

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Pigmenty typu SrTiO_3 dopované ionty kobaltu

Diplomová práce

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Fejk**
Osobní číslo: **C19515**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Anorganická technologie**
Téma práce: **Pigmenty typu SrTiO₃ dopované ionty kobaltu**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

Ověřte možnost přípravy perovskitových sloučenin typu SrTiO₃, ve kterých plní funkci chromoforů ionty kobaltu. Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly:

1. Vypracujte literární rešerši prací zaměřených na syntézu a vlastnosti moderních anorganických pigmentů, dále se zaměřte na perovskitové sloučeniny a pigmenty typu SrTiO₃ dopované barvicími ionty.

2. Na základě získaných poznatků navrhnete a optimalizujete podmínky syntézy perovskitových pigmentů typu SrTiO₃ dopovaných ionty kobaltu.

- Navrhnete vhodné místo substituce i její rozsah s ohledem na fázové složení připravených materiálů.

- Prozkoumejte barevné možnosti připravených pigmentů a objektivně zhodnoťte jejich kvalitu ve smyslu vhodnosti jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů a keramických glazur.

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: **26. února 2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

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

Prohlašuji:

Práci s názvem Pigmenty typu SrTiO_3 dopované ionty kobaltu 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. 7/2019Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 24.04.2021

Jiří Fejk 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



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



Poděkování:

Chtěl bych mnohokrát poděkovat vedoucí své diplomové práce doc. Ing. Žanetě Dohnalové Ph.D. za zcela mimořádnou ochotu, obětavé odborné vedení a stále pomocný přístup ke všemu co souviselo s tvorbou této práce.

Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Pavle Honcové Ph.D. za pomoc s naměřením určitých fyzikálních veličin a celému kolektivu katedry Anorganické technologie za vstřícné a příjemné studijní prostředí.

Nic z uvedeného by se však neuskutečnilo bez mých rodičů, kteří mi po celou dobu studií poskytovali, jak materiální, tak psychickou podporu. Rodičům bych chtěl tedy vroucně a neskonale poděkovat za umožnění celého mého studia.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá přípravou perovskitových pigmentů typu SrTiO₃, kde byly jak ionty stroncia, tak titanu substituovány ionty kobaltu. Stroncium bylo nahrazeno kobaltem v koncentračním intervalu 0,05 až 0,5 a titan 0,1 až 0,9. Sloučeniny byly syntetizovány reakcemi v pevné fázi podpořenými mechanoaktivací. Byl vyhodnocen vliv rozsahu substituce a teploty výpalu na fázové složení, termickou stabilitu, distribuci velikosti částí a pigmentově aplikační vlastnosti připravených prášků.

KLÍČOVÁ SLOVA

pigmenty, perovskity, SrTiO₃, dopování kobaltem, barevné pigmenty

TITLE

Pigments type of SrTiO₃ dopped with cobalt ions

ANNOTATION

This diploma thesis deals with the preparation of perovskite pigments of SrTiO₃ type, where both strontium and titanium ions were substituted with cobalt ions. Strontium was substituted with cobalt in the concentration intervals of 0.05 to 0.5 and titanium in 0.1 to 0.9. Compounds were synthesized by solid state reaction supported by mechanical activation. Influences of the range of substitution and the temperature of calcination over phase composition, thermal stability, particle size distribution and pigment application properties of the prepared powders were evaluated.

KEYWORDS

pigments, perovskites, SrTiO₃, cobalt doping, colour pigments

OBSAH

ÚVOD.....	13
1 Teoretická část	14
1.1 Anorganické pigmenty	14
1.1.1 Vybraná historie pigmentů.....	14
1.2 Moderní pigmenty	15
1.2.1 Nanopigmenty.....	17
1.2.2 Hybridní a alternativní pigmenty	19
1.3 Perovskity.....	20
1.3.1 Vlastnosti perovskitů	21
1.3.2 Syntéza a charakterizace perovskitů	23
1.3.3 Dopování perovskitové mřížky.....	25
2 Experimentální část.....	31
2.1 Použité chemikálie a zařízení	31
2.1.1 Chemikálie	31
2.1.2 Zařízení	31
2.2 Syntéza pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$	32
2.3 Rentgenová difrakční analýza	32
2.4 Žárová mikroskopie	32
2.5 Diferenční skenovací kalorimetrie	33
2.6 Měření distribuce velikosti částic.....	33
2.7 Stanovení aplikačních vlastností	34
2.8 Měření barevnosti aplikací.....	34
3 Výsledky a diskuze	35
3.1 Fázové složení	35
3.1.1 Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na fázové složení pigmentů typu	
$\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	35

3.1.2	Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na fázové složení pigmentů typu Sr _{1-x} Co _x TiO ₃	40
3.2	Termické vlastnosti dle žárové mikroskopie.....	41
3.3	Termické vlastnosti dle diferenční skenovací kalorimetrie	44
3.4	Distribuce velikosti částic	47
3.4.1	Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na velikost částic pigmentů typu SrTi _{1-x} Co _x O ₃	47
3.4.2	Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na velikost částic pigmentů typu Sr _{1-x} Co _x TiO ₃	49
3.5	Aplikační schopnosti a výsledná barevnost	50
3.5.1	Pigmenty typu SrTi _{1-x} Co _x O ₃ aplikované do organického pojiva.....	50
3.5.2	Pigmenty typu Sr _{1-x} Co _x TiO ₃ aplikované do organického pojiva.....	56
3.5.3	Pigmenty typu SrTi _{1-x} Co _x O ₃ aplikované do keramické glazury	62
4	Závěr	66
5	Použitá literatura	69
6	Přílohy.....	74
6.1	Příloha A – vzorník nátěrů pigmentů SrTi _{1-x} Co _x O ₃	74
6.2	Příloha B – vzorník nátěrů pigmentů Sr _{1-x} Co _x TiO ₃	75

