

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2025

Karolína Jasanská

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Příprava dusíkem dopovaných perovskitových sloučenin
Bakalářská práce

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Karolína Jasanská**
Osobní číslo: **C21115**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Příprava dusíkem dopovaných perovskitových sloučenin**
Zadávací katedra: **Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

Vypracujete bakalářskou práci zaměřenou na přípravu a vlastnosti dusíkem dopované perovskitové sloučeniny SrTiO_3 metodou mechanoaktivace a následné kalcinace. Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly:

- Vypracujte literární rešerši o perovskitových sloučeninách a jejich možném dopování dusíkem, sírou nebo halogeny.
- Navrhněte podmínky mechanoaktivace a sledujte vliv vstupních surovin s různým zdrojem dusíku na přípravu perovskitové sloučeniny SrTiO_3 dopované dusíkem.
- Popište vliv výchozích surovin na změnu některých fyzikálně-chemických vlastností připravených sloučenin, např. prvkové a fázové složení produktů, měrný povrch, distribuci velikosti částic, barevné parametry.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání bakalářské práce: **17. února 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2025**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

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

V Pardubicích dne 17. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem „Příprava dusíkem dopovaných perovskitových sloučenin“ jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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 30.06.2025

Karolína Jasanská v. r.

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



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



PODĚKOVÁNÍ:

Ráda bych touto cestou poděkovala své vedoucí práce, doc. Ing. Žanetě Dohnalové Ph.D., za cenné rady, odborné vedení a trpělivost během celého procesu tvorby této práce. Dále chci poděkovat Ing. Jiřímu Stibralovi a doc. Ing. Pavle Honcové Ph.D. za pomoc s termickou analýzou.

ANOTACE

Tato práce se věnuje přípravě dusíkem dopovaného SrTiO₃. Byly testovány tři zdroje sloučenin obsahujících dusík vázaný v různých formách, hexamethylenetetraamin, močovina a uhličitan amonný. Syntéza byla provedena pomocí mechanoaktivace vstupních surovin v planetovém mlýnu a následnou kalcinací. Složení připravených sloučenin bylo zkoumáno elementární analýzou a dále bylo ověřováno jejich fázové složení, barevné vlastnosti, distribuce velikosti částic a velikost specifického povrchu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Perovskity, mechanoaktivace, dopování dusíkem

TITLE

Preparation of nitrogen-doped perovskite compounds

ANNOTATION

The thesis deals with the topic of nitrogen doped SrTiO₃. Three kinds of doping sources were tested, hexamethylenetetramine, urea and ammonium carbonate. The synthesis consists of mechanoactivation of the input raw materials in a planetary mill and subsequent calcination. The composition of the prepared compounds was investigated by elemental analysis and their phase composition, colour properties, particle size distribution and specific surface area were further verified.

KEYWORDS

Perovskites, mechanoactivation, nitrogen doping

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK	10
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	11
ÚVOD	12
1 Teoretická část	13
1.1 Perovskitové sloučeniny	13
1.1.1 Perovskitové oxidy	14
1.1.1.1 Struktura ReO_3	14
1.1.2 Vrstvené perovskity	15
1.1.3 Dvojné perovskity	15
1.1.4 Halidové perovskity	15
1.1.5 Hybridní organicko-anorganické perovskity	16
1.1.6 Toleranční faktor a stabilita perovskitových struktur	17
1.1.7 Využití perovskitových sloučenin	17
1.1.8 Dopování perovskitových sloučenin	18
1.1.8.1 Dopování sírou	18
1.1.8.2 Dopování dusíkem	19
2 Experimentální část	20
2.3 Syntézní postup	21
2.3.1 Mechanická aktivace výchozí směsi	21
2.3.2 Kalcinace	22
2.4 Charakterizace připravených produktů	22
2.4.1 Elementární analýza	22
2.4.2 Fázové složení produktů	22
2.4.3 Měření distribuce velikosti částic	22
2.4.4 Měření specifického povrchu	23
2.4.5 Měření barevnosti	23
2.4.6 Termická analýza	23
3 Výsledky a diskuse	24
3.1 Výsledky elementární analýzy	24
3.2 Výsledky rentgenové difrakční analýzy	25
3.3 Výsledky měření distribuce velikosti částic	31
3.4 Výsledky měření specifického povrchu	32

3.5	Výsledky měření barevných parametrů	33
3.6	Výsledky termické analýzy	35
4	Závěr	38
5	Literatura.....	39

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: a) hlavní strukturální jednotka perovskitu, b) polyedrický model struktury [4]	13
Obrázek 2: Porovnání ReO_3 struktury (a) a perovskitové struktury (b) [12].....	15
Obrázek 3: Difraktogram vzorku 1A	26
Obrázek 4: Difraktogram vzorku 1B	27
Obrázek 5: Difraktogram vzorku 2A	28
Obrázek 6: Difraktogram vzorku 2B	28
Obrázek 7: Difraktogram vzorku 3A	29
Obrázek 8: Difraktogram vzorku 3B	29
Obrázek 9: Difraktogram vzorku 4A	30
Obrázek 10: Difraktogram vzorku 4B	31
Obrázek 11: Termoanalytické křivky vzorku 2A.....	36
Obrázek 12: Termoanalytické křivky vzorku 3A.....	36
Tabulka 1. Složení a značení vzorků.....	21
Tabulka 2. Obsah prvků v připravených sloučeninách	24
Tabulka 3: Scale faktor fází pro vzorky A	25
Tabulka 4: Scale faktor fází pro vzorky B	26
Tabulka 5. Střední hodnoty velikosti částic vzorků A	31
Tabulka 6. Střední hodnoty velikosti částic vzorků B	32
Tabulka 7. Specifický povrch vzorků A.....	32
Tabulka 8. Specifický povrch vzorků B	32
Tabulka 9. Barevné parametry vzorků	35

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

ΔE^*_{CIE}	celková barevná diference
a^*	souřadnice barevnosti
b^*	souřadnice barevnost
CIE	Internationa commission of illumination
d_{10}	dolní percentil velikosti částic
d_{50}	velikost částic medián
d_{90}	horní percentil velikosti částic
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
L^*	souřadnice vyjadřující jas
MA	methylamin
OCM	oxidative coupling of methane (oxidativní zdvojení methanu)
ORR	oxygen reduction reaction
PEA	fenylehtylamin
RSIN	Reflectance Specular Included
S	sytost barvy
t	toleranční faktor
TG	termogravimetrická analýza
VIS	viditelné záření
XRD	rentgenová difrakční analýza
μ	oktaedrální faktor

ÚVOD

Perovskitové oxidy tvoří část perovskitových sloučenin, jejichž obecný vzorec je ABX_3 . Tato struktura jim umožňuje vysokou variabilitu chemického složení, což hraje klíčovou roli při úpravě fyzikálně-chemických vlastností těchto sloučenin jako je elektrická vodivost, magnetismus, optické vlastnosti nebo katalytické vlastnosti. Pro vývoj nových materiálů založených na struktuře perovskitu je tak klíčová jejich schopnost přijímat do pozic A i B, případně aniontové submřížky různé substituenty [1].

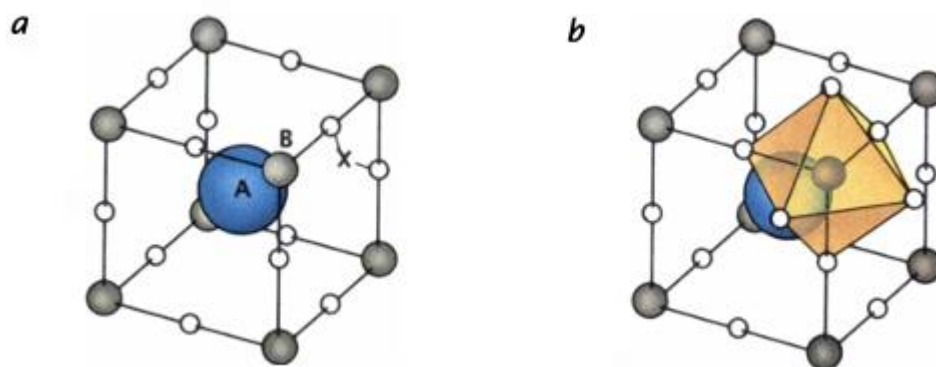
Tato práce se zabývá přípravou sloučeniny, ve které je kyslík z části nahrazen dusíkem. Právě tato změna ve struktuře by mohla vést ke změně vlastností výchozí sloučeniny, např. ke změně termické stability, velikosti částic, odrazivosti ve VIS oblasti, krystalické struktury atd. V praktické části této práce byla dusíkem dopována perovskitová sloučenina $SrTiO_3$ metodou popsanou Wangem a kol.. Autoři práce vnášeli dusík do $SrTiO_3$ za pomoci mechanoaktivace. Jako zdroje dusíku byly použity hexamethylentetraamin, močovina a uhličitan amonný. Tato metoda umožnila začlenění dusíku do mřížky $SrTiO_3$, a to bez nutnosti vysokoteplotního žhání v amoniaku. Připravené sloučeniny vykazovaly rozšíření absorpce ve viditelné oblasti a byly zbarveny do žluta, změna těchto vlastností byla přímým důsledkem úspěšného dopování dusíkem [2].

Cílem této bakalářské práce bylo ověřit, zda se jedná o funkční a jednoduchou metodu dopování perovskitové sloučeniny dusíkem, a jak tato změna ve struktuře ovlivní vlastnosti sloučeniny. V budoucnu by se tak mohlo jednat o metodu, pomocí níž by se daly zlepšovat vlastnosti anorganických pigmentů založených na perovskitové struktuře.

1 Teoretická část

1.1 Perovskitové sloučeniny

Perovskit byl poprvé nalezen v první polovině 19. století německým mineralogem Gustavem Rose v pohoří Ural a pojmenován po ruském mineralogovi Lvovi Perovski. Jako perovskitové sloučeniny jsou tedy označovány sloučeniny se stejnou strukturou, jakou má perovskitový minerál [3]. Za tento minerál je pak považován titaničitán vápenatý (CaTiO_3), který vytváří ideální strukturu. Jeho buňka je tvořena vápníkem, jež je v poloze A, tedy ve středu struktury. Menší z kationtů, kterým je v tomto případě titan, je obklopen v rozích krychle a 12 atomů kyslíku se nachází ve středech hran [4].



Obrázek 1: a) hlavní strukturální jednotka perovskitu, b) polyedrický model struktury [4]

Perovskity by tedy měly mít obecný vzorec AB_8X_{12} , avšak vlivem sdílení atomů s okolními strukturami došlo ke zjednodušení [4]. Z toho plyne, že za perovskit lze označit jakoukoliv strukturu jež má obecný vzorec ABX_3 a krystalografickou strukturu shodnou s perovskitem [3]. V tomto vzorci jsou A a B typicky organické nebo anorganické kationty a X vystupuje jako aniont označující oxid nebo halogenid [5].

Struktura perovskitu, jež je vidět na obrázku 1, může být představena jako velký kladně nabitý kationt A, který se nachází ve středu struktury, která má tvar krychle. Kationt B, který je též kladně nabitý se pak nachází na rozích krychle. Anionty X, tedy záporně nabité atomy či molekuly se nalézají v polovině hran s atomy B [6].

