °C	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
y			
0,05	0,34	0,81	9,87
0,10	0,42	1,06	4,49
0,15	0,46	1,14	3,78
0,20	0,54	1,51	9,73
0,30	0,63	1,67	5,00
0,40	0,76	2,08	19,15
0,60	0,76	2,12	6,60
0,80	0,93	2,73	10,84

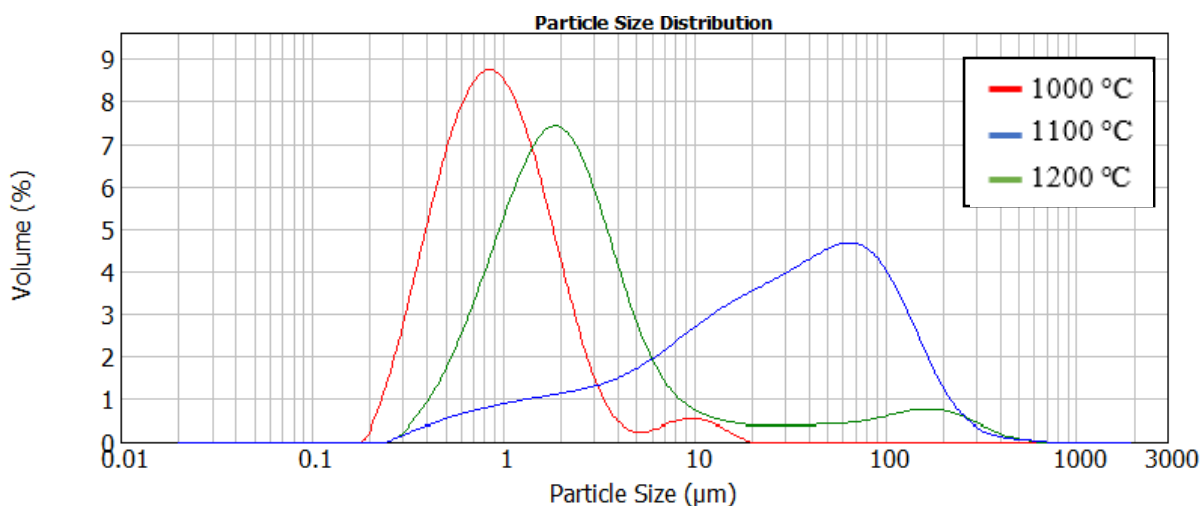
Dolní percentil d_{10} se pro všechny vzorky pohyboval pod hodnotou 1 μm a oproti předchozí teplotě výpalu již vykazoval rostoucí závislost na rozsahu substituce. Nejvyšších hodnot je dosaženo u vzorku $y = 0,80$, konkrétně se jednalo o 0,93 μm. Hodnoty mediánu d_{50} se pohybovaly v rozmezí 0,85–2,73 μm a vykazovaly tentýž trend, tedy rostoucí závislost na rozsahu substituce. K největším rozdílům oproti předchozí teplotě výpalu dochází u horního percentilu d_{90} . Pro jeho hodnoty není žádný zjevný trend a nejvyšších hodnot je dosaženo u vzorku $y = 0,40$, konkrétně 19,15 μm.

Nejvýraznější vliv teploty kalcinace na velikost částic představují vzorky vypálené na teplotu 1200 °C. Tabulka 25 uvádí jednotlivé percentily velikosti částic těchto vzorků.

Tabulka 25 - Výsledky měření velikosti částic vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, teplota výpalu 1200 °C

1200 °C	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
y			
0,05	0,33	0,76	2,24
0,10	0,51	1,32	18,44
0,15	0,54	3,24	29,98
0,20	0,61	7,84	37,25
0,30	1,84	24,32	109,18
0,40	2,32	29,28	121,50
0,60	1,78	19,90	97,96
0,80	1,58	15,42	76,77

Již na první pohled lze vidět výrazně vyšší hodnoty pro všechny percentily. Nejméně ovlivněn je vzorek $y = 0,05$, jehož hodnoty jsou podobné předchozím teplotám výpalu. Pro všechny percentily je zjevný rostoucí trend v závislosti na rozsahu substituce. Tento trend dosahuje maxima u vzorku $y = 0,40$ a poté dochází k poklesu, a to ve všech percentilech. Vzorek $y = 0,40$ tedy vykazuje nejvyšší hodnoty, konkrétně $d_{10} = 2,32 \mu\text{m}$, $d_{50} = 29,28 \mu\text{m}$ a $d_{90} = 121,50 \mu\text{m}$. Na Obrázku 26 lze pro ilustraci pozorovat vliv teploty výpalu na distribuci velikosti částic tohoto vzorku.



Obrázek 26 - Vliv teploty výpalu na distribuci velikosti částic vzorku $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, $y = 0,40$

Je důležité poznamenat, že všechny vzorky typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ nebyly podrobeny ručnímu rozetření v třecí misce, nýbrž mletí ve vibračním mlýnu. Tato změna oproti vzorkům typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ byla provedena z důvodu extrémně vysoké tvrdosti spečených práškových produktů po kalcinačním kroku. Očekávaným důsledkem vibračního mletí je vyšší uniformita distribuce velikosti částic a nižší hodnoty, nicméně jak již bylo popsáno v diskuzi, většina vzorků typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ vykazuje neuniformní distribuční křivku s vysokými hodnotami percentilů velikosti částic. Z tohoto hlediska lze označit vzorek $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ jako nejvhodnější. Zmíněný vzorek vykazoval přijatelné hodnoty velikosti částic, a to při všech teplotách výpalu. Obecně pro vzorky typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ se jeví teplota kalcinace 1000 °C jako nejlepší. Při ostatních, zvýšených, teplotách již vykazovaly vzorky s rozsahy substituce $y = 0,10\text{--}0,80$ příliš vysoké hodnoty velikosti částic, které by bylo třeba výrazně upravit pro dosažení přijatelných úrovní. Zhoršená distribuce velikosti částic při těchto teplotách může být způsobena dvěma faktory: vyšší mírou spékání částic a přítomností dalších fází vedle žádaného perovskitu. Příčinou může být nízký bod tání sloučeniny Bi_2O_3 , který nastává okolo teploty 840 °C ¹²³.

3.3.3 Barevnost vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ v nátěru

Vzorky $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ byly taktéž aplikovány do nátěrové hmoty luxol a celá směs byla nanášena na bílý lesklý papír za vzniku vrstev nátěru. Opět byly připraveny nátěry v plném tónu a tónu ředěném v poměru 1:1. Při porovnání barev bismutem nesubstituovaného $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ a vzorků typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ lze pozorovat změnu barevného odstínu ze šedo-hnědé do světle hnědé, béžové až žluté, viz. příloha 6.2. Je důležité podotknout, že se zvyšujícím se rozsahem substituce již převažují sloučeniny $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ a $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ nad žádaným perovskitem $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, který v případě vzorku $y = 0,80$ již nebyl detekován.

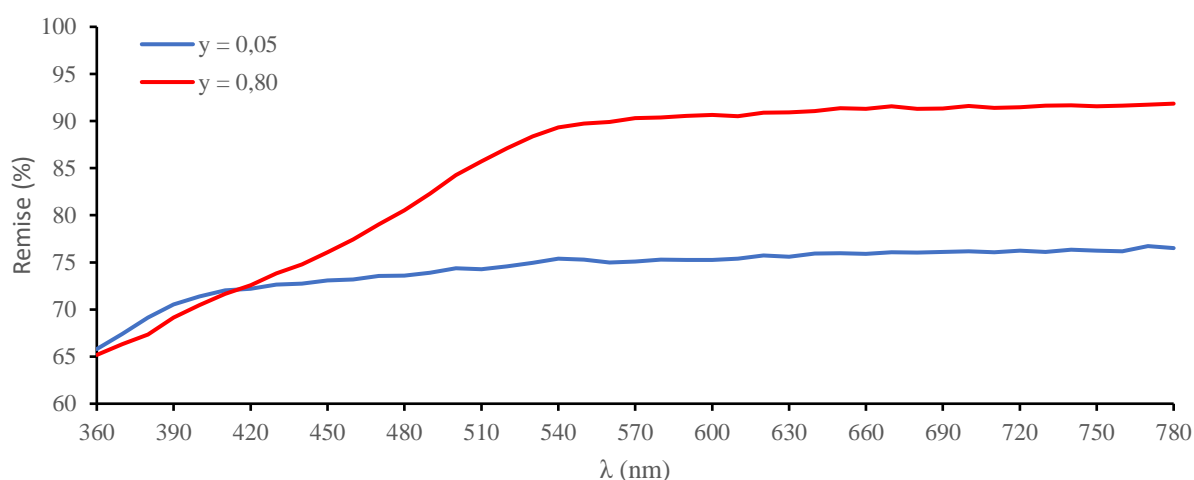
Nátěry v plném tónu vzorků typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ vypálené na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ byly světle hnědé až žluté. Barevný přechod se zvyšoval s rozsahem substituce. Tabulka 26 obsahuje výsledky měření barevnosti těchto nátěrů v barevném prostoru CIE $L^*a^*b^*$.