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 - Kubická mřížka a její hexagonální forma distorze	21
Obrázek 2 - Vliv rozsahu substituce na fázové složení $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,5; 0,9$) syntetizovaných při $1000 + 1100 + 2x 1200$ °C	37
Obrázek 3 - Vliv rozsahu substituce na fázové složení $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,5; 0,9$) syntetizovaných při $1000 + 1200$ °C	37
Obrázek 4 - Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrTi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	38
Obrázek 5 - Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrTi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	39
Obrázek 6 - Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrTi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$	39
Obrázek 7 - Vliv rozsahu substituce na fázové složení $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,5; 0,3; 0,1$) syntetizovaných při 1000 °C.....	40
Obrázek 8 - Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorků $\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{TiO}_3$	41
Obrázek 9 - Chování tablet pigmentů $\text{SrTi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$ při žárové mikroskopii	42
Obrázek 10 - Chování tablet pigmentů $\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{TiO}_3$ a $\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{TiO}_3$ při žárové mikroskopii	43
Obrázek 11 – Fotografické zobrazení vzhledu tablet pigmentů po žárové mikroskopii	44
Obrázek 12 - Chování vzorku $\text{SrTi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ při diferenční termické analýze	44
Obrázek 13 - Chování vzorku $\text{Sr}_{0,9}\text{TiCo}_{0,1}\text{O}_3$ při diferenční termické analýze	45
Obrázek 14 - Porovnání XRD záznamů $\text{SrTi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ syntetizovaného při teplotě $1000 + 1200$ °C s jeho dodatečnou kalcinací při teplotě 1350 °C	46
Obrázek 15 - Porovnání XRD záznamů $\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{TiO}_3$ syntetizovaného při teplotě $1000 + 1200$ °C s jeho dodatečnou kalcinací při teplotě 1350 °C	47
Obrázek 16 - Barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($1000 + 1100$ °C) při aplikaci v organickém pojivu	52
Obrázek 17 - Barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($1000 + 1200$ °C) při použití v organickém pojivu	53
Obrázek 18 - Barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($1000 + 1100 + 1200$ °C) při použití v organickém pojivu	54
Obrázek 19 - Barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($1000 + 1100 + 2x 1200$ °C) při použití v organickém pojivu	55
Obrázek 20 - Barevnost pigmentů $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ (1000 °C) při použití v organickém pojivu..	58

Obrázek 21 - Barevnost pigmentů $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ (1000 + 1100 °C) při použití v organickém pojivu	59
Obrázek 22 - Barevnost pigmentů $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ (1000 + 1200 °C) při použití v organickém pojivu	60
Obrázek 23 - Barevnost pigmentů $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ (1000 + 1100 +1200 °C) při použití v organickém pojivu	61
Obrázek 24 - Fotografické zobrazení defektů na povrchu kachlí a jejich barevnosti po aplikaci pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ do glazur a výpalu	63
Obrázek 25 - XRD záznam aplikace pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{O}_x\text{O}_3$ (x = 0,8; 1000 + 1200 °C) v keramické glazuře	64
Obrázek 26 - Barevnost pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (1000 + 1200 °C) při použití v glazuře G07091	64
Tabulka 1 - Typické vlastnosti vybraných perovskitů	22
Tabulka 2 - Fázové složení $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ v závislosti na teplotě výpalu a rozsahu substituce	36
Tabulka 3 – Distribuce velikosti částic $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ v závislosti na teplotě výpalu a rozsahu substituce	48
Tabulka 4 - Distribuce velikosti částic $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ v závislosti na teplotě výpalu a rozsahu substituce	49
Tabulka 5 - Barevnost a sytost nátěrů $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ v závislosti na teplotě výpalu a rozsahu substituce	51
Tabulka 6 - Barevnost a sytost nátěrů $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ v závislosti na teplotě výpalu a rozsahu substituce	57

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

a*	barevná souřadnice: zelená, červená
b*	barevná souřadnice: modrá, žlutá
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CIELAB	barevný prostor definovaný Mezinárodní komisí pro osvětlení (CIE)
d(0,1); d(0,5); d(0,9)	hodnota velikosti částic: dolní decil, medián, horní decil
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
L*	barevná souřadnice: jas
n	index lomu
NIR	blízká infračervená (oblast)
r_A, r_B, r_O	iontový poloměr: atom A, atom B, atom kyslíku
S	sytost
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
T	teplota
t	toleranční faktor
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TG	termogravimetrie
UV	ultrafialová (oblast)
VIS	viditelná (oblast)
XRD	rentgenová difrakční (analýza)
XPS	fotoelektronová spektroskopie
ϵ	dielektrická konstanta
λ	vlnová délka
μ	magnetická permeabilita

ÚVOD

Anorganické pigmenty lze zařadit mezi jedny z nejdéle lidstvem využívané chemické sloučeniny. Doprovází vývoj člověka nejen po stránce estetické, ale i v souvisejících oblastech, jako je ekonomika a dokonce i politika, což dokládá jejich význam pro společnost. Nejen moderní věda navíc odhaluje stále nové vlastnosti a využití těchto dříve převážně dekoračních materiálů. Nachází se uplatnění anorganických pigmentů v katalýze, bránění nadměrnému zahřívání především staveb, ochraně životního prostředí i elektrotechnice. Vybarvovací schopnosti se již dávno neomezují pouze na jeskynní malby, šperky, nádobí nebo oděvy. Nalézt je můžeme v ochranných nátěrech, plastech, tiskařství, kosmetice a samozřejmě stále i v moderní keramice nebo glazurách [1,2].

Nicméně postupný vývoj odhaluje u mnohých pigmentových sloučenin i určitá negativa, především ve vztahu k působení na životní prostředí, člověka a ostatní organismy. Důvodem k dalším výzkumným činnostem jsou tedy kromě estetických a technologických aspektů i environmentální spolu s toxikologickými. Řešením mnoha nově nastalých potřeb na vlastnosti a složení pigmentů a z toho vyplývajících komplikací se zdají být, mimo jiné, sloučeniny oxidů vhodných kovů, například v perovskitické struktuře dopované přechodnými kovy. Tyto pigmenty by mohly umožnit významnou náhradu člověku a přírodě nebezpečných látek a navíc přinést i nová využití v katalýze, optice, bateriích, polymerech, iontově výměnných látkách, a samozřejmě i v barevném vzhledu předmětů [3,4,5].

Tato diplomová práce se zabývá právě syntézou a charakterizací nových perovskitických sloučenin, konkrétně SrTiO_3 s různým dopováním kobaltem. Teoretická část uvádí kromě krátkého ohlédnutí za historií pigmentů především řešerši nejnovějších anebo významných vědeckých článků týkající se anorganický pigmentů, perovskitů a SrTiO_3 , v souladu se zaměřením práce. V experimentální části je následně uveden vlastní výzkum.

1 Teoretická část

1.1 Anorganické pigmenty

Tímto pojmem lze obecně rozumět sloučeniny tvořené malými, prakticky nerozpustnými částicemi, dispergovanými ve vhodném médiu. K tvorbě barevného efektu dochází smyslovým vnímáním příslušných světelných paprsků vstupujících do oka. Optický projev tedy závisí nejenom na druhu pigmentu, velikosti a tvaru jeho částic, objemové koncentraci a typu dispergačního média, ale i na vlastnostech konkrétního oka [1].