V pozici kationtu A či B se pak může vyskytnout téměř jakýkoliv prvek z periodické tabulky. Výjimku tvoří prvky, které se za běžných podmínek vyskytují v plynné nebo kapalné fázi. Geometrie tohoto typu je velmi stabilní a zároveň flexibilní. Flexibilita této struktury umožňuje substituci do pozic A i B bez narušení struktury [6]. Vzhledem k této vlastnosti můžou být perovskity modifikovány, a tím upraveny jejich fyzikálně-chemické vlastnosti pro konkrétní aplikace [1].

1.1.1 Perovskitové oxidy

Perovskitové oxidy typu ABO_3 vykazují rozmanitost ve svých vlastnostech, mezi které patří feroelektricitu, feromagnetismus, supravodivost nebo fluorescence vhodná pro laserové použití. Antiferomagnetismus je u těchto sloučenin způsoben ideální kubickou perovskitovou strukturou, která podporuje tzv. supervýměnné interakce mezi magnetickými poly. Perovskity jsou z hlediska elektrické vodivosti převážně polovodiče, avšak některé z nich se díky svým dielektrickým vlastnostem využívají jako kapacitory [7]. Jejich vodivost lze zvýšit pomocí substituce dvojmocného kovu do pozice A, jinak souvisí s povahou valenčních elektronů. Díky svým optickým vlastnostem mohou být využity jako modelové systémy pro infračervenou, viditelnou a UV spektroskopii [1]. Oxidační stav kationtů ve struktuře pak může být různý. Může jít o kombinace A^+B^{5+} , $A^{2+}B^{4+}$ nebo $A^{3+}B^{3+}$. Případně může jít o defektní složení [6].

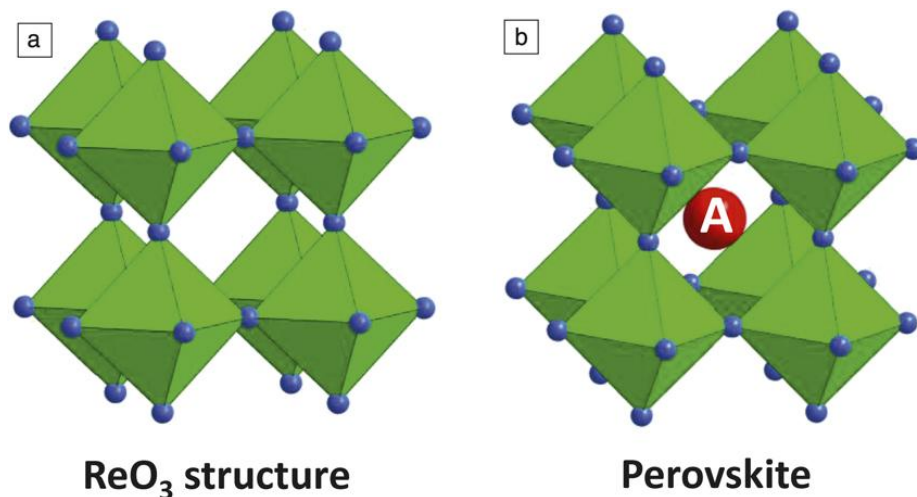
Příkladem struktury $A^+B^{5+}O_3$ je sloučenina $KNbO_3$. Tato sloučenina má feroelektrické a optoelektrické vlastnosti, díky nimž je vhodná pro aplikaci v optoelektronice. Její příprava probíhala pomocí hydrotermální syntézy v autoklávu při 160-200 °C a výchozími látkami byly Nb_2O_5 a KOH [8].

Pro strukturu $A^{2+}B^{4+}O_3$ může být jako příklad použit $BaTiO_3$, který se připravuje pomocí hydrotermálně-elektrochemické metody. Jedná se o feroelektrický materiál využívaný v elektronice [9].

$LaFeO_3$ je pak příkladem pro strukturu $A^{3+}B^{3+}O_3$. Tato sloučenina se dá připravit kombinací mechanochemické aktivace a žíhání. Její vlastnosti ji předurčují k využití v palivových článcích nebo jako katalyzátor [10].

1.1.1.1 Struktura ReO_3

Typickým příkladem jednoduché perovskitové struktury je oxid rheniový, přestože formálně postrádá kationt v pozici A. Na obrázku 2 vidíme jeho strukturu, jež je tvořena propojením vrcholů mezi oktaedry ReO_6 . Svým vzhledem pak struktura připomíná „dutý“ perovskit, proto ji lze označit za „prázdnou perovskitovou strukturu“. Prázdna pozice v této struktuře přispívá k vysoké elektrické vodivosti a mechanické pevnosti [11].



Obrázek 2: Porovnání ReO_3 struktury (a) a perovskitové struktury (b) [12]

1.1.2 Vrstvené perovskity

Obecný vzorec A_2BO_4 , představuje vrstvenou perovskitovou strukturu. Tato struktura je složena z opakující se perovskitové struktury ABO_3 a kamenné soli AO . Tuto fázi řadíme mezi Ruddlesden-Popperovi, jejíž obecný vzorec je $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ [13]. Tato struktura vykazuje vlastnosti supravodivosti, feroelektriky a schopnost vázat různé formy kyslíku. Díky tomu jsou využitelné například v OCM (oxidative coupling of methane – oxidativní zdvojení methanu). K tomuto využití byly testovány sloučeniny $SrLaXO_4$ (kde $X = Al, Fe, Co$) jako katalyzátory pro oxidační zdvojení methanu, proces přeměny methanu na methylové radikály, které jsou dále zpracovávány [14].

1.1.3 Dvojně perovskity

Tyto sloučeniny nalezneme pod obecným vzorcem $A_2BB'O_6$. Stejně jako ostatní perovskity i tyto vykazují širokou škálu možností, jak je využít, a to i díky své schopnosti kombinovat různé kationty a tím upravovat či měnit optické, elektrické i magnetické vlastnosti [15]. Příkladem sloučeniny, která patří do této skupiny perovskitů může být Ba_2GdSbO_6 , který lze připravit i ve formě nanokrystalů. Tato sloučenina má potenciál jako funkční keramický materiál [16].

1.1.4 Halidové perovskity

Jako příklad podobné struktury můžeme uvést také halidové perovskity, např. $MAPbI_3$, jenž mají obecný vzorec ABX_3 . Kationtu A odpovídá methylnammonium, kationtu B pak Pb^{2+}

a jako halogenid X vystupuje jodid. Sdílením vrcholů mezi oktaedry vzniká trojrozměrná síť. Tyto struktury se pak využívají v solárních panelech [12]. Halidové perovskity mají potenciál uplatnit se ve fotovoltaice, zejména pak jejich organicko-anorganické sloučeniny (např. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Tento materiál lze totiž snadno zpracovávat v roztoku a tvořit z něj tenké vrstvy [17].

Výkonnost a stabilita zařízení na bázi halidových perovskitů může být ovlivněna rozhraním mezi jednotlivými fázemi. Rozhodující tak může být přítomnost defektů nebo chemické složení povrchu. Ke zlepšení stability a účinnosti zařízení by tak mohla pomoci úprava rozhraní, kterou lze provést pomocí oxidových bariér, pasivačních molekul nebo samouspořádaných monovrstev [18].

1.1.5 Hybridní organicko-anorganické perovskity

Dalšími sloučeninami, které spadají do skupiny perovskitů s obecným vzorcem ABO_3 , jsou hybridní organicko-anorganické perovskity. Příkladem halogenidového organicko-anorganického perovskitu je struktura, ve které se v pozici kationtu A nachází organický kationt (např. methylamoniový), B je kovový kationt (např. Pb^{2+}) a X je halogenid (např. I^- , Br^-). Tyto materiály se aplikují ve fotovoltaice [12], díky svým skvělým optoelektronickým vlastnostem. Mezi tyto vlastnosti patří laditelný zakázaný pás, nízká efektivní hmotnost nosičů náboje a vysoká absorpce světla. Šířku zakázaného pásu, zejména u prvků obsahující těžké kovy, ovlivňuje spin-orbitální vazba [19].

Strukturální dynamika hybridních organicko-anorganických perovskitů je klíčovým faktorem ovlivňující jejich vlastnosti. Právě organické kationty, kterým může být methylamoniový kationt, mohou rotovat v krystalické mřížce. Tím pak dochází k lokálním fluktuacím symetrie, ty nám ovlivňují elektronovou strukturu a transportní vlastnosti. Tyto materiály vykazují flexibilitu a jsou mechanicky měkké, tyto vlastnosti mohou vést ke vzniku domén a fází. Tyto domény a fáze pak mohou mít vliv na životnost nosičů nábojů a účinnost solárních článků [20].

Oproti anorganickým perovskitům mají hybridní organicko-anorganické perovskity výrazně odlišné mechanické vlastnosti jako je nižší hodnota Youngova modulu nebo tvrdosti. Tato skutečnost je způsobena přítomností organických složek a slabšími mezimolekulárními interakcemi. Zároveň tyto vlastnosti může ovlivnit výběr složení a struktury. Příkladem může být výměna halogenidů (Cl^- , Br^- , I^-) či kationtu (Pb^{2+} , Sn^{2+}). Právě tyto změny složení vedou ke

změnám v mechanické odezvě. U některých sloučenin by pro jejich další aplikaci, mimo fotovoltaiku, mohl být rozhodující jejich Poissonův poměr nebo barokalorický efekt [21].

1.1.6 Toleranční faktor a stabilita perovskitových struktur

Za flexibilitou perovskitové struktury, která umožňuje širokou škálu substitucí je strukturální variabilita. Ta je dána geometrickými faktory, mezi důležité pak patří tzv. toleranční faktor (Goldschmidtův faktor), který značíme jako t . Jedná se o bezrozměrný parametr, který vyjadřuje poměr mezi iontovými poloměry. Tento parametr slouží jako indikátor geometrické vhodnosti pro vznik stabilní perovskitové fáze. Pro ideální kubickou perovskitovou strukturu je $t = 1$. Pro halogenové perovskity je hodnota t 0,81-1,11. Hodnoty mimo interval vedou deformacím mřížky, například příliš velkým kationtem A může dojít k vysokým hodnotám tolerančního faktoru, což může vést k přechodu do nežádoucích fází. Pro hodnocení geometrické stability lze použít také oktaedrální faktor μ [22].

Stabilita perovskitové fáze je důležitá například v oblasti fotovoltaiky. V této oblasti se využívají hybridní halogenidové perovskity (např. MAPbI_3), u těchto sloučenin je známo, že jsou stabilní pouze při určitém rozsahu t . Tyto hodnoty lze upravit do stabilního rozmezí částečnou substitucí kationtů nebo aniontů. Jedná se o strategii, která se využívá při návrhu nových perovskitových materiálů pro solární články [6].

Stabilitu perovskitů kromě geometrických faktorů může ovlivnit i iontová migrace, vlhkost, teplota nebo světelné záření. Tyto vnější vlivy mohou vést k degradaci materiálů, a proto je důležité navrhovat stabilní rozhraní a ochranné vrstvy [23].

1.1.7 Využití perovskitových sloučenin

Uplatnění nachází perovskitové materiály při výrobě mnohých zařízení [6]. Mezi více studované patří perovskitové oxidy, díky jejich multifunkčnímu charakteru [24]. Tyto materiály se vyznačují stabilní strukturou a mohou generovat velké množství sloučenin. Získávají tak značný význam v oborech jako jsou katalýza, solární technologie, ochrana životního prostředí, elektronika, geofyzika, astrofyzika, jaderná energetika, optika a medicína [6].