Tabulka 26 - Vliv rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ v nátěru plných tónů (PT), $1000\text{ }^\circ\text{C}$

1000 °C					
Plný tón	L^*	a^*	b^*	S	h
y					
0,05	89,38	-0,08	1,52	1,53	93,01°
0,10	91,57	0,05	3,18	3,18	89,10°
0,15	91,59	0,01	3,32	3,32	89,89°
0,20	92,10	0,20	3,54	3,54	89,62°
0,30	93,12	-0,01	3,80	3,80	90,10°
0,40	93,74	-0,07	4,16	4,16	90,92°
0,60	95,09	-0,58	5,05	5,08	96,51°
0,80	95,28	-1,11	8,75	8,82	97,25°

Jak lze pozorovat v tabulce, složka jasu L^* nabývala u všech nátěrů velmi vysokých hodnot v rozmezí 89,38–95,28, a jednalo se tedy o velmi světlé barvy. Lze zde vyvodit jednoduchou vzrůstající závislost složky L^* na rozsahu substituce y . Obdobně jako u vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, které byly diskutovány v předchozích kapitolách, také u těchto vzorků vykazuje barevná složka a^* hodnoty velmi blízké nule, bez výrazného trendu v závislosti na rozsahu substituce. Nejvyšších odchylek složky a^* od nuly je dosaženo u vzorků $y = 0,60$ a $0,80$, konkrétně $-0,58$ a $-1,11$, což znamená mírný posun do oblasti zelené složky. Barevná složka b^* dosahuje již

vyšších hodnot, a to v rozmezí 1,52–8,75. Kladné hodnoty značí posun do žluté oblasti. Lze zde opět pozorovat jednoznačnou rostoucí závislost na rozsahu substituce y . Sytost S téměř kopíruje hodnoty barevné složky b^* , což je následkem téměř nulových hodnot barevné složky a^* u většiny vzorků. Nejvyšších hodnot sytosti je dosaženo u vzorku s nejvyšším obsahem bismutu, tedy $y = 0,80$. Odstín h potvrzuje dominantnost barevné složky b^* v analyzovaném nátěru, vzhledem k tomu, že všechny hodnoty jsou blízké 90° . Pro ilustraci jsou na Obrázku 27 uvedeny remisní křivky vzorků $y = 0,05$ a $0,80$. Z obrázku je patrná vzrůstající odrazivost vzorku $y = 0,80$ v rozsahu vlnových délek 360–540 nm, při vyšších vlnových délkách je pak již konstantní. Zatímco vzorek $y = 0,05$ vykazuje konstantní hodnoty odrazivosti již od vlnové délky 390 nm.



Obrázek 27 - Vliv rozsahu substituce na remisi vzorků typu $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, plný tón, $1000^\circ C$

Dále byly připraveny nátěry v ředěném tónu v poměru 1:1 pomocí přídavku bílého pigmentu TiO_2 k syntetizovaným vzorkům. Tímto došlo k zesvětlení již velmi světlých nátěrů, viz. Tabulka 27.

Tabulka 27 - Vliv rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ v nátěru ředěných tónů 1:1 (ŘT), 1000 °C

1000 °C					
Ředěný tón 1:1	L^*	a^*	b^*	S	h
y					
0,05	91,72	-0,20	1,23	1,25	99,08
0,10	93,22	-0,13	2,31	2,31	93,23
0,15	93,47	-0,12	2,54	2,54	92,70
0,20	94,17	-0,15	2,60	2,60	93,23
0,30	94,53	-0,18	2,91	2,91	93,54
0,40	95,30	-0,26	2,81	2,82	95,23
0,60	96,22	-0,61	2,96	3,02	101,58
0,80	96,17	-0,81	5,33	5,39	98,65

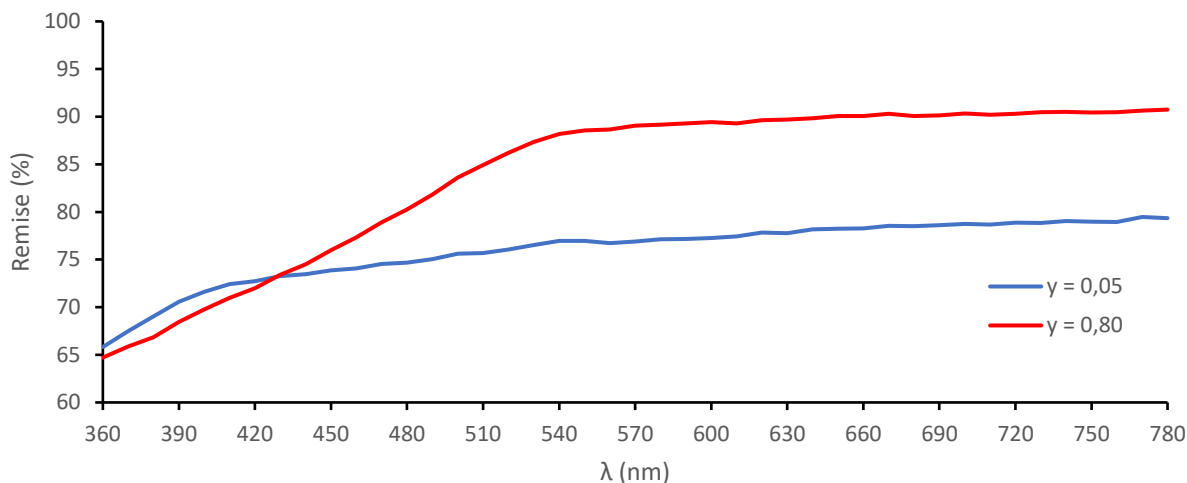
Ředěním nátěrů došlo k již zmíněnému zesvětlení, a tedy zvýšení složky jasu L^* , jež si ponechala vzrůstající závislost na rozsahu substituce. Hodnoty barevné složky a^* byly taktéž velmi podobné k nátěrům v plných tónech, tedy blízké nule. Barevná složka b^* vykazovala ve všech případech nižší hodnoty oproti nátěrům v plných tónech a opět převažovala nad složkou a^* , což má za následek téměř identické hodnoty sytosti S a barevné složky b^* .

Zvýšení teploty kalcinace na 1100 °C vede u vzorků typu $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ k mírnému zesvětlení barevných odstínů nátěrů. V rozsahu substituce $y = 0,05-0,80$ dochází k postupnému přechodu od velmi světle hnědé po žlutou. Výsledky měření barevnosti nátěrů v plných tónech jsou uvedeny v Tabulce 28.

Tabulka 28 - Vliv rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ v nátěru plných tónů (PT), 1100 °C

1100 °C					
Plný tón	L^*	a^*	b^*	S	h
y					
0,05	90,11	0,03	2,16	2,16	89,21°
0,10	91,10	0,07	3,12	3,12	88,66°
0,15	92,07	0,06	3,74	3,74	89,08°
0,20	93,72	-0,13	4,63	4,63	91,57°
0,30	94,88	-0,64	5,07	5,11	97,23°
0,40	94,87	-0,63	5,20	5,23	96,88°
0,60	95,40	-0,92	5,61	5,68	99,35°
0,80	94,55	-0,83	7,93	7,97	95,95°

Složka jasu L^* vykazuje hodnoty podobné vzorkům v předešlé teplotě výpalu, které jsou v některých případech ještě vyšší. Jedná se o velmi světlé odstíny. Barevná složka a^* dělí vzorky na dvě skupiny, první obsahující vzorky $y = 0,05-0,20$, jejichž hodnoty a^* jsou velmi blízké nule, a na druhou obsahující vzorky $y = 0,30-0,80$, jejichž hodnoty a^* jsou si taktéž velmi podobné a jsou mírně posunuty do záporné, tedy zelené, oblasti. Barevná složka b^* je opět ve všech teplotách výpalu v oblasti kladných hodnot, což značí posun do žluté oblasti. Lze zde pozorovat rostoucí závislost složky b^* na rozsahu substituce, vzorky tedy přechází více do žluta. Vzorek $y = 0,80$ vykazoval nejvyšší hodnoty sytosti. Obdobně jako v případě předešlé teploty výpalu, také zde sytost S vykazuje hodnoty téměř identické k hodnotám barevné složky b^* . Tuto převahu barevné složky b^* nad barevnou složkou a^* potvrzuje odstín h , který se opět pohybuje okolo hodnoty 90°. Remisní křivky vzorků $y = 0,05$ a $0,80$ jsou přiloženy na Obrázku 28.



Obrázek 28 - Vliv rozsahu substituce na remisi vzorků typu $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, plný tón, 1100 °C

Kromě nátěrů v plných tónech byly opět připraveny také nátěry ředěné v poměru 1:1. Dle očekávání došlo k mírnému zesvětlení barevných odstínů, viz. Tabulka 29.