1.1.1 Vybraná historie pigmentů

Anorganické pigmenty byly využívány už v prehistorických dobách a to v podobě uhlí, okrových minerálů, manganové hnědi nebo různých jílů, dále například v jeskynních malbách jsou identifikovány přírodní oxidy železa. Již 2000 let př. n. l. je doložena jejich cílená syntéza pro dosažení nových odstínů nebo potřebných vlastností. Například vypálením přírodní okru ve směsi s manganovými rudami se vyráběly červené, fialové a černé pigmenty vhodné pro hrnčířství. Faraony oblíbená modrá barva se získávala díky pigmentu dnes označovaného jako Egyptská modř ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$). Jedná se o jeden z nejstarších doložených pigmentů a pravděpodobně vůbec první syntetizovaný modrý pigment. Svě místo našly podobné sloučeniny i ve starověké Číně, odkud získaly název podle vládnoucí dynastie, modř Han (Chan) ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$). Mezi indiány obývajícími dnešní Mexiko se využívala tak zvaná Mayská modř (indigo vmezeřené do hořečnatých aluminosilikátových jílů). Mezi další zástupce prvních pigmentů lze zařadit zelený $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, bílý kalcit (CaCO_3) a kaolín nebo červený cinabarit (HgS). Během renezanse se do stále významnějšího užívání dostaly oxidy chromu a různé směsné kovové oxidy. V 18. století počala průmyslová produkce pigmentů, mnohých i dnes stále používaných. Byla to například Coelinová modř (CoSnO_3), Chromová zeleň (Cr_2O_3) nebo Pruská modř ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$). Mnohé ze sloučenin této doby patří však dnes již mezi environmentálně a toxikologicky nežádoucí látky. Od 20. století intenzivně stoupá vědecký zájem o zkoumání a tvorbu nových pigmentů. Jako reprezentanta lze uvést TiO_2 v anatasové i rutilové formě jakožto aktuálně nejdůležitější bílý pigment současnosti [1,3,6,7].

1.2 Moderní pigmenty

Význam další vědecké činnosti v oblasti nejen anorganických pigmentů lze charakterizovat několika body. V první řadě, jak již bylo zmíněno, mnoho dříve využívaných sloučenin může negativně ovlivňovat život na planetě. Nicméně pouhé nalezení méně škodlivých sloučenin není u většiny látek dostatečné, jelikož tyto pigmenty mívají často značné nedostatky v barevnosti, anebo stabilitě [8].

Dalším důvodem výzkumu je možnost zisku dalších vlastností pigmentů, nejenom estetických, kdy je možno hovořit například o již známých ochranných vlastnostech před korozi. Novějšími příspěvky moderních pigmentů jsou pak schopnosti snižovat teplotní zatížení působené slunečním zářením především u staveb a to díky odrazivosti v blízké infračervené oblasti. NIR spektrum s rozsahem 780 až 2500 nm pokrývá téměř 50 % dopadajících slunečních paprsků a následné zvýšení teploty absorbujících předmětů je silně závislé na jejich barvě. Nadměrné zahřívání může působit nejenom zvýšení nákladnosti chlazení, ale i degradaci materiálů. Z možných interakcí pigmentu s elektromagnetickým zářením, tedy absorpce, reflektance a transmise se nejvíce uplatní právě odražení záření [9,10].

Navíc lze úplně opustit oblast dominance vybarvovacích vlastností a nalézt využití pigmentů například v elektrodách pro nejmodernější baterie [5].

Intenzivně jsou tedy zkoumány cesty k nahrazení toxických prvků v pigmentech nebo celých sloučenin s těmito prvky. U červených pigmentů jsou to například $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$, PbCrO_4 , As_4S_4 . Otravy olovem jsou stále i v dnešní době hlášeny jako příčiny smrti. Oxid chromový, kromě nebezpečí pro člověka, může navíc působit malformace u kuřecích embryí a kadmium je, mimo jiné, jedním z původců Parkinsonovy choroby [2,11].

První možností jsou dobře známé oxidy železa, které jsou sice netoxické, stabilní a levné, ovšem neposkytují tak jasné odstíny. Tento nedostatek by mohly překonat pigmenty na bázi Bi_2O_3 . Ve své monoklinické alfa fázi má tato sloučenina nažloutlou barvu. Roztavením a rychlým ochlazením taveniny lze získat metastabilní tetragonální beta fázi. Tu dále stabilizovat dopováním například ionty Y^{3+} , Zr^{4+} , Eu^{3+} , Nb^{5+} a získat tak nové barvy a odstíny. Je popsána syntéza těchto sloučenin reakcí v pevné fázi, konkrétně sloučenin na bázi $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Y}^{3+}$,

Zr⁴⁺, Eu³⁺ a Nb⁵⁺) při teplotě kolem 800 °C (dle dopantu). Jedná se o ekologické pigmenty se škálou výrazných barev od žluté, přes oranžovou až po červenou [2].

Červeným pigmentům se vůbec dostává zvláštní pozornosti. Důvodem je žádanost čistých a sytých červených odstínů v luxusních odvětvích lidského snažení, které ovšem provází komplikace těchto barev dosáhnout. Opět například CdS_xSe_{1-x} pigment již není pro dnešní dobu použitelný z důvodu přítomnosti toxického kadmia a selenu. Jeho možnou náhradou je nedávno syntetizovaný γ -Ce₂S₃, který je sice netoxický a jasně červený, nicméně aplikace jsou silně omezeny jednak jeho náchylností k oxidaci a hlavně diskolorací již nad 350 °C. Obalení částic v transparentním materiálu (SiO₂) sice zvyšuje stabilitu až na 550 °C, ovšem vlivem rozdílů v indexech lomu a struktuře oslabuje obalový materiál žádanou barevnost. Lze však využít poznání, že koncentrace vakantních defektů a délka vazby jsou významně spojené se stabilitou sloučenin. Dopováním Li⁺ na pozice Ce³⁺ lze oba parametry upravit a získat tmavě červené barvivo s tepelnou stabilitou až do 450 °C. Samotnou substituci je možno provést reakcí plyn-pevná látka. A to smísením Li₂CO₃ s CeO₂, následovaným jejich žháním v atmosféře CS₂ a Ar při 900 °C 4 hodiny [12].

Intenzivní modré zbarvení, které bylo objeveno při zkoumání využití oxidů manganu v elektronice, je popisováno při zavádění Mn³⁺ do prostor v trigonální bipyramidě hexagonálního YInO₃. Brilantní modrost se vyskytuje u mnoha sloučenin na bázi YIn_{1-x}Mn_xO₃ i přesto, že samotný YInO₃ je bílý a YMnO₃ černý. Tyto sloučeniny jsou pokládány za první nové anorganické modré pigmenty objeveny po více než 200 letech [3,13].

I přes výrazné rozdíly ve velikostech iontů In³⁺ a Mn³⁺ mohou být směsné sloučeniny snadno vyrobeny konvenční reakcí v pevné fázi. Další možností je produkce s využitím mikrovlnného záření. Vedle bezpečnější výroby, větší odolnosti, menší škodlivosti pro životní prostředí a schopnosti vydržet i mimořádně vysoké teploty mají tyto pigmenty ještě vlastnost vysoké NIR reflektance [3,13].