Perovskitové sloučeniny díky své krystalové struktuře umožňují ladění magnetických interakcí. Toto ladění se provádí prostřednictvím výměny kationtů, díky schopnosti přijímat široké spektrum substituentů, které vede k různorodému magnetismu. Tyto látky jsou schopny vykazovat jak feromagnetismus, tak antiferomagnetismus nebo skupenství zvané spinelové sklo. Pro vývoj materiálů využitelných ve spinotronice či magnetických senzorech je tato

variabilita důležitá [25]. Hybridní organicko-anorganické halogenidy mohou být využity v optoelektrice, proto je důležité znát jejich elektronovou strukturu. K tomuto účelu může být využita magneto-optická spektroskopie v silných magnetických polích. Díky této technice bylo možno ve struktuře $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ odhalit Landauovy hladiny [26]. Typ magnetismu, který se vyskytne u sloučeniny je ovlivněn vzdáleností mezi vrstvami a typem substituovaného kationtu [27].

1.1.8 Dopování perovkitových sloučenin

Již v předchozích kapitolách byl diskutován význam perovskitové struktury a její tolerance, co se substituentů týče. Právě možnost úpravy struktury těchto sloučenin dává možnost tvořit nové materiály. K tomu, jak danou sloučeninu dopovat, pak existuje více způsobů [28].

Při dopování perovskitových materiálů jinými prvky, kterými mohou být i nekovy dochází k modifikaci elektronové struktury, a tím i ke změně optických vlastností materiálů [6]. Kromě tohoto využití lze význam dopování pozorovat při možnosti stabilizace neobvyklých oxidačních stavů kovových kationtů, Tímto způsobem pak lze ovlivnit jak barvu, tak i chemickou odolnost výsledného materiálu [1].

1.1.8.1 Dopování sírou

Dopování může ovlivnit šířku zakázaného pásu a posun absorpčního spektra. Sloučenina LaFeO_3 , která již měla fotokatalytické vlastnosti, byla vystavena dopování za účelem zlepšit tyto vlastnosti. Dopovaným prvkem zde byla síra a jako její zdroj byla využita thiomocovina. Celý proces dopování spočíval v zahřátí směsi na $300\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodin. Tato metoda se ukázala jako účinná a připravené nanočástice dopovaného LaFeO_3 , které vykazovaly vyšší fotokatalytickou aktivitu oproti původní sloučenině, by mohly být využity například v superkapacitorech [29].

Dopování sírou se dá využít i u jiných perovskitů jako jsou LaCoO_3 , LaNiO_3 a LaFeO_3 , které sami o sobě mají potenciál elektrokatalyzátorů. Zde bylo dopování využito za účelem ovlivnění elektronové struktury a vodivosti. Dopované sloučeniny, pak mohou být využity pro elektrokatalýzu v Zn-vzduchových akumulátorech [30].

K ovlivnění elektronové struktury lze síru využít i sloučeninu $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, dopování dále ovlivnilo vodivost a specifický povrch. Změna vlastností této sloučeniny je požadována s vidinou lepší využitelnosti v oblasti udržitelných obnovitelných zdrojů energie. Dopování

sloučeniny bylo provedeno v pevné fázi se síranem amonným. Reakce probíhala po dobu 10 h během mechanoaktivace v mlýnu, následovalo vysušení, kalcinace a mletí, které mělo zajistit homogenitu vzorku. Vytvořené sloučeniny byly testovány na ORR (oxygen reduction reaction), která ukázala vyšší elektrokatalytický výkon sloučenin vzniklých dopováním [31].

1.1.8.2 Dopování dusíkem

Pokud je v perovskitové struktuře kyslík, byť jen částečně, nahrazen dusíkem, dojde ke změně šířky zakázaného pásu a absorpční spektrum se posune směrem k viditelné oblasti. Právě tento jev je pak možno využít při vývoji fotokatalyzátorů. To, jaké vlastnosti bude připravená sloučenina mít lze ovlivnit zdrojem dusíku a podmínkami reakce. Reakce může být prováděna mechanochemicky, ale častěji se využívá reakce s plynným amoniakem [32].

Jako bifunkční katalyzátor při reakci ORR se dá využít také dusíkem dopovaný LaMnO_3 . Zavedením dusíku do struktury dochází ke změně v elektronové struktuře, tato změna se pak může projevit u adsorpce meziproductů při reakci, kterou daná sloučenina katalyzuje. ORR je reakce, při kterém dochází k redukci kyslíku a vzniká voda. Tato reakce se často využívá jako zdroj energie. Dopování této sloučeniny může probíhat reakcí s plynným amoniakem [33].

Dusíkem dopovaný vrstvený perovskit $\text{AB}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ nachází uplatnění jako fotokatalyzátor. Dopovaný dusík pozměňuje elektronovou strukturu a tím absorbovanou část viditelného světla. Dusík byl do struktury dopován reakcí plyn-pevná látka a jako prekuzor byl použit amoniak [34]. Další sloučenina, u které byl pozorován vliv dopovaného dusíku na absorpční vlastnosti byl BaTiO_3 . Dusík byl dopován pomocí dusíkového plazmatu a tenké vrstvy pak byly studovány na substrátu SrTiO_3 [35].

Dusíkem dopované perovskitové oxidy, tedy nachází uplatnění ve fotokatalýzy. U sloučeniny SrTiO_3 se díky dopování dusíku posunul absorpční pás k viditelné oblasti světla, u původní sloučeniny se jednalo o ultrafialovou oblast záření. Stejně tak byl prokázán vliv různých zdrojů dusíku a reakčních podmínek. Příprava tak dopované sloučeniny pak měla výhodu v jednoduchém mechanickém postupu, u kterého nebylo nutné využít atmosféru amoniaku [2].

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie

Titaničitan strontnatý	SrTiO_3	ThermoFisher, ČR
Hexamethylentatramin	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	Lach-Ner, s.r.o., ČR
Uhličitan amonný	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Merck spol. s.r.o., NSR
Močovina	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	LACHEMA, a.s., ČR
Destilovaná voda	H_2O	Univerzita Pardubice, ČR
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Univerzita Pardubice, ČR
Dekahydrát pyrofosforečnanu tetrasodného	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Lachema Brno, ČR
LUXOL	Akrylový lak	AzkoNobel, ČR

2.2 Použité zařízení

Váhy laboratorní HF 2000 G EC	A&D Instruments, UK
Váhy laboratorní KERN 510-63	Gottl. KERN & Sohn GmbH, Germany
Planetový mlýn Pulverisette 7 premium line	Fritsch, GmbH, SRN
Laboratorní vypalovací pec	Clasic CZ s.r.o., ČR
Spektrofotometr UltraScan VIS	HunterLab, USA
Rentgenový difraktometr MiniFlex 600	Rigaku, Japonsko
Granulometr Mastersizer 3000 MU	Malvern Pananalytical, VB
BET analyzátor Nova 1200e	Quantachrome Instruments, USA
CHNS analyzátor Vario MICRO Cube	Elementar Analysensysteme GmbH, SRN
LAB SYS EVO	Setaram Industrial
Bílý lesklý papír	
Birdův aplikátor (100 μm)	
Běžné laboratorní vybavení	

2.3 Syntézní postup

2.3.1 Mechanická aktivace výchozí směsi

Pro danou práci byly připraveny dvě sady vzorků, které byly dále zpracovány různými způsoby. Obě sady byly naváženy na laboratorních vahách s přesností na jedno desetinné místo. Jak je uvedeno v tabulce 1, v každé sadě byly vždy 4 vzorky.

Tabulka 1. Složení a značení vzorků

Označení vzorku	Složení vzorku
1A	8 g SrTiO ₃ + 2 g (NH ₄) ₂ CO ₃
2A	10 g SrTiO ₃
3A	8 g SrTiO ₃ + 2 g CH ₄ N ₂ O
4A	8 g SrTiO ₃ + 2 g C ₆ H ₁₂ N ₄
1B	8 g SrTiO ₃ + 2 g (NH ₄) ₂ CO ₃
2B	10 g SrTiO ₃
3B	8 g SrTiO ₃ + 2 g CH ₄ N ₂ O
4B	8 g SrTiO ₃ + 2 g C ₆ H ₁₂ N ₄

Na laboratorních vahách bylo diferenčně naváženo vypočtené množství chemikálií. Jeden ze vzorků byl vždy čistý SrTiO₃ a zbylé vzorky byly tvořeny v poměru 80 % hm. SrTiO₃ + 20 % hm. sloučeniny sloužící jako zdroj dusíku, k tomuto účelu byly vybrány uhličitán amonný, hexamethylentetraamin a močovina.

Po navážení byly vzorky homogenizovány v třecí misce pomocí tlučku a přesunuty do achátových mlecích misek. Mechanoaktivace byla provedena suchou cestou, takže přidáno bylo už jen 10 kusů mlecích těles, těmito tělesy byly achátové kuličky o průměru 15 mm. Po utěsnění nádoby víčkem byly nádoby vloženy do planetového mlýnu, ve kterém mechanoaktivace probíhala dvěma způsoby:

- Pro sadu vzorků A trvala mechanoaktivace 3 hodiny a rychlost mletí byla 600 otáček/min.
- Pro sadu vzorků B trvala mechanoaktivace 1 hodinu a rychlost mletí byla 600 otáček/min.

Po ukončení mechanoaktivace byly jednotlivé reakční směsi rozmělněny v třecí misce, jejich fázové složení bylo proměřeno pomocí rentgenové difrakce, následně byly převedeny do korundových vypalovacích kelímků.

2.3.2 Kalcinace

Korundové kelímky se vzorky byly vypalovány při teplotě 400 °C, rychlostí ohřevu 5 °C/min a se zadrželi na dané teplotě 1 hodinu. Po dokončení kalcinace byly vychladlé vzorky převedeny do třecí misky, kde byly rozmělněny.

2.4 Charakterizace připravených produktů

2.4.1 Elementární analýza

U vzorků byla provedena elementární analýza na přístroji Vario MICRO Cube (Elementar) v režimu CHNS s kalibrací na sulfanilamid. Pro tuto analýzu byl použit vzorek o hmotnosti 1 mg. Analýza byla provedena v rámci servisního měření na Ústavu energetických materiálů.

2.4.2 Fázové složení produktů

U každého vzorku bylo stanoveno fázové složení před a po mechanoaktivaci a následně také po kalcinaci, a to pomocí rentgenové difrakce [36]. Měření byla prováděna pomocí difraktometru MiniFlex 600.

Přístroj využívá polovodičový detektor D/teX Ultra se zdrojem rentgenového záření CuK_α (1,5418 Å, $I = 15 \text{ mA}$, $U = 40 \text{ kV}$). Nastavení měření na přístroji bylo: počáteční úhel měření $10^\circ 2\theta$, finální úhel měření $80^\circ 2\theta$, jednotlivé kroky byly nastaveny na $0,02^\circ 2\theta$ s rychlostí $10^\circ 2\theta/\text{min}$. Získané difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí databáze PDF-2. Po kalcinaci byly vzorky uchovávány v plastových sáčcích.