Tabulka 29 - Vliv rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ v nátěru ředěných tónů 1:1 (ŘT), 1100 °C

1100 °C Ředěný tón 1:1	L^*	a^*	b^*	S	h
y					
0,05	92,08	-0,09	1,78	1,78	93,00°
0,10	93,88	-0,09	2,44	2,44	92,19°
0,15	94,95	-0,19	2,72	2,73	93,92°
0,20	95,38	-0,32	2,80	2,82	96,51°
0,30	96,21	-0,68	2,79	2,87	103,68°
0,40	96,26	-0,62	2,75	2,82	102,65°
0,60	96,25	-0,64	2,99	3,05	102,03°
0,80	96,12	-0,89	4,02	4,12	102,48°

Ředěné nátěry připravené ze vzorků vypálených na 1100 °C vykazují podobné chování, které bylo popsáno u předchozí teploty výpalu. Dochází ke zvýšení složky jasu L^* , která vzrůstá s rostoucím rozsahem substituce s výjimkou vzorků $y = 0,30-0,80$, které vykazují podobné hodnoty. Barevná složka a^* je opět posunuta do mírně záporných hodnot a nejvyšší hodnoty je dosaženo u vzorku $y = 0,80$, konkrétně -0,89. Barevná složka b^* vyazuje podobné vlastnosti

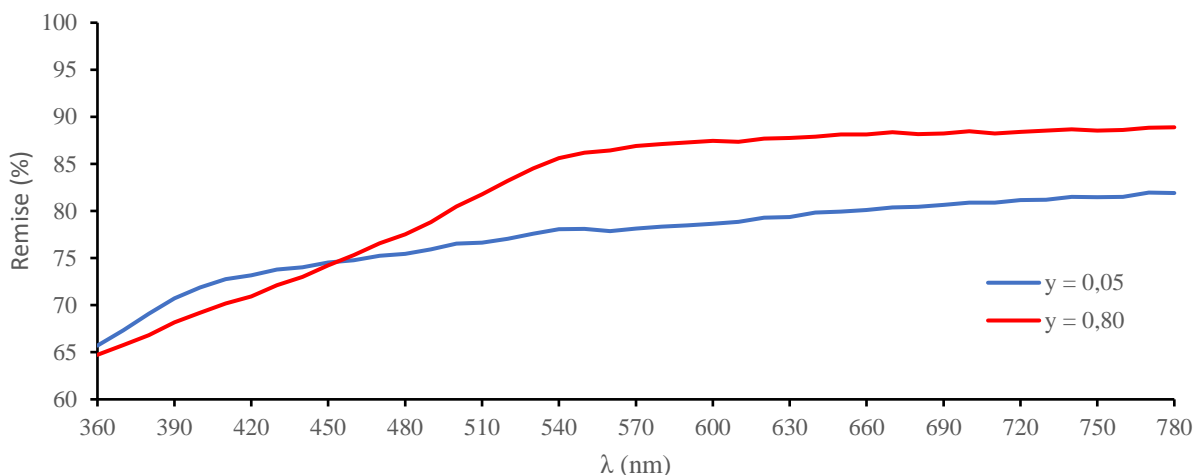
jako v případě nátěrů plných tónů, pouze došlo ke snížení hodnot, z čehož vyplývá že sytost S je také nižší.

Poslední sada vzorků byla podrobena výpalu na teplotu 1200 °C. Opět se jednalo o nátěry v barevných odstínech přecházejících ze světle hnědé do žluté se vzrůstajícím rozsahem substituce. Výsledky měření barevnosti nátěrů v plných tónech lze vidět v Tabulce 30.

Tabulka 30 - Vliv rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ v nátěru plných tónů (PT), 1200 °C

1200 °C					
Plný tón	L^*	a^*	b^*	S	h
y					
0,05	90,66	0,14	2,56	2,56	86,87°
0,10	92,04	0,00	3,78	3,78	90,05°
0,15	94,82	-0,61	5,69	5,72	96,09°
0,20	95,24	-0,90	6,64	6,70	97,69°
0,30	94,72	-0,84	7,03	7,08	96,79°
0,40	94,44	-0,86	6,41	6,46	97,67°
0,60	94,00	-0,27	6,34	6,34	92,41°
0,80	93,74	-0,36	7,91	7,92	92,58°

U vzorků vypálených na 1200 °C lze pozorovat určité odlišnosti od předchozích teplot výpalu. Složka jasů L^* je stále vysoká, nicméně její vzrůstající závislost na rozsahu substituce dosahuje maxima pro vzorek $y = 0,20$ a poté dochází k poklesu. Tentýž trend platí v absolutní hodnotě pro barevnou složku a^* , která je rovna 0,14 pro vzorek $y = 0,05$ a poté klesá do záporných hodnot až ke vzorku $y = 0,20$ s hodnotou -0,90. Barevná složka b^* vykazuje opět kladné hodnoty, které sledují rostoucí trend závislosti na rozsahu substituce s výjimkou vzorků $y = 0,40$ a $0,60$. Nejvyšší hodnoty b^* je dosaženo u vzorku $y = 0,80$ a tento vzorek je také vzorek s nejvyšší hodnotou sytosti S , která již dle očekávání kopíruje hodnotu složky b^* . Na Obrázku 29 je možné pozorovat remisní křivky vzorků $y = 0,05$ a $0,80$ vypálených na 1200 °C.



Obrázek 29 - Vliv rozsahu substituce na remisi vzorků typu $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, plný tón, 1200 °C

Nátěry v ředěném tónu 1:1 již dle očekávání zapříčinily zejména vyšší světlost barevných odstínů vzorků vypálených na 1200 °C. Výsledky měření barevnosti těchto vzorků je možné vidět v Tabulce 31.

Tabulka 31 - Vliv rozsahu substituce na výsledky měření barevnosti vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ v nátěru ředěných tónů 1:1 (ŘT), 1200 °C

1200 °C					
Ředěný tón 1:1	L^*	a^*	b^*	S	h
y					
0,05	92,72	0,08	2,27	2,27	88,06°
0,10	94,64	-0,18	2,67	2,68	93,92°
0,15	96,31	-0,60	2,64	2,70	102,75°
0,20	96,49	-0,64	2,51	2,59	104,29°
0,30	96,47	-0,60	2,39	2,47	104,15°
0,40	96,40	-0,52	2,17	2,23	103,46°
0,60	96,28	-0,45	2,35	2,40	100,83°
0,80	96,17	-0,53	2,89	2,94	100,32°

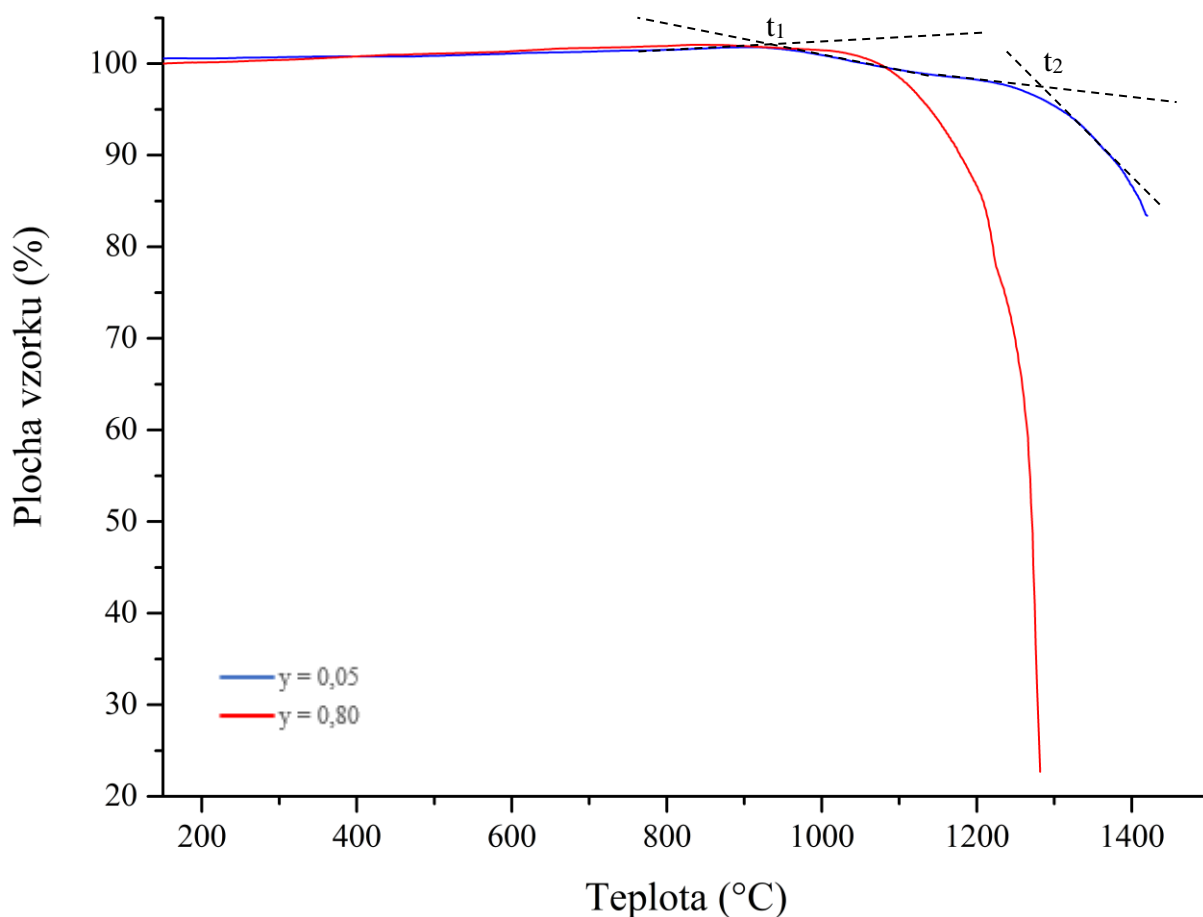
Složka jasů L^* se kromě vzorků $y = 0,05$ a $0,10$ pohybuje v téměř identických hodnotách blízkých $L^* = 96$. Podobné chování vykazuje barevná složka a^* , která nabývá hodnot velmi blízkých nule, které jsou s výjimkou vzorku $y = 0,05$ v oblasti záporných hodnot. Hodnoty barevné složky b^* sledují podobný trend a všechny se pohybují v oboru hodnot 2–3 bez výrazného trendu závislosti na rozsahu substituce. Nejvyšší sytosti je dosaženo u vzorku

$y = 0,80$. Odstín h je posunut více k hodnotám nad 100° , což stále značí převahu barevné složky b^* v barevném odstínu.