Dle současných výzkumů jsou zde možnosti získat i zcela jiné barvy. Náhradou malého množství india za železo jsou získány intenzivní oranžové barvy, náhradou za titan a měď pak zelené barvy. V případě částečné substituce Mn²⁺ za kombinaci zinku a titanu lze získat fialové až purpurové barvy. Přičemž odolnost a NIR reflektance zůstává zachována [3].

V posledních letech vzrůstá využití anorganických fosforečnanů, které nalézají uplatnění nejen v katalýze, optice a elektrodách pro baterie, ale i v pigmentech. Sít' PO_4^{3-} skupin dokáže vázat celou řadu dalších strukturních jednotek, včetně přechodných kovů a dodat jim teplotní a chemickou stabilitu díky vysokému podílu kovalentnosti u vazeb P-O. Jedná se například o fialový pigment $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, fialovo-modré keramické pigmenty $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ a $\text{CoKZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Dále také žluté pigmenty BiPO_4 s dopováním V^{5+} a žluto-zelené ekologické CePO_4 dopované Ca^{2+} [5].

Celou škálu odstínů od červené magenty po žlutou je možno získat u pigmentů na bázi LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$). Tedy například $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, NaCoPO_4 , LiCoPO_4 , a $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}$) a to syntézou reakcí v pevné fázi ze surovin Li_2CO_3 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a acetátu příslušného kovu. Reaktanty jsou nejprve zahřívány na teplotu $200\text{ }^\circ\text{C}$ 12 hodin, poté v tavicích kelímcích žhánány při teplotě $400\text{ }^\circ\text{C}$ a dále při $900\text{ }^\circ\text{C}$ 10 hodin. Následné chlazení probíhá rychlostí $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (pouze k získání $\beta\text{-NaCoPO}_4$ je použito rychlé chlazení na vzduchu) [5].

Například získaný LiCoPO_4 je barevně blízký základní magentě a LiNiPO_4 základní žluté. Oba fosforečnany jsou tak využívány i v tiskařských barvách. Širokou škálu odstínů oranžová, červená, fialová lze získat kombinací niklu a kobaltu dle vzorce $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{PO}_4$. Jsou zde také předpokládány elektroforetické vlastnosti využitelné u zobrazovacích zařízení [5].

1.2.1 Nanopigmenty

Praktická možnost nahrazení žlutých pigmentů na bázi problematického chromu a kadmia je zavedení levnější přípravy žlutých pigmentů na bázi BiVO_4 . Například je možno nanočástice BiVO_4 nanést na bílý pigment citrátovo-gelovou metodou. To přináší snížení potřebného množství pigmentu až o 75 %. Výsledná zeleno-žlutá barva je srovnatelná s čistým BiVO_4 . Směs dále poskytuje NIR reflektanci cca 90 % a v experimentálních podmínkách ochlazovací účinek na stavební prvky až o $8\text{ }^\circ\text{C}$ ve vnitřním prostoru [14].

Pigmenty ZrO_2 obsahujícího vanad také vykazují žluté vybarvovací schopnosti. Mikročástice jsou obvykle syntetizovány konvenční reakcí v pevné fázi, která je pro některé aplikace problematická z důvodu vysokých teplot a tím zisku velkých částic. Nanočástice $\text{V}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,02-0,1$) lze připravit přímo hydrotermálním zpracováním směsi $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ a

NH_4VO_3 ve formě vodného roztoku a to dvoustupňovým zahříváním na 100 a 140 °C. Následnou temperací při 700 °C lze získat výhradně monoklinickou strukturu beze změny velikosti částic. Takto malé částice mohou být vhodné především pro tak zvaný ink-jet digitální tisk a dekorace [15].

U syntézy nanočástic NiAl_2O_4 může být využita, zatím poměrně nekonvenční, mikrovlnná metoda. Jednou z možností je, že jsou nejprve rozpuštěny sloučeniny $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ o vysoké čistotě (>99%) v deionizované vodě v molárním poměru 1:2. Roztok je poté upraven použitím NH_4OH až do pH 9. Následně je v mikrovlnné nádobě roztok ozařován 1 hodinu výkonem 1200 W při teplotě 200 °C a tlaku 1,38 MPa. Po důkladném promytí, filtraci a sušení následuje kalcinace při teplotě 1000-1200 °C (aktivační energie formování NiAl_2O_4 je nad 950 °C) [7].

Získána je čistá fáze NiAl_2O_4 , s velikostí krystalitů 15 nm při kalcinaci 1000 °C a 47 nm při 1200°C. Vznik může být popsán teplotně závislostním difuzí kontrolovaným modelem. Vlivem změn frekvence mikrovlnného záření a molekulární rotační frekvence dochází k tření a tvorbě oblastí s vysokou teplotou, která vede k disociaci hydroxidů kovů na příslušné oxidy. Oproti reakcím v pevné fázi a hydrotermálním metodám dochází k tvorbě požadovaného produktu během minut. Jedná se tak o mírnější a rychlejší přípravu pigmentu [7,16].

Výsledná sloučenina absorbuje světelné záření v oblastech žluté a červené barvy spektra a navenek se tak sama projevuje modrozelenými odstíny. Získaná reflektance v blízké infračervené oblasti se pohybuje mezi 50-60 % v závislosti na teplotě výpalu. Experimentální aplikací ve směsi s pojivem na blok galvanizované oceli a vystavením slunečnímu záření je naměřen rozdíl teploty ošetřené a neošetřené oceli 1 až 6 °C v závislosti na denní době. Testování působení kyselin zásad ukazuje vysokou chemickou odolnost a to beze změny barevných vlastností [7].

Další modře zbarvené anorganické pigmenty vycházejí z nano kobaltových aluminátů ve spinelové formě. Přípravu je možno provést metodou spalovací syntézy. Lze využít směsi glycinu, malonové kyseliny a dihydrazinu jako paliva pro reakce $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Nejprve jsou připraveny roztoky a směsi těchto látek, následně je odpařena

voda a směs je zahřata na teplotu 200 °C, kdy dojde k samovznícení a spálení. Produkty jsou poté žhánány v peci pro odstranění zbytkových organických látek. Získaný modrý nanopigment CoAl_2O_4 je podle uvedených měření vysoce reflektivní v UV, VIS i NIR oblasti. Je stabilní a může být využit i jako chladicí pigment na glazury například střech [17].

1.2.2 Hybridní a alternativní pigmenty

Tradiční žluté syté pigmenty vycházející z CdS a PbCrO_4 jsou problematické pro zastoupení těžkých kovů stejně jako červené. Již konvenčními jsou pigmenty bismutu, vanadu a praseodymu se zeleno žlutými odstíny. Dále červeno žluté odstíny jsou nalézány u Bi_2O_3 a ZrO_2 , kde ovšem žlutost není dostatečná. Vzájemnou kombinací těchto dvou oxidů, tedy kompleťováním Zr^{4+} k Bi^{3+} , lze dosáhnout snížení energie zakázaného pásu a posunutí výsledné barevnosti do dostatečně žlutých odstínů. Vše pomocí konvenční reakce v pevné fázi jako $\text{Bi}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ [11].