2.4.3 Měření distribuce velikosti částic

Pro měření velikosti částic byl využit přístroj Mastersizer 3000 MU. Pro toto měření byl vzorek pigmentu převeden do suspenze. Pomocí analytických vah bylo naváženo 0,1 g vzorku, toto množství bylo převedeno do kádinky o objemu 100 ml a ke vzorku bylo přidáno 40 ml $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o koncentraci 0,15 g/l. Vzorek byl poté vložen na 3 minuty do ultrazvukové vany. Pro měření byla tato směs přidána do kádinky, která obsahovala 500 ml demineralizované vody a 2,8 ml roztoku $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o koncentraci 3 g/l. Vzorek byl do kádinky vpravován pomocí lžičky a jeho množství bylo takové, aby hodnota zastínění laseru byla okolo 8 %. Výsledný signál byl vyhodnocen přístrojem automaticky na základě Mieho teorie za použití dostupných dat, tj. indexu lomu a absorpčního indexu SrTiO_3 .

2.4.4 Měření specifického povrchu

Vzorky byly také podrobeny měření specifického povrchu. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí BET izotermy. Pro měření byl použit přístroj NOVA 1200e. Po spuštění plynů a zapnutí přístroje a vývěvy byla pomocí analytických vah zvážena prázdná kyveta s tyčinkou, do té byl následně dán vzorek. Následovalo zvážení kyvety se vzorkem a tyčinkou.

Vzorek byl odplyněn vložením kyvety do zahřívacího vaku, zasunutím do držáku a ručním nastavením odplynění vzorku po dobu 3 hodin při teplotě 200 °C. Po uplynutí dané doby bylo vypnuto odplynění, kyveta byla vyndána z vaku a byla zvážena. Po zaznamenání hmotnosti kyvety se vzorkem a tyčinkou byla vložena do měřicí stanice. Jako analytický plyn byl použit tekutý dusík a byla spuštěna analýza v programu NOVWIN.

2.4.5 Měření barevnosti

Pro měření barevnosti byly vzorky aplikovány do pojiva Luxor, a to v hmotnostním poměru 1:1. Po navážení příslušného množství vzorku a pojiva, byla směs homogenizována pomocí tloučku v achátové třecí misce. Takto vytvořená pasta, která byla schopna tečení, byla pomocí špachtle aplikována na bílý lesklý papír, na kterém byl z dané hmoty vytvořen rovnoměrný nátěr za pomoci Birdova aplikátoru se šířkou štěrbinu 100 µm. Vzhled nátěru musel být hladký a byla vytvořena jednotná, rovnoměrná barevná vrstva. K porovnání byl jako standart použit čistý SrTiO₃, pro přípravu jeho nátěru byl použit stejný postup.

Po samovolném zaschnutí na vzduchu byla barevnost měřena pomocí spektrofotometru UltraScan VIS v rozsahu 360-780 nm a krokem 10 nm. Měřená plocha byla 16 mm, geometrie měření byla RSIN a bylo použito standartní bílé světlo D₆₅. Barevné parametry vrstev jsou vyjádřeny v barevném prostoru CIE L*a*b*.

2.4.6 Termická analýza

Termické analýze byly podrobeny sloučeniny 2A a 3A. Tepelné vlastnosti těchto vzorků byly zkoumány pomocí přístroje LAB SYS EVO, který umožňuje zároveň provést termogravimetrickou analýzu a diferenčně skenovací kalorimetrii. Analýza termogravimetrie a diferenční sekvenční kalorimetrie byla provedena na přístroji LabSys Evo Module 2 (Setaram) ve standartním korundovém kelímku při navážkách 72,56 mg (vzorek 2A), respektive 52,68 mg (vzorek 3A). Měření bylo provedeno v rozsahu teplot 25-1300 °C s teplotním krokem 10 °C/min a průtokem plynu 50 ml/min. Použitým plynem byl stlačený vzduch. Vyhodnocení vzorku proběhlo v programu Calisto Processing taktéž od společnosti Setaram.

3 Výsledky a diskuse

3.1 Výsledky elementární analýzy

Na elementární analýzu byly zaslány pouze vzorky, do kterých byl zabudován dusík, tedy vzorky 1, 3 a 4 A i B. Analýzou bylo vyhodnoceno, zda vůbec došlo ke vnesení dusíku do perovskitové struktury či nikoliv, resp. zda vzorky i po kalcinaci obsahují určité množství dusíku, případně v jakém množství. Rovněž bylo vyhodnoceno, zda má rozdílná doba mechanoaktivace, následovaná jednotnou kalcinací na 400 °C, vliv na množství dusíku detekovaného ve sloučenině.

Tabulka 2. Obsah prvků v připravených sloučeninách

Název vzorku	C [%]	H [%]	N [%]
1A	0,91	0,21	0,07
3A	0,45	0,17	0,22
4A	0,31	0,15	0,11
1B	0,35	0,15	0,07
3B	0,18	0,13	0,22
4B	0,16	0,13	0,07

Kromě prvků vepsaných v tabulce 2 byly vzorky změřeny také na přítomnost síry, její hodnoty byly pro všechny vzorky nulové. Z dostupných výsledků lze potvrdit, že po mechanoaktivaci a následné kalcinaci došlo k vnesení dusíku do struktury.

Největší obsah dusíku byl naměřen u vzorků číslo 3, kde jeho hodnota byla 22 %, jedná se tedy o vzorky, u kterých byla jako zdroj dusíku použita močovina. Je možné také pozorovat, že u této reakce neměla doba mechanoaktivace vliv na množství dusíku vneseného do struktury, ale tento faktor významně ovlivnilo množství uhlíku ve struktuře. Pro vzorek, který byl vystaven delší mechanoaktivaci byl obsah uhlíku a vodíku nižší.

Pro sloučeniny připravované mechanoaktivací s uhlíčanem amonným, tedy vzorky 1A a 1B, jsou hodnoty obsahu dusíku nízké, a i v tomto případě o jejich hodnotě nerozhodovala doba mechanoaktivace.

U vzorků, které byly připraveny mechanoaktivací SrTiO₃ s hexamethylentetraaminem se hodnoty naměřeného obsahu dusíku lišily. Pro vzorek 4A byl obsah dusíku stanoven v množství 0,11 % a jednalo se tak o vyšší hodnotu, než byla naměřena u vzorku 4B, ve kterém bylo zjištěno pouze 0,07 % dusíku. Zároveň se také jednalo o vzorky s nejnižším obsahem

uhlíku. Výsledky elementární analýzy tak ukazují, že obsah dusíku ve struktuře může být pomocí doby mechanoaktivace ovlivněn u reakcí, ve kterých je jako zdroj dusíku použit hexamethylentetraamin.

V článku autorů Wang a kol byl obsah dusíku 0,12 hm.% u vzorku připraveného reakcí hexamethylentetraaminem, 0,31 hm.% ve sloučenině připravené reakcí s močovinou a 0,07 hm.% ve vzorku připraveného reakcí s uhličitanem amonným [2]. V obou případech vykazují největší obsah dusíku sloučeniny připravené reakcí s močovinou, byť v této práci nebylo dosaženo tak vysoké hodnoty, jako v porovnávané literatuře. Stejně tak nejméně dusíku obsahovaly vzorky připravené reakcí s uhličitanem amonným. Celkově lze říci, že obě studie přinesly podobné výsledky, ve kterých se jako nejúčinnější ukazuje použití močoviny a případné rozdíly mohly být způsobeny rozdílným nastavením podmínek mechanoaktivace.

3.2 Výsledky rentgenové difrakční analýzy

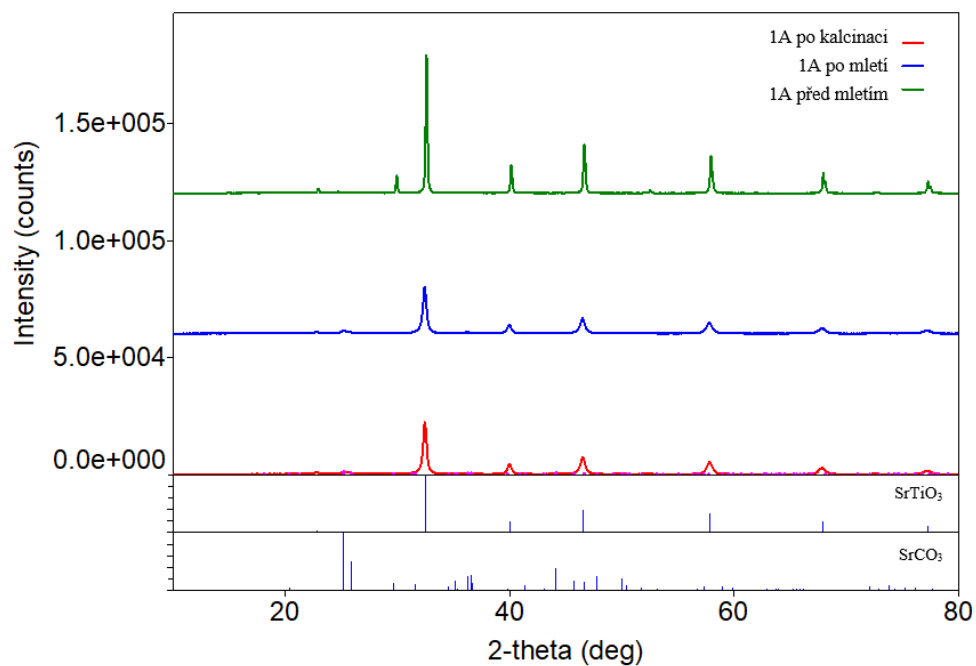
Rentgenová difrakční analýza vzorků 1A a 1B (obrázek 3, 4), připravených dopováním SrTiO₃ uhličitanem amonným, potvrdila přítomnost dvou krystalických fází: titaničitanu strontnatého (SrTiO₃) jako hlavní fáze a uhličitanu strontnatého (SrCO₃) jako vedlejší fáze. Dominance SrTiO₃ a zejména nepřítomnost uhličitanu amonného nebo jiné sloučeniny obsahující dusík svědčí o úspěšné syntéze cílové perovskitové struktury, zatímco zbytkový SrCO₃ může pocházet z neúplné reakce nebo z rekarbonatace během ochlazování. Krystalová struktura SrTiO₃ odpovídá kubické soustavě. Uhličitan strontnatý má ortorombickou strukturu. Z poměru scale faktoru, viz tabulka 3 a 4, je vidět, že vzorek 1B vykazuje vyšší fázovou čistotu SrTiO₃ než vzorek 1A, což může být důsledkem rozdílných podmínek přípravy nebo účinnějšího rozkladu uhličitanu amonného. Přítomnost zbytkového SrCO₃ je minimální.