Nátěry vyhotovené ze vzorků typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ dosahovaly barevných odstínů od světle hnědé po žlutou. Nanášení nátěrů na bílý lesklý papír bylo obtížnější pro vzorky s vyššími rozsahy substituce a pro vzorky vypálené na teploty 1100°C a 1200°C . Jako příčinu tohoto problému lze určit vícefázové složení těchto vzorků a zvýšené hodnoty velikosti částic s neuniformní distribucí. Nejvyšší sytosti bylo dosaženo u nátěru v plném tónu vzorku $y = 0,80$ vypáleného na teplotu 1000°C , konkrétně 8,82. Z hlediska barevnosti je tento vzorek nejzajímavější, nicméně se již nejedná o sloučeninu na bázi perovskitu, a proto jej není možné určit jako vhodný. Všechny vzorky vykazovaly při všech teplotách výpalu hodnotu jasů L^* vyšší, nebo rovnou 90 a jednalo se tedy o velmi světlé nátěry. Další zesvětlení těchto nátěrů v podobě ředěných tónů 1:1 vedlo k barevným odstínům těžko rozeznatelným od bílé, hlavně u vzorků s rozsahem substituce $y = 0,30\text{--}0,80$, a proto nejsou vzorky typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ vhodné pro nátěry v ředěném tónu 1:1.

3.3.4 Žárová mikroskopie vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$

Závislost rozměrových změn vzorků $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ na teplotě byla sledována pomocí žárové mikroskopie. Konkrétně byly analyzovány vzorky vypálené na 1000°C s rozsahem substituce $y = 0,05$ a $0,80$, jakožto počátek a konec substituční řady. Obrázek 30 uvádí výsledky tohoto měření.



Obrázek 30 - Výsledky měření žárové mikroskopie, vzorky $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, kde $y = 0,05$ a $0,80$,

Již na první pohled lze pozorovat výrazný rozdíl mezi termickou stabilitou vzorků $y = 0,05$ a $0,80$. Vzorek s rozsahem substituce $y = 0,05$ je deformován na 83,4 % původního rozměru, zatímco vzorek $y = 0,80$ klesá až na 22,7 % původního rozměru za nižších teplot. Pro závislosti změn ploch vzorků na teplotě byly vyhodnoceny jednotlivé deformační body, viz. přerušované čáry na Obrázku 30. Hodnoty těchto teplot jsou uvedeny v následující Tabulce 32.

Tabulka 32 - Deformační teploty vzorků $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, kde $y = 0,05$ a $0,80$, žárová mikroskopie

y	t_1 [°C]	t_2 [°C]
0,05	945	1299
0,80	1071	1232

Porovnáním křivek vzorků typu $Sr_{1-y}Bi_yTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$ s rozsahem substituce $y = 0,05$ a $0,80$ lze vidět, že vzorek s vyšším obsahem Bi vykazuje horší termickou stabilitu, která může být způsobena odlišným fázovým složením. Vliv dopování Bi na termickou stabilitu je možné lépe pozorovat při porovnání výsledků žárové mikroskopie vzorku $SrTi_{0,97}Fe_{0,03}O_3$, tedy bez obsahu bismutu, které byly diskutovány v kapitole 3.2.5. Z hlediska termické stability

studované žárovou mikroskopií lze jako vhodný rozsah substituce bismutu označit vzorek $y = 0,05$ pro obecný vzorec $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$.

4 Závěr

Tato diplomová práce byla zaměřena na skupinu sloučenin na bázi perovskitu. V první části byla vypracována rešerše na téma syntézy, vlastností a využití perovskitových látek se zaměřením na titaničitan strontnatý - SrTiO_3 . Experimentální část spočívala v přípravě a charakterizaci perovskitových pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ se zvoleným rozsahem substituce $x \leq 0,15$. Cílem bylo stanovit vhodné výchozí látky, optimální rozsah substituce chromoforových iontů Fe^{3+} a teplotu kalcinačního procesu. Dále byl prozkoumán vliv substituce iontů Bi^{3+} za ionty Sr^{2+} na pigmentově-aplikační vlastnosti práškových vzorků typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Fe}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, se zvoleným rozsahem substituce $y = 0,05\text{--}0,80$.

Pro syntézu pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ byly zvoleny tři sady reakčních směsí s hlavním rozdílem spočívajícím v odlišných zdrojích iontů Fe^{3+} . Konkrétně se jednalo o sloučeniny FeOOH , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a Fe_3O_4 . Reakční směsi byly mechanoaktivovány a následně kalcinovány při teplotách 1000–1200 °C. Připravené práškové materiály byly charakterizovány z hlediska fázového složení, distribuce velikosti částic a barevnosti v nátěru v plném i ředěném tónu. Analýza fázového složení odhalila jednofázové systémy pouze u jediné reakční směsi, a to konkrétně u vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ připravených z reakční směsi obsahující FeOOH , a to ve všech teplotách výpalu. Z pohledu velikosti částic se vzorky připravené ze všech tří reakčních směsí jeví jako přijatelné, neboť nabývaly hodnot dolního percentilu d_{10} menších než 1 μm a mediánu d_{50} v rozmezí 1–2 μm , a to při všech teplotách výpalu. Nejuniformnějších distribučních křivek a nejvhodnějších velikostí bylo dosaženo opět u vzorků připravených z FeOOH . Všechny připravené pigmenty vykazovaly šedou až hnědou barvu, nicméně odlišné výchozí suroviny měly vliv na konkrétní odstín. Z hlediska barevnosti v nátěrech v plném tónu bylo dosahováno nejvyšších barevných sytostí vždy u vzorků $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ kalcinovaných na teplotu 1200 °C. Nejvyšší sytosti s hodnotou 14,89 bylo dosaženo u vzorku připraveného z $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Vzorek připravený z FeOOH dosahoval nejnižší barevné sytosti, a to 9,96. Všechny pigmenty byly vhodné pro aplikaci v podobě nátěrů ředěných tónů 1:1 za vzniku nových odstínů. Vzhledem k výhodnému jednofázovému složení, optimální velikosti částic a přijatelným hodnotám barevnosti byl následně kladen důraz na vzorky připravené ze sloučeniny FeOOH při teplotě 1200 °C. U těchto vzorků byl dále proveden výzkum v oblasti odrazivosti v NIR, aplikace do keramických glazur, měření hustoty, pH a vodivosti vodných výluhů, žárové mikroskopie a TG a DSC měření. Nejvyšší odrazivosti R a solární odrazivosti R^* bylo dosaženo u vzorku $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, konkrétně 38,06 % a 36,76 %. Pro účely aplikace do keramických glazur byly zvoleny čtyři glazury, nicméně nebyla nalezena žádná vhodná kombinace

připraveného pigmentu a glazury, u které by nebyly přítomny povrchové vady. Hustota vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ v rozsahu substituce $x = 0,03\text{--}0,15$ se pohybovala v oblasti okolo $4,98 \text{ g/cm}^3$. Výsledky neukazují zjevný vliv rozsahu substituce na hustotu. Měření pH a vodivosti výluhů naznačuje možnost potenciálního využití pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ pro antikorozní účely. Všechny z testovaných pigmentů vykazovaly pH 11–12, tedy hodnoty, při kterých je potlačen proces koroze. Hodnoty vodivosti byly pro všechny vzorky velmi vysoké. Vzorek $\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ se jeví jako nejvhodnější, neboť jeho vodivost byla nejnižší a nejstabilnější v průběhu měření a pohybovala se v oblasti $563,0\text{--}687,2 \mu\text{S/cm}$. Pro určení vhodnosti pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ pro antikorozní uplatnění je třeba provést rozsáhlejší dlouhodobé testy. Měření na žárovém mikroskopu poskytlo data o termické stabilitě vzorků, která byla nejlepší pro perovskit $\text{SrTi}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$. U tohoto vzorku došlo ke změně plochy o 16,6 % původního rozměru. Termogravimetrické měření reakčních směsí odhalilo dva hlavní hmotnostní úbytky, jež byly spojené s rozkladem FeOOH a SrCO_3 . DSC měření ukázalo kromě těchto dvou dějů také polymorfni transformaci SrCO_3 , ke které docházelo před rozkladem samotným, a endotermní efekt spojený se vznikem krystalové mřížky perovskitu. Měření potvrdilo, že kalcinační teplota $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ je dostatečná pro průběh reakce.