Další možností náhrady PbCrO_4 mohou být anorganicko-organické hybridní pigmenty. A to jak v aplikacích určených pro dopravní značení, považované za významného přispěvovatele znečištění těžkými kovy, tak i pro polypropylenové plasty. Základem jsou materiály jako SiO_2 , TiO_2 a minerál sepiolit. Organické pigmenty sice přinášejí lepší vlastnosti v čistotě odstínu i brilantnosti barvy a nízkou toxicitu (díky malé rozpustnosti ve vodě), na druhou stranu jejich nedostatkem je horší teplotní stabilita a nízká odolnost vlivům počasí. Kombinací organických a anorganických sloučenin lze pak dosáhnout potřebné teplotní a foto stability pro náhradu konvenčních anorganických pigmentů. Možnostmi jsou jak enkapsulace anorganické fáze v organické, tak opačně použitím metody sol-gel. Jedná se o nízkoteplotní proces přípravy tenkých filmů pevných látek, ultra jemných prášků, porézních materiálů a vláken z malých molekul. Zahrnuje přípravu roztoku, který je dále vystaven sušení, chemické reakci, gelaci a zpracování při zvýšené teplotě. V případě enkapsulace je jednou z konkrétních možností enkapsulování SiO_2 v organickém azo barvivu a následná kombinace elektrostatickými silami s TiO_2 a sepiolitem. Získaný hybridní pigment vykazuje obdobnou barevnost jako PbCrO_4 s dostatečnou odolností a jedná se tak o potenciální náhradu pro výše uvedené aplikace [18,19].

Alternativní pigmenty od oranžové po temně červené lze vytvořit i z popela obsaženého v pěně (olejovité vrstvě) po anaerobním zpracování odpadních vod z domácností. Pěna je nejprve 5 hodin vystavena teplotě 650 °C pro tvorbu popela. Následuje čištění kyselinovým loužením pro získání intenzivní barvy a teplotní stability. Při následné teplotě 950 °C získává pigment výraznou oranžovou barvu, která může být upravena do červena zvýšením teploty na 1000 °C vlivem zvětšení velikosti částic. Při vystavení teplotě 1100 °C jsou však již částice příliš velké na použití v polymerech a barvách. Při všech teplotách vykazuje pigment stejnou krystalovou fázi a to především železo ve formě hematitu, dále také Fe^{2+} zapojené do substituce Ca^{2+} v $\text{CaAl}_9(\text{PO}_4)_7$. Takto experimentálně připravené prášky vykazují kromě dostatečné stability i reprodukovatelnost, i když jsou vyrobeny z pěny odebrané v různých časech. Navíc tvorba těchto látek poskytuje navíc imobilizaci prvků jako Mn, Cr, a Fe z odpadních vod ve skelné matici pigmentu a zvyšuje využití odpadních látek ze společnosti [20].

1.3 Perovskity

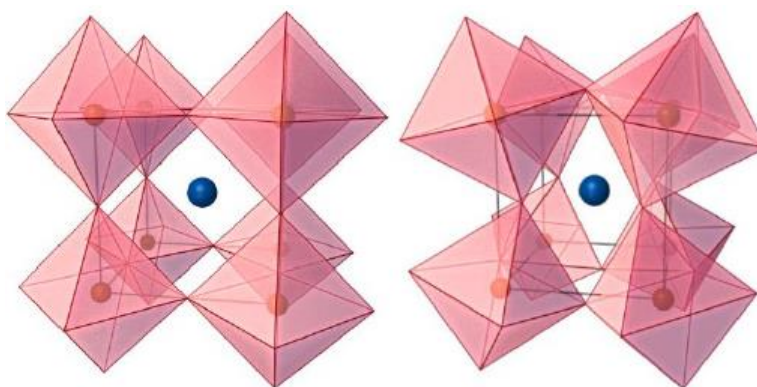
Název minerálu perovskitu CaTiO_3 označuje i jakoukoliv sloučeninu obdobné krystalografie se vzorcem ABX_3 , kdy A i B označují kationty, ovšem odlišné velikosti ($A > B$) a X je aniontem, obvykle oxidem, jsou však možné i halidy, sulfidy nebo nitridy. V zemské kůře jsou zastoupeny mnohé typy těchto látek, nejhojněji MgSiO_3 a FeSiO_3 . V případě složení ABO_3 , zaujímá v ideální kubické (přesněji pseudokubické) struktuře malý atom B střed kubické mřížky, velký atom A rohy a atomy kyslíku O středy stěn mřížky. Takovéto perovskity z oxidů přechodných kovů vykazují různé vlastnosti od supravodivosti, nebo naopak nevodivosti, přes optické efekty až po magnetické schopnosti. Dále ochotně podléhají substituci iontů A anebo B, což má za následek narušení stechiometrie, vznik neobvyklých energií vazeb a tím získ unikátních vlastností. Nejenom většina kovových iontů, ale až 90 % periodické tabulky prvků může být do mřížky ABO_3 zabudována a nejedná se pouze o oxidové a fluoridové sloučeniny, ale i například halidy, sulfidy, hydridy, kyanidy, oxyfluoridy a oxynitridy. Díky možnostem částečné substituce lze následně syntetizovat různé sloučeniny typu $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ [21,22,23].

Perfektní perovskitická struktura je popisována jako vrcholově spojené oktaedry BO_6 s intersticiálními atomy A. Dle Goldschmidtova pravidla (tolerančního faktoru) je stabilita perovskitů omezena relativní velikostí iontů podle vztahu 1:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{[2^{1/2} \cdot (r_B + r_O)]} \quad (1)$$

kde r odpovídají poloměrům příslušných iontů a musí platit $0,75 < t < 1,05$ [22,24].

Ideální kubický perovskit SrTiO₃ má hodnotu tolerančního $t = 1,00$. Vzhledem k tomu, že se nejedná o ryze iontovou sloučeninu, je hodnota pouze hrubě přibližná. Koordinační číslo pro atomy B je VI a pro atomy A je XII. Zaváděním například iontů Cu²⁺, Mn³⁺ nebo Co²⁺ dochází k tetragonální distorzi BO₆ mřížky, která může způsobit snížení symetrie a následné snížení koordinačních čísel jednoho nebo obou atomů A, B. V ideální kubické struktuře mohou existovat distorze ve formách tetragonální, romboedrická a hexagonální, kdy například poslední uvedená (Obr. 1) platí přibližně pro interval $1,00 < t < 1,13$ [21,23].