Tabulka 3: Scale faktor fází pro vzorky A

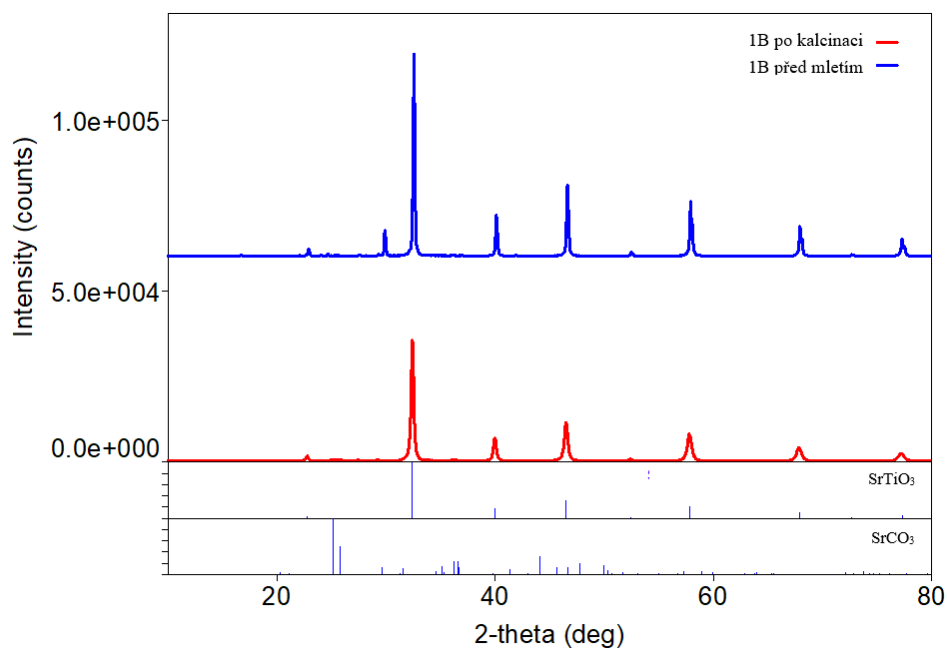
Název vzorku	Scale faktor pro SrTiO ₃	Scale faktor vedlejší fáze
1A	1012	58,3
2A	1057	36,0
3A	1218	11,3
4A	1256	12,4

Tabulka 4: Scale faktor fází pro vzorky B

Název vzorku	Scale faktor pro SrTiO ₃	Scale faktor vedlejší fáze
1B	1229	15,7
2B	1253	5,5
3B	1252	6,1
4B	1228	6,9



Obrázek 3: Difraktogram vzorku 1A



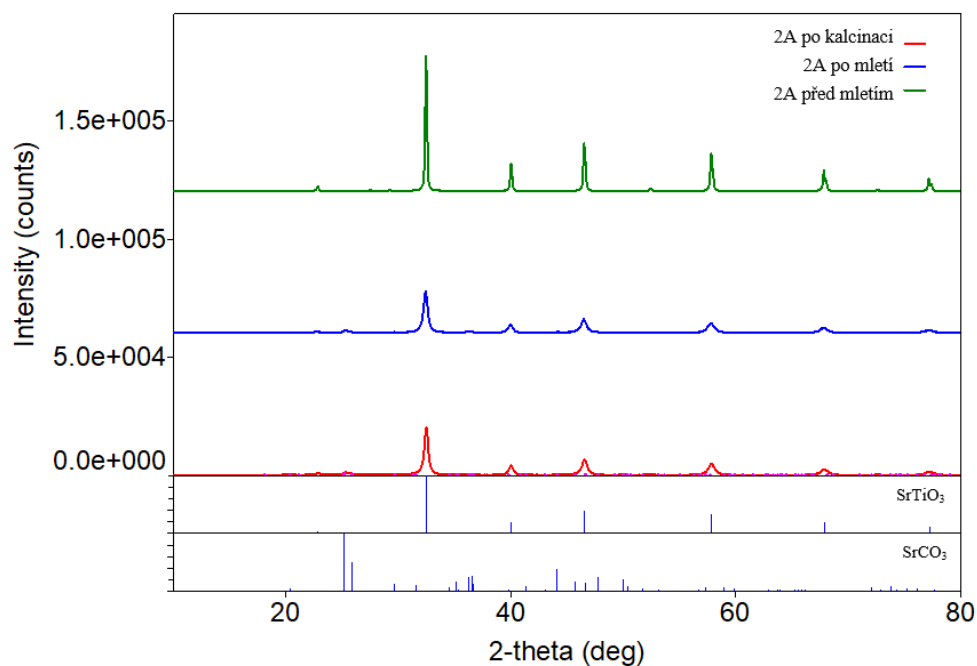
Obrázek 4: Difraktogram vzorku 1B

Rentgenová difrakční analýza vzorků 2A a 2B ukázala, že v obou případech je hlavní identifikovanou fází titaničitan strontnatý s kubickou strukturou. Vzorek 2A obsahuje jako vedlejší fázi uhličitan strontnatý (obrázek 5), zatímco ve vzorku 2B (obrázek 6) byla detekována rutilová forma oxidu titaničitého (TiO_2).

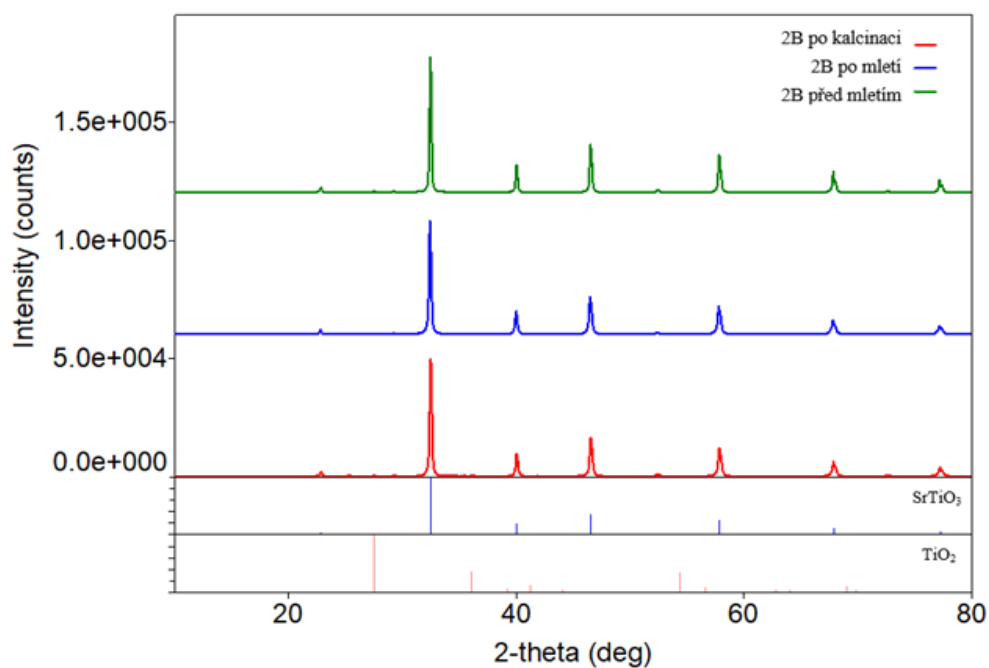
Mřížkový parametr SrTiO_3 byl u vzorku 2A mírně vyšší než u vzorku 2B, což může naznačovat drobné rozdíly ve struktuře.

Z hlediska kvantitativní analýzy měl vzorek 2B vyšší scale factor pro SrTiO_3 než vzorek 2A, což svědčí o vyšším relativním zastoupení této fáze. Vedlejší fáze byla ve vzorku 2B přítomna v menším množství než ve vzorku 2A.

Z výsledků lze říci, že vzorek 2B vykazuje vyšší fázovou čistotu SrTiO_3 .



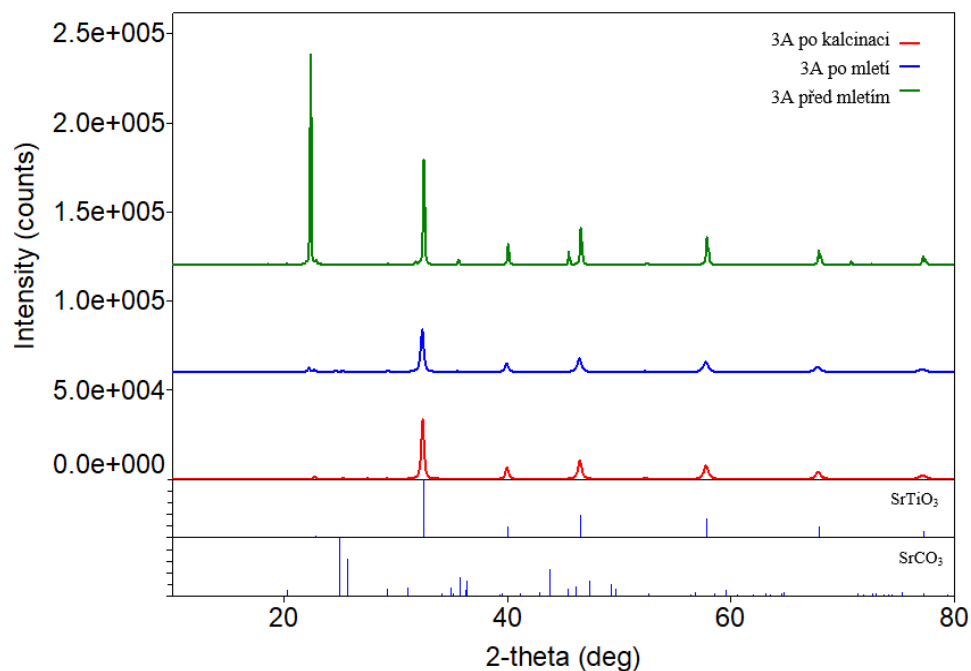
Obrázek 5: Difraktogram vzorku 2A



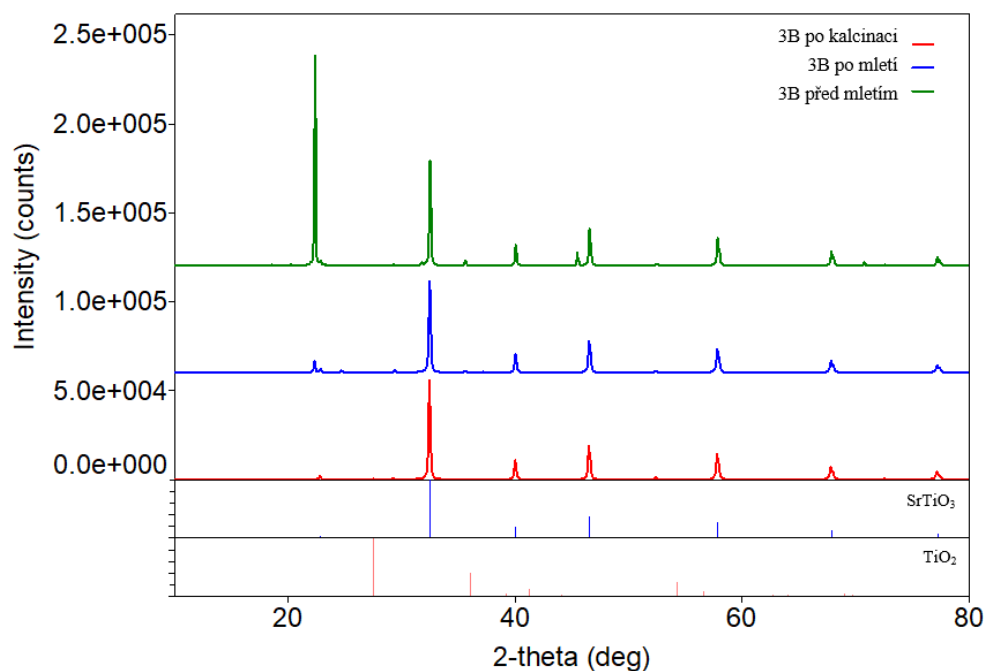
Obrázek 6: Difraktogram vzorku 2B

Rentgenová difrakční analýza vzorků 3A a 3B potvrdila, že hlavní fází v obou případech je titaničitan strontnatý s kubickou perovskitovou strukturou. Vzorek 3A obsahuje jako vedlejší fázi uhličitan strontnatý (obrázek 7), zatímco ve vzorku 3B byla detekována rutilová forma oxidu titaničitého (obrázek 8). Mřížkové parametry SrTiO₃ byly velmi podobné. Tyto hodnoty potvrzují zachování kubické struktury a vysokou krystalinitu obou vzorků. Kvantitativní

analýza ukázala, že vzorek 3B má mírně vyšší scale factor pro SrTiO₃ než vzorek 3A, což naznačuje vyšší zastoupení cílové fáze. Vedlejší fáze byla ve vzorku 3B přítomna v menším množství než ve vzorku 3A. Z těchto údajů vyplývá, že vzorek 3B vykazuje vyšší fázovou čistotu SrTiO₃, což může být důsledkem efektivnějšího rozkladu močoviny a lepší homogenity směsi během přípravy.