Vzorky typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Fe}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ s rozsahem substituce $y = 0,05\text{--}0,80$ byly připraveny stejným způsobem jako vzorky $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a byly charakterizovány z hlediska fázového složení, velikosti částic, barevnosti v nátěru v plném a ředěném tónu a termické stability pomocí žárové mikroskopie. Rentgenová difrakce odhalila jednofázové systému pouze u vzorků $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{Fe}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{Fe}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$, a to ve všech teplotách výpalu. S rozsahem substituce postupně klesala intenzita píků perovskitové fáze a vzrůstala intenzita píků fáze $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, resp. $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, které se stávaly hlavními přítomnými fázemi. U vzorků $y = 0,80$ vypálených na $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ již nebyla detekována přítomnost perovskitové fáze. Ačkoliv byly vzorky $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Fe}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ podrobeny mletí ve vibračním mlýnu z důvodu vysoké míry tvrdosti spečených produktů, hodnoty velikosti částic byly přijatelné pouze u vzorků vypálených na $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě vykazovaly všechny vzorky vhodné hodnoty, nicméně při vyšších kalcinačních teplotách byly akceptovatelné pouze hodnoty velikosti částic vzorku $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{Fe}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$. Při teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ vykazoval tento vzorek velikosti $d_{10} = 0,33 \mu\text{m}$, $d_{50} = 0,76 \mu\text{m}$ a $d_{90} = 2,24 \mu\text{m}$. Připravené vzorky nabývaly světle hnědých až žlutých odstínů a jednalo se o velmi světlé nátěry, tedy s vysokými hodnotami jasů L^* . Se vzrůstajícím obsahem iontů Bi^{3+} ve vzorku narůstala žlutá složka. Nejvyšší barevné sytosti 8,82 bylo dosaženo u vzorku $y = 0,80$ vypáleného na $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzhledem ke světlosti vzorků není vhodné jejich odstíny dále zesvětlovat přípravou ředěných tónů s TiO_2 . Termická

stabilita klesá s rostoucím obsahem iontů Bi^{3+} ve vzorku. U vzorku $y = 0,80$ dochází k prudkému zmenšování plochy tablety od teploty $1232\text{ }^\circ\text{C}$, a to až o $77,3\%$ původního rozměru v rozmezí $70\text{ }^\circ\text{C}$. První změna plochy tablety však byla zaznamenána již od teploty $1071\text{ }^\circ\text{C}$.

Pro syntézu šedo–hnědých pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ jsou jako optimální zvoleny následující podmínky: teplota kalcinačního procesu $1200\text{ }^\circ\text{C}$, FeOOH jako zdroj iontů Fe^{3+} a rozsah substituce $x = 0,03$. Vnesení iontů Bi^{3+} za vzniku hnědo–žlutých sloučenin typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Fe}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ je vhodné pouze pro rozsah substituce $y = 0,05$ a $0,10$. Vzhledem k velmi vysoké míře spékání vlivem přítomnosti Bi_2O_3 je nejvhodnější teplotou výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

5 Literatura

1. *Classification and Chemical Descriptions of the Complex Inorganic Color Pigments*. 4th ed. Alexandria: Color Pigments Manufacturers Association, 2010.
2. SAHOO, S. K., B. MANOHARAN a N. SIVAKUMAR. *Introduction. Perovskite Photovoltaics*. Elsevier, 2018, 1-24. ISBN 9780128129159. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-812915-9.00001-0
3. RESHMI VARMA, P.C. *Low-Dimensional Perovskites. Perovskite Photovoltaics*. Elsevier, 2018, 197-229. ISBN 9780128129159. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-812915-9.00007-1
4. BOWLES, J. F.W. *Oxides. Encyclopedia of Geology*. Elsevier, 2021, 428-441. ISBN 9780081029091. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102908-4.00185-5
5. MURAKAMI, M., K. HIROSE, K. KAWAMURA, N. SATA a Y. OHISHI. *Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO₃*. *Science*. 2004, 304(5672), 855-858. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1095932
6. DESHMUKH, V.V., C.R. RAVIKUMAR, M.R. A. KUMAR, S. GHOTEKAR, A. N. KUMAR, A.A. JAHAGIRDAR a H.C. A.MURTHY. *Structure, Morphology and Electrochemical Properties of SrTiO₃ Perovskite: Photocatalytic and Supercapacitor Applications. Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. 2021, 3, 241-248. ISSN 25901826. Dostupné z: doi:10.1016/j.eneco.2021.07.001
7. HUANG, K. a J. B. GOODENOUGH. *Oxide-ion Electrolytes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)*. *Solid Oxide Fuel Cell Technology*. Elsevier, 2009, 67-84. ISBN 9781845696283. Dostupné z: doi:10.1533/9781845696511.67
8. BECKER, M., T. KLÜNER a M. WARK. *Formation of Hybrid ABX₃ Perovskite Compounds for Solar Cell Application: First-principles Calculations of Effective Ionic Radii and Determination of Tolerance Factors*. *Dalton Transactions*. 2017, 46(11), 3500-3509. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C6DT04796C
9. NANDE, A., S.RAUT a S.J. DHOBLE. *Perovskite Solar Cells. Energy Materials*. Elsevier, 2021, 249-281. ISBN 9780128237106. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-823710-6.00002-9
10. KIKKAWA, S., S. SUN, Y. MASUBUCHI, Y. NAGAMINE a T. SHIBAHARA. *Ferroelectric Response Induced in cis-Type Anion Ordered SrTaO₂N Oxynitride Perovskite*. *Chemistry of Materials*. 2016, 28(5), 1312-1317. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b04149

11. KUMAR, D., R. SAGAR YADAV, MONIKA, A. KUMAR SINGH a S. BAHADUR RAI. *Synthesis Techniques and Applications of Perovskite Materials. Perovskite Materials, Devices and Integration. IntechOpen*, 2020. ISBN 978-1-78985-071-0. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.86794
12. LUO, Q. *Applications in Photovoltaics. Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications. Elsevier*, 2020, 109-140. ISBN 9780128149300. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814930-0.00008-6
13. WILLIAMS, R. M., A. FARAWAR. (2016). *Perovskite Solar Cells: Stability, Design Architecture, Photophysical Properties, and Morphology of the Film in Organometal Halide Perovskite-based Photovoltaics*. Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.1.1406.8242
14. CHEN, Q., Ni. DE MARCO, Y. (M.) YANG, et al. *Under the Spotlight: The Organic–inorganic Hybrid Halide Perovskite for Optoelectronic Applications. Nano Today*. 2015, 10(3), 355-396. ISSN 17480132. Dostupné z: doi:10.1016/j.nantod.2015.04.009
15. LI, Z., M. YANG, J.-S. PARK, S.-H. WEI, J. J. BERRY a K. ZHU. *Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. Chemistry of Materials*. 2016, 28(1), 284-292. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b04107
16. YAMANAKA, T. *Structure change of MgSiO₃, MgGeO₃, and MgTiO₃ Ilmenites Under Compression. American Mineralogist*. 2005, 90(8-9), 1301-1307. ISSN 0003-004X. Dostupné z: doi:10.2138/am.2005.1621
17. TRAVIS, W., E. N. K. GLOVER, H. BRONSTEIN, D. O. SCANLON a R. G. PALGRAVE. *On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: a Revised System. Chemical Science*. 2016, 7(7), 4548-4556. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/C5SC04845A
18. SEBASTIAN, M. T. *ABO₃ TYPE PEROVSKITES. Dielectric Materials for Wireless Communication. Elsevier*, 2008, 161-203. ISBN 9780080453309. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-045330-9.00006-6
19. JI, D., S.Z. FENG, L. WANG, S. WANG, M. NA, H. ZHANG, C.M. ZHANG a X. LI. *Regulatory Tolerance and Octahedral Factors by Using Vacancy in APbI₃ Perovskites. Vacuum*. 2019, 164, 186-193. ISSN 0042207X. Dostupné z: doi:10.1016/j.vacuum.2019.03.018
20. LI, C., K. C. K. SOH a P. WU. *Formability of ABO₃ Perovskites. Journal of Alloys and Compounds*. 2004, 372(1-2), 40-48. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2003.10.017

21. JOHANSSON, M., P. LEMMENS. *Crystallography and Chemistry of Perovskites. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. New York, United States: John Wiley, 2007. ISBN 9780470022184.
22. FREITAG, R. a J. CONRADIE. *Understanding the Jahn–Teller Effect in Octahedral Transition-Metal Complexes: A Molecular Orbital View of the Mn(β -diketonato)₃ Complex*. *Journal of Chemical Education*. 2013, 90(12), 1692-1696. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed400370p
23. *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists: Classification of Superstructures by Symmetry*. Tokyo: Japan Association of Mineralogical Sciences, 1980. ISSN 1883-0765.
24. HAI-FU, F., H. LUO, Q. JIN-ZI a L. SHI-XIANG. *Solving Crystal Superstructures by the Direct Method*. *Acta Physica Sinica*. 1978, 27(5). ISSN 1000-3290. Dostupné z: doi:10.7498/aps.27.554
25. SEBASTIAN, M. T. *A(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃ Complex Perovskites. Dielectric Materials for Wireless Communication*. Elsevier, 2008, 261-334. ISBN 9780080453309. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-045330-9.00008-X
26. CHERNENKOV, Y., S. BARILO, et al. *X-ray Diffraction Study of Superstructure in GdBaCo₂O_{5.5}*. *Physical Review B*. 2005, 71(18). ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.71.184105
27. DE LARRAMENDI, I. R., N. ORTIZ-VITORIANO, I. B. DZUL-BAUTISTA a Teófilo ROJO. *Designing Perovskite Oxides for Solid Oxide Fuel Cells. Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. InTech, 2016. ISBN 978-953-51-2245-6. Dostupné z: doi:10.5772/61304
28. DEMONT, A., M. S. DYER, R. SAYERS, et al. *Stabilization of a Complex Perovskite Superstructure under Ambient Conditions: Influence of Cation Composition and Ordering, and Evaluation as an SOFC Cathode*. *Chemistry of Materials*. 2010, 22(24), 6598-6615. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm102475n
29. LI, R., F. LIU, C. ZHANG, J. LIU, J. ZHOU a L. XU. *Electrical Properties of Fe-doped SrTiO₃ with B-site-deficient for SOFC Anodes*. *Ceramics International*. 2019, 45(17), 21684-21687. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2019.07.167
30. AKSEL, E. a J. L. JONES. *Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators*. *Sensors*. 2010, 10(3), 1935-1954. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s100301935