Obrázek 1 - Kubická mřížka a její hexagonální forma distorze [23]

1.3.1 Vlastnosti perovskitů

Hlavními výhodami použití těchto sloučenin jsou jednoduchost, stabilita a odolnost. Prozatím jsou perovskity využívány pro jejich piezoelektrické, magnetické, ferroelektrické a katalytické vlastnosti. Tedy především v oblasti oxidové elektroniky (kondenzátory, termistory), environmentální ochrany (redox reakce s oxidem uhelnatým a oxidem dusnatým), jako katalyzátory různých dalších reakcí, také v bio aplikacích nebo získávání vodíku fotokatalýzou vody a v palivových článcích [21,25,26].

V následující tabulce 1 jsou uvedeny typické vlastnosti perovskitů obsahujících prvky zkoumané i v této práci:

Tabulka 1 - Typické vlastnosti vybraných perovskitů [23]

vlastnosti	sloučeniny
feromagnetické	BaTiO ₃ , PdTiO ₃ ,
elektrická izolace	SrTiO ₃
elektrická vodivosti	SrFeO ₃ , LaCoO ₃ ,
supravodivost	La _{0,9} Sr _{0,1} CuO ₃
iontová vodivost	CaTiO ₃ , SrZrO ₃
katalytické	LaCoO ₃
elektrodové	La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃

1.3.1.1 NIR reflektance

Schopnost odrážet záření v blízké infračervené oblasti je u perovskitických sloučenin prokázána, ovšem související možnosti nejsou zatím řádně prozkoumány. Pro využití jako solárního reflektantu jsou již syntetizovány perovskitické sloučeniny Bi₄Ti₃O₁₂. Tyto ve formě nanočástic poskytují lepší NIR odrazivost než TiO₂. Dále je možno dosáhnout až třináásobného zlepšení NIR odrazivosti kombinací BaTiO₃ s akrylonitril-styren-akrylátovým kopolymerem oproti samotnému kopolymeru. Samotný SrTiO₃ vykazuje 85%, tedy o 6 % vyšší solární reflektanci než TiO₂ [21,25].

SrTiO₃ je typický příklad perovskitické keramiky. Již nalezl uplatnění v elektronice a fotokatalýze. Do budoucna se zdá být vhodný jako anoda pro palivové články, sensor, kondenzátor nebo super čočka pro řízení ortopedických léčiv. Ovšem málo je zatím objeveno z jeho možností v oblasti chladících pigmentů [21,26].

V případě využití kompozitních materiálů má na výslednou reflektanci vysoký vliv právě index lomu obsažené anorganické sloučeniny. Dle Maxwellovy rovnice (vztah 2):

$$n = \sqrt{\varepsilon \cdot \mu} \quad (2)$$

je index lomu n roven druhé odmocnině součinu dielektrické konstanty ε a magnetické permeability μ . Vzhledem k tomu, že většina anorganických sloučenin je nemagnetická, lze μ považovat za jednotkové a index lomu poté pouze jako odmocninu dielektrické konstanty. Například uvedený SrTiO₃ je výborným dielektrikem, což koresponduje s výše uvedenou

hodnotou jeho vysoké odrazivosti. Povrch SrTiO_3 může být zakončen jak SrO -, tak TiO_2 , přičemž teoretické i experimentální studie ukazují zakončení s TiO_2 jako stabilnější [21,25].

1.3.2 Syntéza a charakterizace perovskitů

Perovskity se často připravují, konvenční metodou reakcemi v pevné fázi. Výchozí uhličitany, oxidy, případně dusičnany požadovaných prvků se míchají v poměru odpovídajícím vzorci ABO_3 a následně kalcinují při vhodné teplotě (více než $2/3$ teploty tání) po několik hodin. Nevýhodami jsou výsledná nehomogenita, možnost znečištění opakovaným mletím a kalcinováním nebo vznik hrubé struktury ztěžující aplikaci do povlaků i nátěrů [11,23,27].

Tak zvanou mokrou chemickou syntézou lze získat perovskity lepších geometrických vlastností, navíc při nižší teplotě než u reakcí v pevné fázi, ovšem za využití náročnějších postupů. Jednoduché oxidy lze získat co-precipitací, kdy dochází ke společnému srážení dvou různých kationtů po přidání činidla snižujícího jejich rozpustnost v roztoku. Hydrotermální metoda poskytuje krystalické prášky bez kalcinace z roztoků nebo suspenzí působením vysokého tlaku a teploty. Pechiniho metoda (polymerních prekursorů, míchaných kapalin) umožňuje vynikající kontrolu stechiometrie produktů, díky konstrukci chelátu reakcí solí kationtů a karboxylové kyseliny. Další úpravou a zahříváním dochází ke kondenzační reakci mezi COOH a OH skupinami a vzniku polyesteru, ve kterém jsou kovové kationty rovnoměrně distribuovány. Metoda sol-gel vychází z hydrolyzy a polykondenzace kovových alkoxidů nebo pro vodná prostředí z anorganických solí, chelačních činidel a karboxylových kyselin jako prekurzorů [15,27,28].

Pro dosažení vrstev určité tloušťky je vhodno využít metod v plynném skupenství, například laserové ablace, elektronového či termického odpařování. Redoxní reakcí mezi oxidačním činidlem (dusičnany) a palivem (citráty), neboli spalováním, jsou vytvořeny jednofázové, vysoce reaktivní, nanoperovskity za nižších teplot a kratších časů [12,17,23].

Syntéza působením mikrovlnného záření přináší do metod v pevné fázi možnosti mimořádně krátké reakční doby, vysoké efektivity, i snížení teploty. Dielektrické materiály absorbují mikrovlnnou energii, kdy díky následné polarizaci vzniká teplo přímo v materiálu. Je možné i spojení s hydrotermálními, sol-gel a dalšími postupy [7,27].

Pro určení druhu a zastoupení jednotlivých fází připravených perovskitů se používá metoda rentgenové difrakce (XRD), kdy ze získaných dat lze dále, mimo jiné, i vyhodnotit a upravit podmínky syntézy. Informace o fázovém složení mohou poskytnout i infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). Termická analýza poskytuje informace o termické stabilitě a teplotě rozkladu, stejně tak pomáhá s určením optimální kalcinační teploty. Metodami elektronové mikroskopie (rastrovací SEM i transmisní TEM) mohou být studovány charakteristiky povrchu a jeho morfologie, přičemž výsledky měření budou silně závislé právě na způsobu syntézy daného perovskitu. Využít lze i stanovení specifického povrchu pomocí adsorpční metody dle Brunauer-Emmett-Tellera (BET). Specifický povrch je totiž opět značně závislý na konkrétní přípravě sloučenin a významně souvisí s nejednou výslednou vlastností [4,17,23,27].