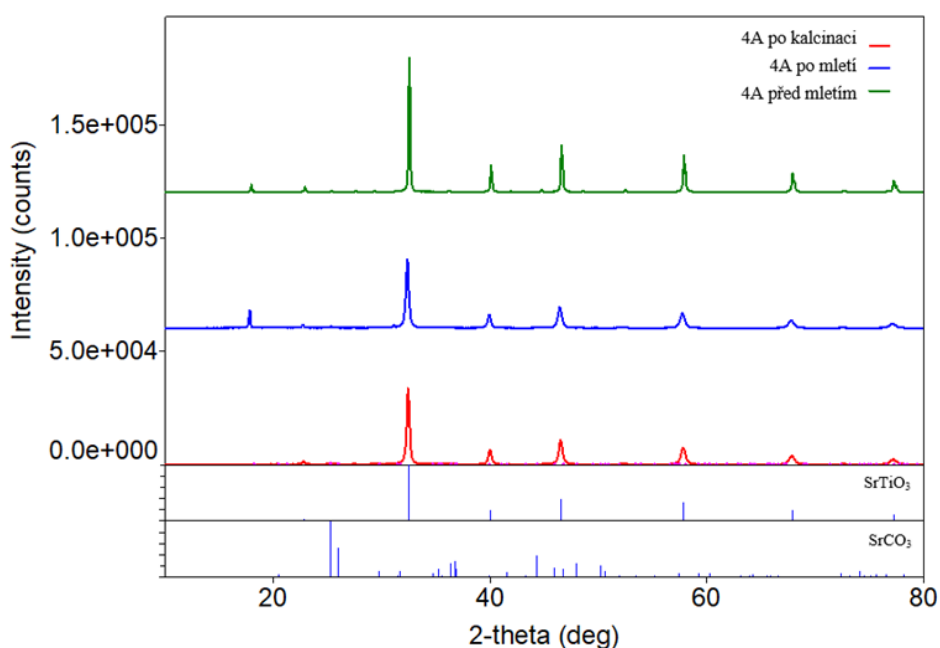


Obrázek 7: Difraktogram vzorku 3A

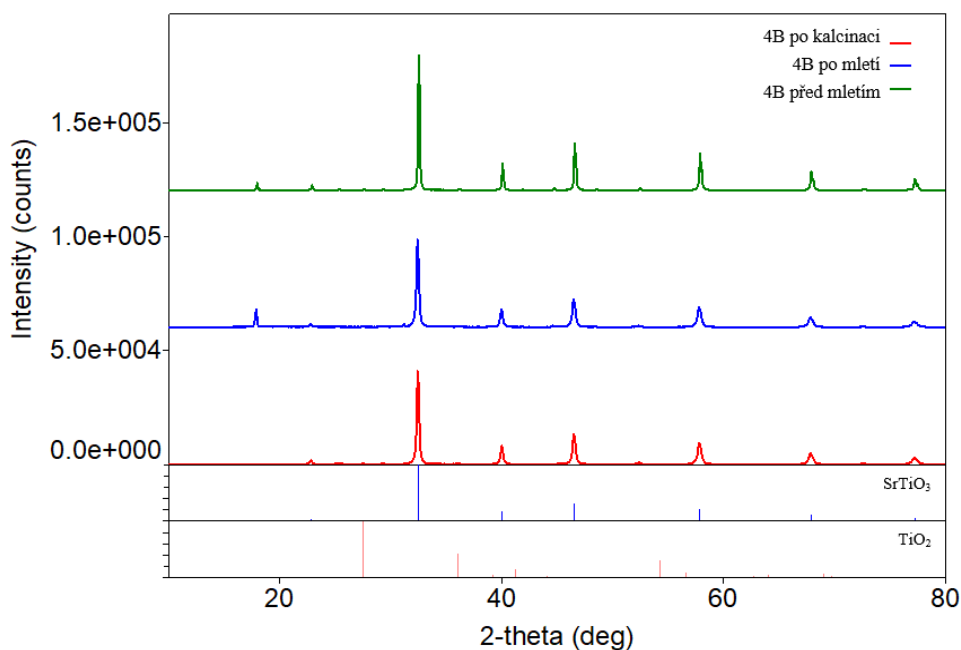


Obrázek 8: Difraktogram vzorku 3B

Rentgenová difrakční analýza vzorků 4A a 4B potvrdila, že hlavní fází v obou případech je titaničitan strontnatý s kubickou perovskitovou strukturou (obrázek 9, 10). Vedlejší fáze se však liší: ve vzorku 4A byla detekována uhličitan strontnatý, zatímco ve vzorku 4B byl přítomen oxid titaničitý v rutilové formě. Kvantitativní analýza ukázala, že vzorek 4B má mírně nižší scale factor pro vedlejší fázi než vzorek 4A, přičemž scale factor pro SrTiO_3 byl velmi podobný. To naznačuje, že vzorek 4B vykazuje o něco vyšší fázovou čistotu SrTiO_3 . Difraktogramy obou vzorků vykazují vysokou krystalinitu s ostrými a intenzivními píky SrTiO_3 .



Obrázek 9: Difraktogram vzorku 4A



Obrázek 10: Difraktogram vzorku 4B

3.3 Výsledky měření distribuce velikosti částic

Vzorky, které byly připraveny reakcí titaničitanu strontnatého se sloučeninami obsahující dusík za rozdílných podmínek mechanoaktivace, byly hodnoceny z pohledu distribuce částic. V tabulkách 5 a 6 jsou uvedeny hodnoty, které ukazují vliv doby mechanoaktivace na velikost částic. Vzorky B, které byly aktivovány delší dobu mají menší hodnoty velikosti částic a užší distribuci. Zároveň pro každou skupinu vzorků může být pozorován rozdílný vliv sloučenin, které byly použity jako zdroj dusíku.

Z naměřených hodnot je patrné, že v obou případech jsou velikosti částic u vzorků 1 větší než u ostatních, dále vzorky 2 a 3 mají navzájem podobné hodnoty. V případě vzorku 4 můžeme říct, že jeho hodnoty d_{10} a d_{50} jsou podobné s hodnotami vzorků 2 a 3, ale výrazně se liší v hodnotě d_{90} , která je nižší.

Tabulka 5. Střední hodnoty velikosti částic vzorků A

Název vzorku	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
1A	0,4	2,9	17,1
2A	0,5	2,0	13,5
3A	0,5	1,3	12,6
4A	0,4	1,3	4,0

Tabulka 6. Střední hodnoty velikosti částic vzorků B

Název vzorku	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
1B	0,6	2,4	15,5
2B	0,1	0,8	2,2
3B	0,1	0,8	2,2
4B	0,1	0,6	1,9

3.4 Výsledky měření specifického povrchu

Vzhledem k fotokatalytickým vlastnostem původní sloučeniny SrTiO_3 , které by se měly vlivem výskytu dusíku ve struktuře zlepšit byl u připravených sloučenin měřen specifický povrch [2]. Kromě hodnoty specifického povrchu byla také zjištěna hodnota konstanty C. V této části bude větší roli hrát doba reakce.

Tabulka 7. Specifický povrch vzorků A

Název vzorku	Specifický povrch [m^2/g]	Konstanta C
1A	14,42	42,6
2A	12,05	60,8
3A	9,67	97,5
4A	4,45	70,4

V tabulce č. 7 je uvedeno shrnutí naměřených hodnot specifického povrchu pro vzorky, které byly v planetovém mlýnu vystaveny 3hodinové mechanoaktivaci. Nejvyšší hodnotu specifického povrchu byla zjištěna u vzorku 1A připraveného reakcí SrTiO_3 s uhlíčanem amonným a činila $14,42 \text{ m}^2/\text{g}$. Naopak nejnižší změřená hodnota byla u vzorku 4A připraveného reakcí s hexamethyletetraaminem, kdy hodnota činila $4,45 \text{ m}^2/\text{g}$. Hodnoty konstanty C se pohybují v rozmezí hodnot 42–98.

Tabulka 8. Specifický povrh vzorků B

Název vzorku	Specifický povrch [m^2/g]	Konstanta C
1B	11,63	37,4
2B	3,69	39,5
3B	3,36	92,1
4B	6,35	81,9

V tabulce č. 8 jsou shrnuty změřené hodnoty specifického povrchu vzorků, u kterých mechanoaktivace v planetovém mlýnu trvala 1 hodinu. Snížením doby mechanoaktivace došlo u prvních 3 vzorků ke snížení specifického povrchu a konstanty C. U vzorku 4B byl však pozorován opačný jev, a to jak zvětšení specifického povrchu, tak zvýšení konstanty C. Nejvyšší naměřenou hodnotu specifického povrchu poskytuje v této sérii vzorek 1B s hodnotou 11,63 m²/g. U tohoto vzorku byl jako zdroj dusíku použit uhličitan amonný, jedná se tak o shodu s předchozím měřením specifického povrchu. Nejnižší hodnota měrného povrchu byla změřena u vzorku 3A jedná se o hodnotu 3,36 m²/g tento vzorek má zároveň nejvyšší hodnotu konstanty C (92,132).

Ve studii, podle které byla tato práce provedena, byly vzorky připravovány pomocí mechanoaktivace směsi, která byla tvořena 80 hm. % SrTiO₃ a 20 hm. % sloučeniny, která sloužila jako zdroj dusíku, k tomuto účelu byly použity uhličitan amonný, hexamethylentetraamin a močovina. Takto připravená směs byla následně podrobena mechanoaktivace po dobu 2 hodin, při intenzitě 700 ot/min. Následovala kalcinace při 400 °C po dobu 1 hodiny. Největší specifický povrch byl změřen u sloučeniny připravené reakcí s hexamethylentetraaminem a to 37,2 m²/g. Druhý největší specifický povrch byl naměřen u vzorku vzniklého reakcí s uhličitanem, kdy se jednalo o hodnotu 27,1 m²/g. Nejmenší specifický povrch pak měla sloučeniny připravená reakcí s močovinou 14,0 m²/g [2].

Z výsledků obou analýz lze dojít k závěru, že všechny vzorky připravené v rámci této bakalářské práce vykazují menší specifický povrch než vzorky z literatury.

3.5 Výsledky měření barevných parametrů

U připravených sloučenin byly posuzovány jejich barevné vlastnosti po aplikaci do organického pojiva. Bylo sledováno, zda má vnesený dusík do perovskitové struktury vliv na změnu optických vlastností připravených vzorků. K popisu změny těchto vlastností jsou použity barevné parametry (viz Tabulka 9). Jako standard byl použit původní SrTiO₃ bez jakékoliv mechanické či tepelné úpravy, vzorek byl pro analýzu připraven stejným způsobem a měřen za stejných podmínek.