31. ARLT, G., D. HENNINGS a G. DE WITH. *Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Ceramics*. *Journal of Applied Physics*. 1985, 58(4), 1619-1625. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.336051
32. GIESS, E. A., R. L. SANDSTROM, W. J. GALLAGHER, et al. *Lanthanide Gallate Perovskite-type Substrates for Epitaxial, High-T Superconducting Ba₂YCu₃O_{7-δ} films*. *IBM Journal of Research and Development*. 1990, 34(6), 916-926. ISSN 0018-8646. Dostupné z: doi:10.1147/rd.346.0916
33. LIKUN, P. a G. ZHU, ed. *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. China: InTechOpen, 2016. ISBN 9789535122456. Dostupné z: doi:10.5772/60469
34. IDRIS, H., M. SCOTT a V. SUBRAMANI. *Introduction to Hydrogen and its Properties*. *Compendium of Hydrogen Energy*. Elsevier, 2015, 3-19. ISBN 9781782423614. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-78242-361-4.00001-7
35. HOU, X., J. REN, F. LI, C. MA, X. ZHANG a H. FENG. *Research Progress of Perovskite Materials as Catalysts*. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019, 295(3). ISSN 1755-1307. Dostupné z: doi:10.1088/1755-1315/295/3/032020
36. POPOVIC, J., L. LINDENTHAL, R. RAMESHAN, T. RUH, A. NENNING, S. LÖFFLER a OPITZ. *High Temperature Water Gas Shift Reactivity of Novel Perovskite Catalysts*. *Catalysts*. 2020, 10(5). ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal10050582
37. CHANG, J., H. CHEN, G. WANG, B. WANG, X. CHEN a H. YUAN. *Electronic and Optical Properties of Perovskite Compounds MA_{1-a}FA_aPbI_{3-β}X_β (X = Cl, Br) Explored for Photovoltaic Applications*. *RSC Advances*. 2019, 9(12), 7015-7024. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C8RA08189A
38. BETTIR, K., A. BEKHTI SIAD, M. BAIRA a R. KHENATA. *Analysis of Physical Properties of the Orthorhombic Perovskite Compound EuCrO₃ Using DFT Approach*. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022, 307. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2021.122808
39. RAHAMAN, M., Z. a A. K. M. AKTHER HOSSAIN. *Effect of Metal Doping on the Visible Light Absorption, Electronic Structure and Mechanical Properties of Non-toxic Metal Halide CsGeCl₃*. *RSC Advances*. 2018, 8(58), 33010-33018. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C8RA06374E

40. VERHOEVEN, J. W. *Glossary of Terms Used in Photochemistry (IUPAC Recommendations)*. *Pure and Applied Chemistry*. 1996, 68(12), 2223-2286. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:10.1351/pac199668122223
41. RONDA, C. *Rare-Earth Phosphors: Fundamentals and Applications. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2017. ISBN 9780128035818. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.02416-4
42. DOHNALOVÁ, Žaneta, Petr BĚLINA, Nataliia GORODYLOVA a Petra ŠULCOVÁ. *Green-coloured Pigments with Perovskite Structure*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, 125(3), 1233-1240. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-016-5464-0
43. ARDIT, M., G. CRUCIANI, M. DONDI a C. ZANELLI. *Pigments Based on Perovskite. Perovskites and Related Mixed Oxides*. Weinheim, Germany, 2016, 259-288. ISBN 9783527686605. Dostupné z: doi:10.1002/9783527686605.ch12
44. SHIRPOUR, M., M.A. F. SANI a A. MIRHABIBI. *Synthesis and Study of a New Class of Red Pigments Based on Perovskite $YAlO_3$ Structure*. *Ceramics International*. 2007, 33(8), 1427-1433. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2006.04.023
45. OKA, R., J.-I. KOYAMA, T. MORIMOTO a T. MASUI. *Novel Orange Color Pigments Based on La_3LiMnO_7* . *Molecules*. 2021, 26(20). ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules26206243
46. OKA, R., T. TSUKIMORI, H. INOUE a T. MASUI. *Perovskite-type $ALnO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba; Ln = Ce, Pr, Tb$) Oxides as Environmentally Friendly Yellow Pigments*. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2017, 125(8), 652-656. ISSN 1348-6535. Dostupné z: doi:10.2109/jcersj2.17118
47. YONGVANICH, N., K. SRITHONG, W. KAEWBUDSA a P. VISUTTIPITUKUL. *New Cr-Doped $SrTiO_3$ Ceramic Color Pigments*. *Applied Mechanics and Materials*. 2014, 709, 346-349. ISSN 1662-7482. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.709.346
48. JOSE, S., A. JAYAPRAKASH, S. LAHA, S. NATARAJAN, K.G. NISHANTH a M.L.P. REDDY. *$YIn_{0.9}Mn_{0.1}O_3-ZnO$ Nano-pigment Exhibiting Intense Blue Color with Impressive Solar Reflectance*. *Dyes and Pigments*. 2016, 124, 120-129. ISSN 01437208. Dostupné z: doi:10.1016/j.dyepig.2015.09.014
49. FORTUÑO-MORTE, M., P. SERNA-GALLÉN, H. BELTRÁN-MIR a E. CORDONCILLO. *A New Series of Environment-friendly Reddish Inorganic Pigments*

- Based on AFeO₃ (A = Ln, Y) with High NIR Solar Reflectance. Journal of Materiomics.* 2021, 7(5), 1061-1073. ISSN 23528478. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmat.2021.02.002
50. GUELI, A. M., G. BONFIGLIO, S. PASQUALE a S. O. TROJA. *Effect of Particle Size on Pigments Colour.* 2017, 42(2), 236-243. ISSN 03612317. Dostupné z: doi:10.1002/col.22062
51. WANG, S., A. A. YOUSEFI AMIN, L. WU, M. CAO, Q. ZHANG a T. AMERI. *Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Stability, and Optoelectronic Applications. Small Structures.* 2021, 2(3). ISSN 2688-4062. Dostupné z: doi:10.1002/sstr.202000124
52. GULTEKIN, B., A. KEMAL HAVARE, S. SIYAHJANI, H. IBRAHIM CIFTCI a M. CAN. *Perovskite Nanoparticles. Perovskite and Piezoelectric Materials.* IntechOpen, 2021. ISBN 978-1-78985-665-1. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.94588
53. TANG, Y., L. GOMEZ, A. LESAGE, et al. *Highly Stable Perovskite Supercrystals via Oil-in-Oil Templating. Nano Letters.* 2020, 20(8), 5997-6004. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.0c02005
54. DEY, A., J. YE, A. DE, et al. *State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals. ACS Nano.* 2021, 15(7). ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.0c08903
55. ZHANG, X., C. SUN, Y. ZHANG, et al. *Bright Perovskite Nanocrystal Films for Efficient Light-Emitting Devices. The Journal of Physical Chemistry Letters.* 2016, 7(22), 4602-4610. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcllett.6b02073
56. LI, G., F. W. R. RIVAROLA, N. J. L. K. DAVIS, et al. *Highly Efficient Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Diodes Enabled by a Universal Crosslinking Method. Advanced Materials.* 2016, 28(18), 3528-3534. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201600064
57. MORGAN, R. A., K. D. CHOQUETTE a D. G. DEPPE. *Vertical-cavity Surface-emitting Lasers: Present and Future.* 1997-4-4, 14-26. Dostupné z: doi:10.1117/12.271061
58. WANG, Y., X. LI, V. NALLA, H. ZENG a H. SUN. *Solution-Processed Low Threshold Vertical Cavity Surface Emitting Lasers from All-Inorganic Perovskite Nanocrystals. Advanced Functional Materials.* 2017, 27(13). ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201605088
59. LIU, C., Q. ZENG, H. WEI, Y. YU, Y. ZHAO, T. FENG a B. YANG. *Metal Halide Perovskite Nanocrystal Solar Cells: Progress and Challenges. Small Methods.* 2020, 4(10). ISSN 2366-9608. Dostupné z: doi:10.1002/smt.202000419

60. QIN, K., B. DONG a S. WANG. *Improving the Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells from Material to Structure. Journal of Energy Chemistry.* 2019, 33, 90-99. ISSN 20954956. Dostupné z: doi:10.1016/j.jechem.2018.08.004
61. MAYER, A., N. POURDAVOUD, Z. DOUKKALI, et al. *Upgrading of Methylammonium Lead Halide Perovskite Layers by Thermal Imprint. Applied Physics A.* 2021, 127(4). ISSN 0947-8396. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-021-04366-3
62. RAJAGOPAL, A., K. YAO a A. K.-Y. JEN. *Toward Perovskite Solar Cell Commercialization: A Perspective and Research Roadmap Based on Interfacial Engineering. Advanced Materials.* 2018, 30(32). ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201800455
63. HESSE JR., R. W. *Jewelrymaking through History: An Encyclopedia (Handicrafts through World History). Greenwood Publishing Group,* 2007. ISBN 9780313335075.
64. OHTA, H. *Thermoelectrics Based on Strontium Titanate. Materials Today.* 2007, 10(10), 44-49. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/S1369-7021(07)70244-4
65. MARQUES, A. *Advanced Si Pad Detector Development and SrTiO₃ Studies by Emission Channeling and Hyperfine Interaction Experiments* [online]. 2009 [cit. 2022-03-03]. Dostupné z: https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/1643/10/19741_ulsd_re487_10_Chapter2.pdf
66. PFAFF, G. *Inorganic Pigments.* Darmstadt: De Gruyter, 2017. ISBN 9783110484502.
67. DEVORE, J. R. *Refractive Indices of Rutile and Sphalerite. Journal of the Optical Society of America.* 1951, 41(6). ISSN 0030-3941. Dostupné z: doi:10.1364/JOSA.41.000416
68. PONGTHIPPITAK, B., P. WONGTHA, P. REABROY, P. KUNSUWAN a S. THOUNTOM. *Dielectric Properties of SrTiO₃ Ceramics Synthesis by Hybrid Method. Journal of Physics: Conference Series.* 2018, 1144. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/1144/1/012162
69. MUHAMAD, N. F., R. A. MAULAT OSMAN, M. S. IDRIS, M. N. MOHD YASIN a M. H. A. WAHID. *Physical and Electrical Properties of SrTiO₃ and SrZrO₃. EPJ Web of Conferences.* 2017, 162. ISSN 2100-014X. Dostupné z: doi:10.1051/epjconf/201716201052
70. CONSTABLE, S. *Geomagnetic Induction Studies. Treatise on Geophysics. Elsevier,* 2015, 219-254. ISBN 9780444538031. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-53802-4.00101-9