1.3.2.1 Podpoření syntézy perovskitů, reakcí v pevné fázi, mechanoaktivací

Jak bylo výše uvedeno, i drobný zásah do ideální krystalické struktury perovskitů může mít za následek vznik nových vlastností, což předurčuje i důležitost správné volby jejich syntézy. Již dříve zmíněnou nevýhodou reakce v pevné fázi je vysoká teplota sloužící k dosažení tavitelnosti, která působí vznik tzv. spečenců a aglomerátů a tedy nežádoucí hrubost produktů. Při náhradě za metodu sol-gel je potřeba vypořádat se s potřebou užití pokročilého, velmi čistého vybavení a mnohdy nebezpečných reagentů. Precipitace a hydrotermální způsob a další postupy také umožňují získat jemné částice za vhodnějších podmínek, nicméně tyto metody jsou poměrně náročné a ekonomické hledisko zatím nepředurčuje jejich využití v průmyslovém měřítku [29,30,31].

Jemné částice lze také získat vysokoenergetickým kulovým mletím, které vede k aktivaci sloučenin, tedy k vzniku velkého množství fragmentací a vysokému počtu strukturních defektů. Navíc snižuje teplotu následné reakce v pevné fázi potřebnou k vytvoření krystalického produktu. Dalšími výhodami jsou jednoduchost a kontrola parametrů procesu. Společně nabízejí možnost dalšího využívání levnějších a jednodušších postupů reakcí v pevné fázi, syntézu pokročilejších sloučenin za nižších teplot a to i ve velkém množství [29,31].

Základem mechanochemie je pohyb mlecího média společně s materiálem a interakce mezi jeho zrny. Podle parametrů může dodávaná energie dosahovat až $100 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, přičemž je přesně lokalizovaná v místě kolize mlecího média. Kinetická energie je následně absorbována

malým objemem mleté látky a okamžitě přeměněna na elastickou. Vzniklý stres působí destrukci výchozích zrn a podle fyzikální povahy následně zmenšení velikosti anebo vzájemné splynutí. Všechny uvedené jevy následně intenzifikují difuzní procesy a tím urychlují chemické reakce [31,32] .

Existují různé typy mlýnu vhodných pro mechanoaktivaci, které svými parametry ovlivňují charakter produktů. V případě užití kuliček jako mlecího média způsobí jejich příliš velký nebo naopak příliš malý průměr snížení efektivity procesu. Čím větší počet kuliček je použit, tím komplexnější mechanoaktivace nastává a společně s rostoucí rychlostí působí i nárůst teploty v mlýnu. Doba procesu závisí na požadované výsledné formě a fázích, kdy je potřeba mlecí čas stanovit pro jednotlivé vzorky experimentálně. Nežádoucím reakcím s kyslíkem nebo dusíkem se předchází zavedením inertní atmosféry. Zmírnění jevů aglomerace způsobených vysokou teplotu lze dosáhnout mletím ve vodě nebo alkoholech. Dojde tak sice k omezení fázového styku reaktantů, ovšem díky vysokoenergetickému mletí se uplatní lepší aktivace výchozích sloučenin, tedy zmenšení jejich velikosti a tvorba krystalových defektů, které následně usnadní difuzi a sníží potřebnou teplotu kalcinace. V případě exotermických reakcí, zvláště pak těch explozivních, je vhodné jeden z výchozích substrátů nepoužít v oxidické formě, ale např. jako uhličitan, čímž se zvýší čas dostupný samotnému mletí. Kromě výše uvedených modifikací zlepšuje mechanoaktivace i další významné ovlivňování fyzikální a chemické vlastnosti zpracovávaných sloučenin a sice dopování různými kationty (tvorbu pevných roztoků) [30,31].

V konkrétním případě syntézy perovskitu SrTiO_3 je experimentálně, XRD analýzami, také potvrzen pozitivní efekt mechanoaktivace před kalcinací. Porovnání neupravených vstupních látek, tedy SrCO_3 a TiO_2 , s mletými v planetárním mlýně ukazuje po kalcinaci na amorfizaci projevující se snížením intenzity, posunem, rozšířením píků nebo dokonce jejich zmizením. Dalším efektem je snížení teploty nutné k formování SrTiO_3 z $1300\text{ }^\circ\text{C}$ na $900\text{ }^\circ\text{C}$ [33].

1.3.3 Dopování perovskitové mřížky

Vlastnosti perovskitů jsou silně ovlivněny metodou syntézy, podmínkami kalcinace (reakční doba a prostředí, teplota a další) a substitucí iontů A anebo B. Částečnou nebo úplnou substitucí dochází k modifikaci oxidačních stavů, tvorbě kyslíkových vakancí, pohyblivosti

kyslíkové mřížky a formování strukturních defektů. Silná vazba mezi kovem na pozici iontu B a kyslíkem určuje základní charakteristiku perovskitu a je například zodpovědná za katalytickou aktivitu. Různé kationty s různými rozměry a náboji mohou po dopování působit změnu i dalších vlastností jako jsou iontová i elektrická vodivost nebo magnetické a fyzikální vlastnosti. Vlivem zavedené nestechiometrie se mohou tvořit různé strukturní i elektronové defekty, čímž je získána schopnost perovskitů stabilizovat v sobě ionty kovů v neobvyklých oxidačních číslech. Atom A například stabilizuje neobvyklé oxidační stavy atomů pozice B kontrolovanou tvorbou vakancí v krystalové mřížce, čímž dále upravuje katalytické vlastnosti [23,27].

Oxidické fáze perovskitů jsou děleny do dvou skupin:

1. Ternární oxidy ABO_3 , které se skládají ze základních oxidačních stavů $A^{1+}B^{5+}O_3$ ($AgTaO_3$), $A^{2+}B^{4+}O_3$ ($SrTiO_3$), $A^{3+}B^{3+}O_3$ ($LaFeO_3$) a kyslíkových i kationtových deficitních stavů ($CaMnO_{3-z}$).
2. Komplexové typy $AB_xB'_yO_3$ ($A_xA'_yBO_3$, kdy B a B', respektive A, A' jsou dva různé prvky, obvykle v různých oxidačních stavech, přičemž $x + y = 1$).

Z toho vyplývá, že je možné i zavádění dvou různých iontů na pozici B. Při ekvimolárním množství lze výslednou sloučeninu popsat vzorcem $AB_{0,5}B'_{0,5}O_3$, kdy se elementární buňka jeví jako dvojitá přes tři osy. Pokud mají zaváděné ionty různá mocenství, dochází naopak k lehkému posunu kyslíku směrem k více nabitému iontu, přičemž oktaedrická symetrie B a B' zůstává zachována. Další podskupinou jsou sloučeniny, kdy je jeden z prvků v dvojnásobném množství, tedy $AB_{0,33}B'_{0,67}O_3$ nebo $AB_{0,67}B'_{0,33}O_3$. Poslední možnost zaujímají kyslíkově deficitní fáze $AB_xB'_yO_{3-z}$. Pro substituci kationtů na pozici B jsou nejvhodnější přechodné kovy, díky jejich schopnosti zaujímat různé oxidační stavy anebo jejich elektronové konfiguraci 3d 4d [23,27].