Pravouhlá souřadnice L* označuje jas, diference v jasu je pak označena jako ΔL^* . Souřadnice a* a b*, které vyjadřují barvu vzorku a mohou být umístěny do prostoru. I pro tyto souřadnice mohou být vypočteny hodnoty diferencí Δa^* a Δb^* . Tyto hodnoty pak znázorňují

rozdíl pozic v a^* b^* diagramu. Celková barevná diference značená jako ΔE^*_{CIE} je mírou vnímatelné barevné indiference mezi vzorkem a standardem [37, 38].

Výpočet barevní diference byl proveden podle vzorce:

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

Celková sytost byla pak vypočítána pomocí vzorce:

$$S = (a^2 + b^2)^{0,5} \quad (2)$$

Vzorek 1A, který byl připraven reakcí s uhličitánem amonným, je oproti standartu jasnější a rozdíl pravoúhlých souřadnic poukazuje na barevný posun směrem k žlutému a zelenému odstínu. Z hodnoty celkové barevné diference lze konstatovat, že barevná diference je v tomto případě postřehnutelná. Diference v sytosti vychází kladně, a to znamená, že připravený vzorek je sytější. Vzorek 2A, jež představuje čistý $SrTiO_3$ po mechanoaktivaci a kalcinaci, vykazuje vyšší jas a barevný posun v souřadnicích k zelené a modré barvě. U tohoto vzorku byla velká barevná diference a vzorek byl méně sytý. Vzorek 3A, který vznikl reakcí s močovinou, vykazuje podle výsledků vyšší jas a v dle souřadnic je posunut k zelené a žluté barvě. Vypočtené hodnoty ukazují na velkou barevnou diferenci, tento vzorek je sytější než standard. Vzorek 4A, který byl připraven reakcí s hexamethylentetraaminem, má nižší jas a jeho barevné souřadnice jsou posunuty k červené a žluté. Z výsledků je patrná velká barevná diference a vyšší sytost.

Vzorek 1B má vyšší jas a je barevně posunut k zelené a žluté. U tohoto vzorku je postřehnutelná barevná diference a vykazuje vyšší sytost oproti standardu. Vzorek 2B je oproti standardu jasnější a barevně vykazuje posun k zelené a modré. Barevná diference zde byla postřehnutelná a diference sytosti je zde záporná, vzorek je tedy oproti standardu méně sytý. Vzorek 3B oproti standardu méně jasný a v souřadnicích je posunut k červené a žluté barvě. Barevná diference byla u tohoto vzorku velká a vzorek vykazoval také vyšší sytost. Vzorek 4B je jasnější a barevně posunut k zelené a žluté. Barevná diference je zde vysoká a sytost se oproti standardu zvýšila.

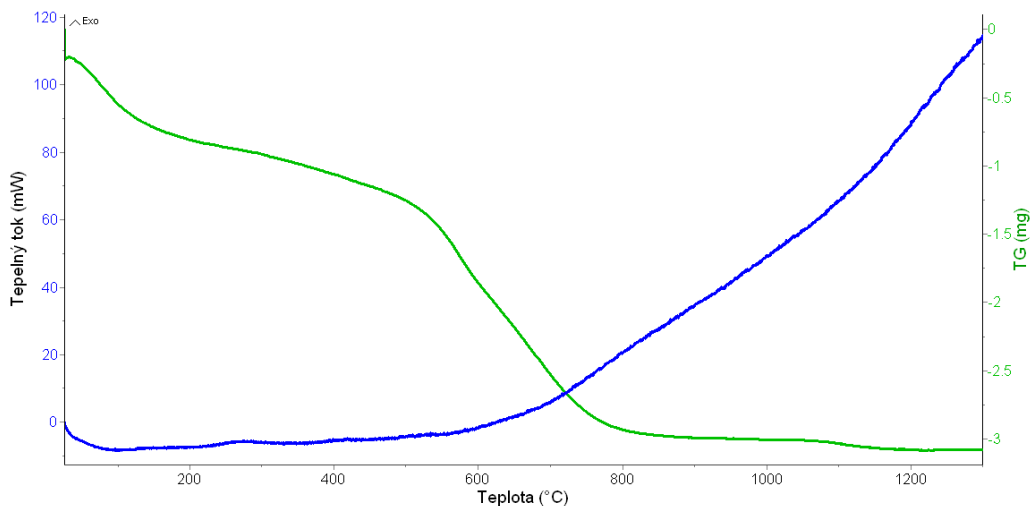
Vysoká sytost, kterou pozorujeme u vzorků 4A, 3B a 4B by mohla být pozitivní z hlediska ovlivnění vlastností pigmentů. S vyšší sytostí těchto vzorků by mohl souviset jejich specifický povrch, který byl u těchto sloučenin větší nebo může jít o přímý důsledek použitého zdroje dusíku, kterým byl hexamethylentetraamin.

Tabulka 9. Barevné parametry vzorků

Název vzorku	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*_{CIE}	S
Standart	91,4	1,8	3,3	-	-	-	-	3,7
1A	93,7	0,2	4,2	2,4	-1,6	0,9	3,0	4,7
2A	94,3	-0,2	3,2	2,9	-2,0	-0,1	3,5	3,2
3A	93,9	-0,1	5,8	2,5	-1,8	1,9	3,6	5,2
4A	89,9	2,1	9,3	-1,4	0,4	6,0	6,2	9,5
1B	93,1	0,9	3,9	1,8	-0,9	0,6	2,1	4,0
2B	92,9	1,1	3,0	1,6	-0,7	-0,3	1,8	3,2
3B	90,3	1,9	7,1	-1,1	0,1	3,8	4,0	7,3
4B	92,8	0,6	6,4	1,4	-1,1	3,1	3,6	6,4

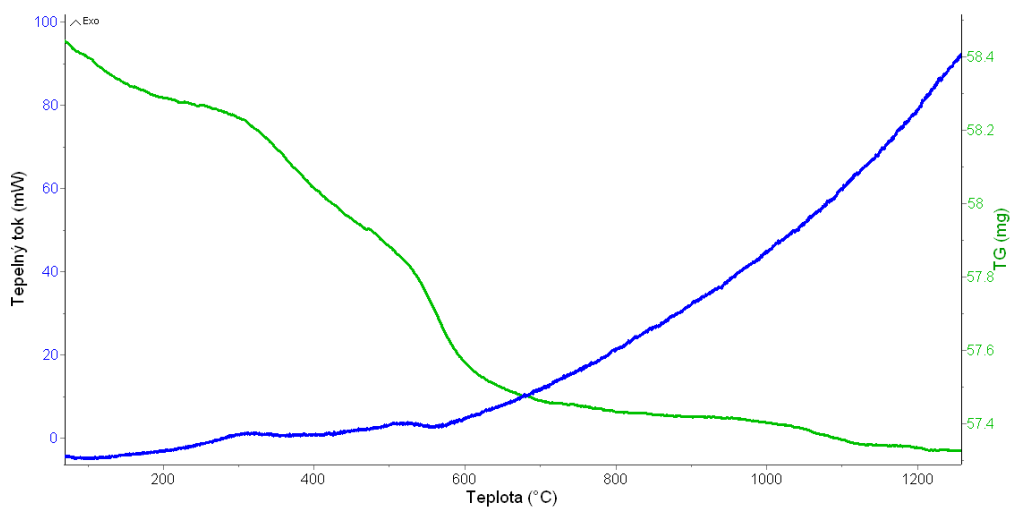
3.6 Výsledky termické analýzy

Na DSC křivce vzorku 2A (obrázek 11) jsou zaznamenány 4 velmi nepatrné tepelné jevy. První tepelný jev je endotermní a uskutečnil se v rozmezí teplot 40–150 °C, což může souviset s dehydratací vzorku. Druhý exotermní jev proběhl v rozsahu teplot teplotě 201–348 °C. Třetí děj byl taktéž exotermní a v rozmezí teplot 330–600 °C. Poslední a nejvýraznější jev byl endotermní v teplotním intervalu 698 až 839 °C. Tyto děje by mohly souviset s rozkladem SrCO₃, který byl ve vzorku detekován XRD analýzou. Na kalorimetrické křivce jsou zaznamenány dva hmotnostních úbytky, první v teplotním intervalu 30–259 °C a druhý v intervalu 259–950 °C. Přičemž celkový hmotnostní úbytek činí cca 4,5 %.



Obrázek 11: Termoanalytické křivky vzorku 2A

Na DSC křivce vzorku 3A (obrázek 12) jsou zaznamenány pouze 2 exotermní jevy v teplotním rozsahu 228-575 °C. První tepelný jev je exotermní a uskutečnil se v rozmezí teplot 230-400°C. Ihned následoval druhý tepelný jev, který byl taktéž exotermní, tento jev probíhal rozmezí teplot 400-580 °C. Tyto děje by mohly souviset s rozkladem SrCO_3 , který byl ve vzorku detekován XRD analýzou. Na termogravimetrické křivce jsou pak viditelné 4 hmotnostní úbytky. První v teplotním intervalu 40-270 °C, druhý v teplotním intervalu 270-470 °C, třetí v teplotním intervalu 470-430 °C a čtvrtý v rozmezí teplot 730-1280 °C. Celkový hmotnostní úbytek činí 2,2 %.



Obrázek 12: Termoanalytické křivky vzorku 3A

Z porovnání výsledků obou termických analýz je vidět, že mechanoaktivace SrTiO_3 s močovinou ovlivnila termickou stabilitu sloučeniny.

4 Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou dusíkem dopovaných perovskitových sloučenin a následně jejich charakterizací.

Celkem byly připraveny dvě sady vzorků se čtyřmi druhy zdroje dusíku. Každá sada pak byla podrobena mechanoaktivaci, ale za rozdílných podmínek. Následná kalcinace při teplotě 400 °C již proběhla u obou sad stejně.

Z výsledků elementární analýzy je patrné, že došlo k zavedení dusíku do sloučeniny SrTiO₃, přičemž nejvyšší obsah byl zjištěn ve vzorcích připravených reakcí s močovinou. Výsledky rentgenové difrakční analýzy prokázaly přítomnost krystalických fází, kde hlavní fází byl titaničitan strontnatý. Vzorky mimo jiné obsahovaly i vedlejší fáze, SrCO₃ nebo TiO₂. Z výsledků distribuce velikosti částic byly zjištěny určité podobnosti mezi vzorky, které byly připraveny se stejným zdrojem dusíku. Z výsledků barevných parametrů je velmi zajímavá vysoká sytost některých vzorků oproti původnímu vzorku. Termická analýza potvrdila, že reakce SrTiO₃ s močovinou ovlivnila termickou stabilitu sloučenina.

Předložené výsledky potvrzují, že testovaná metoda mechanoaktivace perovskitové sloučeniny se sloučeninou obsahující dusík, např. močovinou nebo hexamethylentetraaminem, mohou pozitivně ovlivnit měrný povrch a optické vlastnosti finálního produktu.