71. RODENBÜCHER, C., C. GUGUSCHEV, C. KORTE, S. BETTE a K. SZOT. *Is Reduced Strontium Titanate a Semiconductor or a Metal?. Crystals*. 2021, 11(7). ISSN 2073-4352. Dostupné z: doi:10.3390/cryst11070744
72. EKUMA, C. E., M. JARRELL, J. MORENO a D. BAGAYOKO. *First Principle Electronic, Structural, Elastic, and Optical Properties of Strontium Titanate. AIP Advances*. 2012, 2(1). ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.3700433
73. MARSHALL, M. S. J., A. E. BECERRA-TOLEDO, L. D. MARKS a M. R. CASTELL. *Defects on Strontium Titanate. Defects at Oxide Surfaces. Cham: Springer International Publishing*, 2015, 327-349. Springer Series in Surface Sciences. ISBN 978-3-319-14366-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-14367-5_11
74. DEAK, D. S., F. SILLY, D. T. NEWELL a M. R. CASTELL. *Ordering of TiO₂ -Based Nanostructures on SrTiO₃ (001) Surfaces. The Journal of Physical Chemistry B*. 2006, 110(18), 9246-9251. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp060954x
75. CHEN, C., H. ZHUANG, X. ZHU, D. ZHANG, K. ZHOU a H. YAN. *Effect of Ca Substitution Sites on Dielectric Properties and Relaxor Behavior of Ca Doped Barium Strontium Titanate Ceramics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015, 26(4), 2486-2492. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-015-2710-3
76. LIU, X. a K. SOHLBERG. *Theoretical Calculations on Layered Perovskites: Implications for Photocatalysis. Complex Metals*. 2014, 1(1), 138-138. ISSN 2164-232X. Dostupné z: doi:10.1080/2164232X.2014.921386
77. BUEKENHOUDT, A., A. KOVALEVSKY, J. LUYTEN a F. SNIJKERS. *Basic Aspects in Inorganic Membrane Preparation. Comprehensive Membrane Science and Engineering*. Elsevier, 2010, 217-252. ISBN 9780080932507. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-093250-7.00011-6
78. ROCHA-RANGEL, E., W.J. PECH-RODRÍGUEZ, J. L. HERNANDEZ a C. CALLES. *Synthesis of SrTiO₃ by the Calcination of SrCO₃ and TiO₂ Mixtures Intensively Ground by Means of High Energy Milling. Archives of Metallurgy and Materials*. 2020, 2(65), 621-626. Dostupné z: doi:10.24425/amm.2020.132801
79. BERBENNI, V., A. MARINI a G. BRUNI. *Effect of Mechanical Activation on the Preparation of SrTiO₃ and Sr₂TiO₄ Ceramics from the Solid State System SrCO₃-TiO₂. Journal of Alloys and Compounds*. 2001, 329(1-2), 230-238. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-8388(01)01574-2
80. NAIDU, K. Chandra Babu, T. Sofi SARMASH, M. MADDIAIAH, V. Narasimha REDDY a T. SUBBARAO. *Structural and Dielectric Properties of CuO-doped SrTiO₃*

- Ceramics. Journal of Ovonic Research.* 2015, 99-106. Dostupné z: doi:10.1063/1.4917614
81. SUNDE, T. O. L., T. GRANDE a M.-A. EINARSRUD. *Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films. Handbook of Sol-Gel Science and Technology.* Cham: Springer International Publishing, 2016, 1-30. ISBN 978-3-319-19454-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-19454-7_130-1
 82. TAKENOUCI, H., T. IMAI, H. MAE, et al. *Synthesis and Thermoelectric Properties of Y Doped SrTiO₃ by Modified Pechini's Method. MRS Proceedings.* 2007, 1044, 1044-U06-11. ISSN 0272-9172. Dostupné z: doi:10.1557/PROC-1044-U06-11
 83. DIMESSO, L. *Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol-Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. Handbook of Sol-Gel Science and Technology.* Cham: Springer International Publishing, 2016, 1-22. ISBN 978-3-319-19454-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-19454-7_123-1
 84. KRACKER, M., C. THIEME, J. HÄSSLER a C. RÜSSEL. *Sol-gel Powder Synthesis and Preparation of Ceramics with High- and Low-temperature Polymorphs of Ba_xSr_{1-x}Zn₂Si₂O₇ (x=1 and 0.5): A Novel Approach to Obtain Zero Thermal Expansion. Journal of the European Ceramic Society.* 2016, 36(8), 2097-2107. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.023
 85. ROMAO, C.P., K.J. MILLER, C.A. WHITMAN, M.A. WHITE a B.A. MARINKOVIC. *Negative Thermal Expansion (Thermomiotic) Materials. Comprehensive Inorganic Chemistry II.* Elsevier, 2013, 2013, 127-151. ISBN 9780080965291. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-097774-4.00425-3
 86. NAVAS, D., S. FUENTES, A. CASTRO-ALVAREZ a E. CHAVEZ-ANGEL. *Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. Gels.* 2021, 7(4). ISSN 2310-2861. Dostupné z: doi:10.3390/gels7040275
 87. MA, Y., Z. WU, H. WANG, et al. *Synthesis of Nanocrystalline Strontium Titanate by a Sol-gel Assisted Solid Phase Method and its Formation Mechanism and Photocatalytic Activity. CrystEngComm.* 2019, 21(26), 3982-3992. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/C9CE00495E
 88. NUNOCHA, P., M. KAEWPANHA, T. BONGKARN, A. PHURUANGRAT a T. SURIWONG. *A New Route to Synthesizing La-doped SrTiO₃ Nanoparticles Using the Sol-gel Auto Combustion Method and Their Characterization and Photocatalytic Application. Materials Science in Semiconductor Processing.* 2021, 134. ISSN 13698001. Dostupné z: doi:10.1016/j.mssp.2021.106001

89. HUSSAIN, T., M. JUNAID a H.A. QAYYUM. *Preparation of Ba-doped SrTiO₃ Photocatalyst by Sol-gel Method for Hydrogen Generation. Chemical Physics Letters.* 2020, 754. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/j.cplett.2020.137741
90. KALYANI, V., B. S. VASILE, A. IANCULESCU, A. TESTINO, A. CARINO, M. T. BUSCAGLIA, V. BUSCAGLIA a P. NANNI. *Hydrothermal Synthesis of SrTiO₃: Role of Interfaces.* 2015, 15(12), 5712-5725. ISSN 1528-7483. Dostupné z: doi:10.1021/acs.cgd.5b00770
91. JIANG, D., X. SUN, X. WU, L. SHI a F. DU. *Hydrothermal Synthesis of Single-crystal Cr-doped SrTiO₃ for Efficient Visible-light Responsive Photocatalytic Hydrogen Evolution. Materials Research Express.* 2020, 7(1). ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/ab660d
92. LIN, H.-y. a L.-T. CIAN. *Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of SrTiO₃: Rh for Photocatalytic Z-scheme Overall Water Splitting. Applied Sciences.* 2019, 9(1). ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app9010055
93. CANU, G. a V. BUSCAGLIA. *Hydrothermal Synthesis of Strontium Titanate: Thermodynamic Considerations, Morphology Control and Crystallisation Mechanisms. CrystEngComm.* 2017, 19(28), 3867-3891. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/C7CE00834A
94. MONROS, G. *Pigment, Ceramic. Encyclopedia of Color Science and Technology.* New York, NY: Springer New York, 2014, 1-15. ISBN 978-3-642-27851-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-27851-8_181-3
95. COSTA, M. *Toxicity and Carcinogenicity of Cr(VI) in Animal Models and Humans. Critical Reviews in Toxicology.* 2008, 27(5), 431-442. ISSN 1040-8444. Dostupné z: doi:10.3109/10408449709078442
96. *2002/95/EC: Directive on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS 1).* In: 2002. Dostupné také z: https://ec.europa.eu/environment/topics/waste-and-recycling/rohs-directive_en
97. *EC 1907/2006: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH).* In: 2006. Dostupné také z: https://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_en.htm
98. GARCÍA, A., R. GALINDO, C. GARGORI, S. CERRO, M. LLUSAR a G. MONRÓS. *Ceramic Pigments Based on Chromium Doped Alkaline Earth Titanates. Ceramics International.* 2013, 39(4), 4125-4132. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2012.10.267