5 Literatura

- [1] PEÑA, M. A. a J. L. G. FIERRO. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews* [online]. 2001, **101**(7), 1981–2018. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/cr980129f
- [2] WANG, Jinshu, Shu YIN, Masakazu KOMATSU, Qiwu ZHANG, Fumio SAITO a Tsugio SATO. Photo-oxidation properties of nitrogen doped SrTiO₃ made by mechanical activation. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2004, **52**(1), 11–21. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2004.03.008
- [3] CLABEL HUAMÁN, José Luis a Victor Anthony GARCIA RIVERA. *Perovskite ceramics: recent advances and emerging applications*. Amsterdam: Elsevier, 2023. Elsevier series on advanced ceramic materials. ISBN 978-0-323-90586-2.
- [4] HAZEN, Robert M. Perovskites. *Scientific American*. 1988, **258**(6), 74–81. ISSN 0036-8733.
- [5] GRÅNÄS, Oscar, Dmitry VINICHENKO a Efthimios KAXIRAS. Establishing the limits of efficiency of perovskite solar cells from first principles modeling. *Scientific Reports* [online]. 2016, **6**(1), 36108. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep36108
- [6] VISWANATHAN, B, V SURYAKUMAR, B VENUGOPAL, S H ROSHNA a N HARIPRASAD. *PEROVSKITE MATERIALS- AN INTRODUCTION* [online]. B.m.: National Centre for Catalysis Research. 2019. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/370100194_PEROVSKITE_MATERIALS-AN_INTRODUCTION
- [7] ZHANG, Lei, Yongping PU, Min CHEN, Xin PENG, Bo WANG a Jing SHANG. Design strategies of perovskite energy-storage dielectrics for next-generation capacitors. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2023, **43**(14), 5713–5747. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.037
- [8] KUMADA, N., T. KYODA, Y. YONESAKI, T. TAKEI a N. KINOMURA. Preparation of KNbO₃ by hydrothermal reaction. *Materials Research Bulletin* [online]. 2007, **42**(10), 1856–1862. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2006.11.045
- [9] YOSHIMURA, Masahiro, Seung-Eul YOO, Motoo HAYASHI a Nobuo ISHIZAWA. Preparation of BaTiO₃ Thin Film by Hydrothermal Electrochemical Method. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 1989, **28**(11A), L2007. ISSN 1347-4065. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.28.L2007
- [10] BERBENNI, Vittorio, Giovanna BRUNI, Chiara MILANESE, Alessandro GIRELLA a Amedeo MARINI. Synthesis and characterization of LaFeO₃ powders prepared by a mixed mechanical/thermal processing route. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2018, **133**(1), 413–419. ISSN 1388-6150, 1588-2926. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-017-6878-z
- [11] CORÀ, F., M. G. STACHIOTTI, C. R. A. CATLOW a C. O. RODRIGUEZ. Transition Metal Oxide Chemistry: Electronic Structure Study of WO₃, ReO₃, and NaWO₃. *The*

- Journal of Physical Chemistry B* [online]. 1997, **101**(20), 3945–3952. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Dostupné z: doi:10.1021/jp963724z
- [12] PARK, Nam-Gyu. Halide perovskite photovoltaics: History, progress, and perspectives. *MRS Bulletin* [online]. 2018, **43**(7), 527–533. ISSN 0883-7694, 1938-1425. Dostupné z: doi:10.1557/mrs.2018.152
- [13] NIRALA, Gurudeo, Dharmendra YADAV a Shail UPADHYAY. Ruddlesden-Popper phase A₂BO₄ oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric, and optical properties. *Journal of Advanced Ceramics* [online]. 2020, **9**(2), 129–148. ISSN 2226-4108, 2227-8508. Dostupné z: doi:10.1007/s40145-020-0365-x
- [14] KWON, Dahye, Inchan YANG, Suna AN, JeongHyun CHO, Jeong-Myeong HA a Ji Chul JUNG. A study on active sites of A₂BO₄ catalysts with perovskite-like structures in oxidative coupling of methane. *Molecular Catalysis* [online]. 2021, **506**, 111548. ISSN 24688231. Dostupné z: doi:10.1016/j.mcat.2021.111548
- [15] SINGH, Sushil Kumar a S.K. AWASTHI. Synthesis and Characterization of Novel Double Perovskites Material. In: *Advances in Material Technology* [online]. Lucknow: Amber Publishers, 2024 [vid. 2025-06-26]. ISBN 978-81-968820-3-7. Dostupné z: doi:10.5281/ZENODO.11219271
- [16] VIJAYAKUMAR, C., H. PADMA KUMAR, Sam SOLOMON, J. K. THOMAS, P. R. S. WARRIAR a J. KOSHY. Synthesis, characterization, sintering and dielectric properties of nanostructured perovskite-type oxide, Ba₂GdSbO₆. *Bulletin of Materials Science* [online]. 2008, **31**(5), 719–722. ISSN 0250-4707, 0973-7669. Dostupné z: doi:10.1007/s12034-008-0113-2
- [17] MANSER, Joseph S., Makhsud I. SAIDAMINOV, Jeffrey A. CHRISTIANS, Osman M. BAKR a Prashant V. KAMAT. Making and Breaking of Lead Halide Perovskites. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2016, **49**(2), 330–338. ISSN 0001-4842, 1520-4898. Dostupné z: doi:10.1021/acs.accounts.5b00455
- [18] SCHULZ, Philip, David CAHEN a Antoine KAHN. Halide Perovskites: Is It All about the Interfaces? *Chemical Reviews* [online]. 2019, **119**(5), 3349–3417. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.8b00558
- [19] EVEN, Jacky, Laurent PEDESSEAU, Jean-Marc JANCU a Claudine KATAN. Importance of Spin–Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2013, **4**(17), 2999–3005. ISSN 1948-7185, 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/jz401532q
- [20] EGGER, David A., Andrew M. RAPPE a Leor KRONIK. Hybrid Organic–Inorganic Perovskites on the Move. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2016, **49**(3), 573–581. ISSN 0001-4842, 1520-4898. Dostupné z: doi:10.1021/acs.accounts.5b00540
- [21] JI, Li-Jun, Shi-Jing SUN, Yan QIN, Kai LI a Wei LI. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic perovskites. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2019, **391**, 15–29. ISSN 0010-8545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2019.03.020
- [22] HUANG, Tianyi, Shaun TAN a Yang YANG. Material, Phase, and Interface Stability of Photovoltaic Perovskite: A Perspective. *The Journal of Physical Chemistry C* [online].

- 2021, **125**(35), 19088–19096. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.1c05841
- [23] TAO, Shuxia, Lakshminarayana POLAVARAPU a Paola VIVO. Perovskite photovoltaics: stability and scalability. *Scientific Reports* [online]. 2023, **13**(1), 4370, s41598-023-31512-z. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-023-31512-z
- [24] ZHU, Junjiang, Hailong LI, Linyun ZHONG, Ping XIAO, Xuelian XU, Xiangguang YANG, Zhen ZHAO a Jinlin LI. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catalysis* [online]. 2014, **4**(9), 2917–2940. ISSN 2155-5435, 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/cs500606g
- [25] TAYARI, Faouzia, Silvia Soreto TEIXEIRA, Manuel Pedro F. GRACA a Kais Iben NASSAR. A Comprehensive Review of Recent Advances in Perovskite Materials: Electrical, Dielectric, and Magnetic Properties. *Inorganics* [online]. 2025, **13**(3), 67. ISSN 2304-6740. Dostupné z: doi:10.3390/inorganics13030067
- [26] SURRENTE, Alessandro, Michał BARANOWSKI a Paulina PLOCHOCKA. Perspective on the physics of two-dimensional perovskites in high magnetic field. *Applied Physics Letters* [online]. 2021, **118**(17), 170501. ISSN 0003-6951, 1077-3118. Dostupné z: doi:10.1063/5.0048490
- [27] SUN, Bing, Haolin LU, Dezheng YANG, Guankui LONG, Hao-Li ZHANG a Desheng XUE. Magnetic Organic–Inorganic Hybrid Halide Perovskites: Fundamental Physics, Properties, and Applications. *ACS Nano* [online]. 2025, acsnano.5c02685. ISSN 1936-0851, 1936-086X. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.5c02685
- [28] HOSSAIN, Aslam, Sanjay ROY a K. SAKTHIPANDI. The external and internal influences on the tuning of the properties of perovskites: An overview. *Ceramics International* [online]. 2019, **45**(4), 4152–4166. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2018.11.102
- [29] LI, Shudan, Xinyue ZHU a Kun GAO. Effect of S doping on structural and photoelectrochemical properties of LAFEO₃ nanocomposites. *Journal of the Chinese Chemical Society* [online]. 2024, **71**(4), 348–357. ISSN 0009-4536, 2192-6549. Dostupné z: doi:10.1002/jccs.202400015
- [30] RAN, J., T. WANG, J. ZHANG, Y. LIU, C. XU, S. XI a D. GAO. Modulation of Electronics of Oxide Perovskites by Sulfur Doping for Electrocatalysis in Rechargeable Zn–Air Batteries. *Chemistry of Materials* [online]. 2020, **32**(8), 3439–3446. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.9b05148
- [31] WANG, Xiaoyu, Hao LIU, Mingze LI, Jun LI, Yi LU, Lixi WANG, Zhihong WANG, Xinping ZHANG a Xifeng DING. Modulation of electronic structure and oxygen vacancies of perovskites SrCoO_{3-δ} by sulfur doping enables highly active and stable oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta* [online]. 2021, **390**, 138872. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2021.138872
- [32] WANG, Wei, Moses O. TADÉ a Zongping SHAO. Nitrogen-doped simple and complex oxides for photocatalysis: A review. *Progress in Materials Science* [online]. 2018, **92**, 33–63. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2017.09.002

- [33] MONDAL, Soumi, Shreya SARKAR, Mohd RIYAZ, Manaswita KAR, Adrian C. FORTUIN, Surishi VASHISHTH, Risov DAS, M. ESWARAMOORTHY, Denis KRAMER a Sebastian C. PETER. Nitrogen Doping-Induced Structural Distortion in LaMnO_3 Enhances Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Energy Letters* [online]. 2024, **9**(7), 3440–3447. ISSN 2380-8195, 2380-8195. Dostupné z: doi:10.1021/acseenergylett.4c01206
- [34] KULISCHOW, Natalia, Mirco ADE, Morten WEISS a Roland MARSCHALL. Nitrogen-doped, proton-exchanged Dion-Jacobson layered niobate perovskites for photocatalytic hydrogen generation in solar light. *Photochemical & Photobiological Sciences* [online]. 2022, **21**(11), 1991–2000. ISSN 1474-9092. Dostupné z: doi:10.1007/s43630-022-00273-5
- [35] BLAESS, Céline, Sylvia MATZEN, Haowen LIN, Hélène MAGNAN, Jean-Baptiste MOUSSY, Cindy L. ROUNTREE, Cristian MOCUTA, Mathieu G. SILLY, Olivier PLANTEVIN, Fabrice CHARRA a Antoine BARBIER. Nitrogen Doping in Epitaxial Self-Oxidized BaTiO_3 Ferroelectric Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2025, **129**(7), 3849–3861. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.4c07538
- [36] PANDEY, Akhilesh, Sandeep DALAL, Shankar DUTTA a Ambesh DIXIT. Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2021, **32**(2), 1341–1368. ISSN 0957-4522, 1573-482X. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-020-04998-w
- [37] ŠULCOVÁ, Petra a Žaneta DOHNALOVÁ. *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. Vydání první. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-947-0.
- [38] OHTA, Noboru. *Colorimetry: fundamentals and applications*. Chichester, West Sussex, England: J. Wiley, 2005. Wiley-IS&T series in imaging science and technology. ISBN 978-0-470-09472-3.