99. WANG, L., K. OKADA, M. SODENAGA, Y. HIKIMA, M. OHSHIMA, T. SEKIGUCHI a H. YANO. *Effect of Surface Modification on the Dispersion, Rheological Behavior, Crystallization Kinetics, and Foaming Ability of Polypropylene/cellulose Nanofiber Nanocomposites*. *Composites Science and Technology*. 2018, 168, 412-419. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2018.10.023
100. ANJU, V.P. a S. K. NARAYANANKUTTY. *Impact of Bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulphide on the Properties of PMMA/Cellulose Composite*. *Polymer*. 2017, 119, 224-237. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2017.05.034
101. MAO, Z., Z. YANG a J. ZHANG. *SrTiO₃ as a New Solar Reflective Pigment on the Cooling Property of PMMA-ceramic Composites*. *Ceramics International*. 2019, 45(13), 16078-16087. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2019.05.124
102. OSHIDA, Y. *Oxidation and Oxides. Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. Elsevier, 2013, 87-115. ISBN 9780444626257. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-62625-7.00004-2
103. ČAPEK, L., M. HÁJEK, V. LOCHAŘ a J. SHÁNĚLOVÁ. *Jak se propočítat přes základy fyzikální chemie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2017. ISBN 978-807-5600-899.
104. VOZNIUK, O., N. TANCHOUX, J.-M. MILLET, S. ALBONETTI, F. DI RENZO a F. CAVANI. *Spinel Mixed Oxides for Chemical-Loop Reforming: From Solid State to Potential Application*. *Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis*. Elsevier, 2019, 281-302. *Studies in Surface Science and Catalysis*. ISBN 9780444641274. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-64127-4.00014-8
105. FAN, Y., Y. LIU, H. CUI, W. WANG, Q. SHANG, X. SHI, G. CUI a B. TANG. *Photocatalytic Overall Water Splitting by SrTiO₃ with Surface Oxygen Vacancies*. *Nanomaterials*. 2020, 10(12). ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano10122572
106. CHIANG, T. H., H. LYU, T. HISATOMI, Y. GOTO, T. TAKATA, M. KATAYAMA, T. MINEGISHI a K. DOMEN. *Efficient Photocatalytic Water Splitting Using Al-Doped SrTiO₃ Coloaded with Molybdenum Oxide and Rhodium–Chromium Oxide*. *ACS Catalysis*. 2018, 8(4), 2782-2788. ISSN 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/acscatal.7b04264
107. CUI, J., X. YANG, Z. YANG, et al. *Zr–Al co-doped SrTiO₃ with Suppressed Charge Recombination for Efficient Photocatalytic Overall Water Splitting*. *Chemical Communications*. 2021, 57(81), 10640-10643. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/D1CC04514H

108. LI, R., C. ZHANG, J. LIU, J. ZHOU a L. XU. *A Review on the Electrical Properties of Doped SrTiO₃ as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells*. *Materials Research Express*. 2019, 6(10). ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/ab4303
109. HUI, S. a A. PETRIC. *Evaluation of Yttrium-doped SrTiO₃ as an Anode for Solid Oxide Fuel Cells*. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, 22(9-10), 1673-1681. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(01)00485-X
110. SZAFRANIAK, B., Ł. FUŚNIK, J. XU, F. GAO, A. BRUDNIK a Artur RYDOSZ. *Semiconducting Metal Oxides: SrTiO₃, BaTiO₃ and BaSrTiO₃ in Gas-Sensing Applications*. *Coatings*. 2021, 11(2). ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings11020185
111. HARA, T. a T. ISHIGURO. *SrTiO₃ -Based Microfabricated Oxygen Sensors*. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2009, 48(9). ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.48.09KA17
112. ORTMANN, J. E., M. A. DUNCAN a A. A. DEMKOV. *Designing Near-infrared Electro-optical Devices from the SrTiO₃/LaAlO₃ Materials System*. *Optical Materials Express*. 2019, 9(7). ISSN 2159-3930. Dostupné z: doi:10.1364/OME.9.002982
113. CHEN, G., P. ZHANG, L. PAN, L. QI, F. YU a C. GAO. *Flexible Nonvolatile Resistive Memory Devices Based on SrTiO₃ Nanosheets and Polyvinylpyrrolidone Composites*. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017, 5(37), 9799-9805. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C7TC03481D
114. HOU, C., W. HUANG, W. ZHAO, D. ZHANG, Y. YIN a X. LI. *Ultrahigh Energy Density in SrTiO₃ Film Capacitors*. 2017, 9(24), 20484-20490. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.7b02225
115. MCLELLAN, M. R., L. R. LIND a R. W. KIME. *Hue Angle Determinations and Statistical Analysis for Multiquadrant Hunter L,a,b data*. *Journal of Food Quality*. 1995, 18(3), 235-240. ISSN 0146-9428. Dostupné z: doi:10.1111/j.1745-4557.1995.tb00377.x
116. BHARMORIA, P., P. S. GEHLOT, H. GUPTA a A. KUMAR. *Temperature-Dependent Solubility Transition of Na₂SO₄ in Water and the Effect of NaCl Therein: Solution Structures and Salt Water Dynamics*. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2014, 118(44), 12734-12742. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp507949h
117. PATNAIK, P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 00-704-9439-8.
118. CUBILLAS, J. E. a M. JAPITANA. *The Application of Support Vector Machine (SVM) Using Cielab Color Model, Color Intensity and Color Constancy as Features for Ortho*

- Image Classification of Benthic Habitants in Hinatuan, Surigao Del Sur, Philippines. The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences.* 2016, XLI-B7, 189-194. ISSN 2194-9034. Dostupné z: doi:10.5194/isprs-archives-XLI-B7-189-2016
119. GAO, Q., X. WU a Y. FAN. *Solar Spectral Optical Properties of Rutile TiO₂ Coated Mica–titania Pigments. Dyes and Pigments.* 2014, 109, 90-95. ISSN 01437208. Dostupné z: doi:10.1016/j.dyepig.2014.04.028
120. ŠULCOVÁ, P. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení.* Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-807-3950-576.
121. SONG, X. a J.-F. BOILY. *Surface and Bulk Thermal Dehydroxylation of FeOOH Polymorphs. The Journal of Physical Chemistry A.* 2016, 120(31), 6249-6257. ISSN 1089-5639. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpca.6b04294
122. BERA, J. a S.K. ROUT. *SrTiO₃–SrZrO₃ solid solution: Phase formation kinetics and mechanism through solid-oxide reaction. Materials Research Bulletin.* 2005, 40(7), 1187-1193. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2005.03.029
123. KLINKOVA, L. A., V. I. NIKOLAICHIK, N. V. BARKOVSKII a V. K. FEDOTOV. *Thermal Stability of Bi₂O₃. Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2007, 52(12), 1822-1829. ISSN 0036-0236. Dostupné z: doi:10.1134/S0036023607120030

6 Příloha

6.1 Vzorník pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

	x			
1000 °C Plný tón	0,03	0,05	0,10	0,15
Reakční směs 1 (FeOOH)				
Reakční směs 2 (FeSO ₄)				
Reakční směs 3 (Fe ₃ O ₄)				

	x			
1000 °C Ředěný tón 1:1	0,03	0,05	0,10	0,15
Reakční směs 1 (FeOOH)				
Reakční směs 2 (FeSO ₄)				
Reakční směs 3 (Fe ₃ O ₄)				










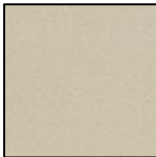
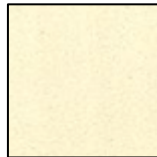
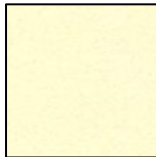
	x			
1100 °C Plný tón	0,03	0,05	0,10	0,15
Reakční směs 1 (FeOOH)				
Reakční směs 2 (FeSO ₄)				
Reakční směs 3 (Fe ₃ O ₄)				











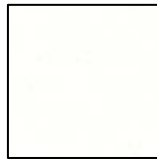

	x			
1100 °C Ředěný tón 1:1	0,03	0,05	0,10	0,15
Reakční směs 1 (FeOOH)				
Reakční směs 2 (FeSO ₄)				
Reakční směs 3 (Fe ₃ O ₄)				













	x			
1200 °C Plný tón	0,03	0,05	0,10	0,15
Reakční směs 1 (FeOOH)				
Reakční směs 2 (FeSO ₄)				
Reakční směs 3 (Fe ₃ O ₄)				



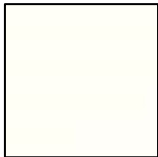
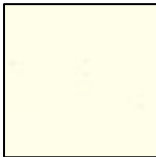


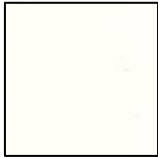

	x			
1200 °C Ředěný tón 1:1	0,03	0,05	0,10	0,15
Reakční směs 1 (FeOOH)				
Reakční směs 2 (FeSO ₄)				
Reakční směs 3 (Fe ₃ O ₄)				

6.2 Vzorník pigmentů typu $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$

	y			
Plný tón	0,05	0,10	0,15	0,20
1000 °C				
1100 °C				
1200 °C				

	y			
Ředěný tón 1:1	0,05	0,10	0,15	0,20
1000 °C				
1100 °C				
1200 °C				

	y			
<i>Plný tón</i>	0,30	0,40	0,60	0,80
<i>1000 °C</i>				
<i>1100 °C</i>				
<i>1200 °C</i>				

	y			
<i>Ředěný tón 1:1</i>	0,30	0,40	0,60	0,80
<i>1000 °C</i>				
<i>1100 °C</i>				
<i>1200 °C</i>	