1.3.3.1 Konkrétní příklady dopování perovskitové mřížky

Chladicí pigmenty na bázi perovskitů s vysokou NIR reflektancí se stávají předmětem hlavního vědeckého počínání v oblasti globálního oteplování, respektive urbanistické spotřeby energie (omezených zásob nerostných surovin) na chlazení. Opět zde hraje roli i snaha

nevyužívat environmentálně škodlivé, či toxické sloučeniny a prvky. Například MgTiO_3 využívaný v komunikačních anténách, radarech a dalších, lze vhodným dopováním uplatnit i jako chladicí pigment. Společným dopováním Fe/N dochází k posunutí absorpce k vyšším vlnovým délkám s rostoucím obsahem železa. Dále je zjištěno, že i zavádění dusíku ovlivňuje optické vlastnosti a může tak snížit nutnost využívání alkalických kovů, tedy vyčerpatelných přírodních zdrojů. Pigmenty železa dopovaného do MgTiO_3 připravené sol-gel metodou a následně podrobené amonolýze v prostředí pece s atmosférou NH_3 vykazují škálu barev od bílé po červenohnědou a NIR reflektanci přes 65 %. Současné jsou chemicky stabilní a mají i experimentálně ověřený chladicí účinek při použití v nátěrech [34].

Jednou z dalších možností přípravy nových perovskitických pigmentů je dopování La^{3+} v BiFeO_3 za Bi^{3+} opět metodou sol-gel. Při ní jsou $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuštěny v HNO_3 . Dále je přidána kyselina citronová jako chelační činidlo a akrylamid pro kontrolu velikosti částic budoucího prášku. Přidáno je i malé množství glukózy. Vše je zahřáto na $80\text{ }^\circ\text{C}$ a homogenizováno. Výsledný gel je usušen při $100\text{ }^\circ\text{C}$ a rozemlet na prášek. Poté žhán při $600\text{ }^\circ\text{C}$ 4 hodiny. Tím jsou připraveny pigmenty s obecným vzorcem $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ s barevným efektem od tmavě hnědé po červenohnědou se zvýšenou reflektancí v NIR oblasti [4].

Jak pro výzkum, tak pro praxi zajímavé materiály s feroelektrickými a feromagnetickými vlastnostmi zároveň jsou v současnosti velmi vzácné. Je to způsobeno především absencí nepárových elektronů u kationtů většiny feroelektrických sloučenin. Jednou z mála skupin s oběma schopnostmi jsou RMnO_3 ($\text{R} = \text{Ho-Lu, Y}$), která však vykazují spíše antiferomagnetismus. Tvorba pevných roztoků YMnO_3 společně s hliníkem, galiem nebo indiem dopovaným $\text{YCu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ se předběžně jeví jako možnost získání obou vlastností. Uvedené dopování navíc i při malém množství (do $x = 0,2$, jinak dochází k tvorbě nečistých fází) zvyšuje intenzitu zeleného zbarvení $\text{Y}(\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$) [35].

1.3.3.2 Dopování SrTiO_3 mřížky

Podle výpočetního modelu dochází dopováním zinku do SrTiO_3 ke značnému snížení velikosti jeho buněk. Navíc se posouvá Fermiho hladina směrem k vodivostnímu pásu a

objevuje se i lehký posun absorpční hrany k nižším energiím. Dále se ukazuje, že společné dopování zinkem a manganem je energeticky výhodné, díky nízké formovací energii. Navíc lze pozorovat absorpci světla ve viditelné oblasti, což by mohlo umožnit využití takových sloučenin ve fotokatalýze [26,36].

Vhodnými prvky lze ovlivnit řadu vlastností současně. Dopováním SrTiO₃ dysprosiem reakcí v pevné fázi se jednak opět sníží hodnota energie zakázaného pásu a získá dobrá absorpce v UV-Vis oblasti. Stejně tak se ale zlepší i luminiscence a multi barevná emise v oblasti fialová-modrá-zelená. Při tomto dopování dochází ke změně magnetických vlastností SrTiO₃ z diamagnetismu na antimagnetismus a získá vysoké dielektrické konstanty při nízkých frekvencích. Proto může být dopování dysprosiem vhodné na magneto-optoelektronické aplikace. Naopak dopováním kobaltem a následným žiháním, lze získat částice s feromagnetickými vlastnostmi [37,38].

Významnost množství dopantu je prozkoumána například u přípravy sloučenin M(Ti_{1-x}Cr_x)O₃, kde M = Mg, Ca, Sr, Ba; maximálně x = 0,1 a to reakcí v pevné fázi. Zjištěna je výrazná závislost druhu dopované sloučeniny a množství dopantu na výsledných vlastnostech. Například Cr-CaTiO₃ se projevuje stabilní růžovou barvou do x = 0,03, kdy přechází na světlé hnědé odstíny a již není v glazurách stabilní. Naopak Cr-SrTiO₃ je v glazurách stabilní až od x = 0,01, kdy přechází do žlutého zbarvení. Dále Cr-BaTiO₃ je v glazuře stabilní pouze v rozmezí x = 0,03 až 0,05. Nakonec Cr-MgTiO₃ nejeví žádné pigmentové vlastnosti v glazuře [24].

V případě skladování energie je například objeveno, že tenké filmy mají skladovací hustotu vyšší než polykrystalické struktury. Výrazného zvýšení energetické kapacity SrTiO₃ lze dosáhnout 1 % dopováním manganem a to z přibližně 2 J·cm⁻³ až na téměř 70 J·cm⁻³ [39].

Podobnost krystalické struktury SrTiO₃ a kyslíkově deficitního SrCoO_{3-x} ukazuje na možnost vzniku řady pevných roztoků mezi těmito dvěma sloučeninami. Rozpustnost kobaltu na perovskitické pozici B činí minimálně 40 %, přičemž jsou připraveny vzorky s obsahem i 90 % kobaltu. Při využití reakcí v pevné fázi vykazují rentgenové difraktogramy od 50 % kobaltu další difrakční píky, které odpovídají tvorbě kyslíkových vakancí. Většinou je uváděna pozice B jako místo zavádění kobaltu do sloučeniny. Analýza optických absorpčních spekter

(EPR) vykazuje v tomto případě linie odpovídající iontům Co^{3+} , přičemž pro obsah kobaltu 0,2 % se objevuje signál Co^{4+} . Při syntéze kalcinací na 1600 °C je nalezeno až 76 % zaváděného kobaltu na pozici A jako Co^{2+} a zbytek na pozici B jako Co^{3+} . Pro kalcinaci 1100 °C pouze 18 % kobaltu vstupuje na pozici A [40,41].

Experimentálním výpočetním modelem je také ukázáno, že kobaltové příměsi v SrTiO_3 podporují vznik defektů v podobě kyslíkových vakancí a snahu vytvořit s nimi klastry. Kyslíkové vakance umožňují proběhnutí reakcí anebo přesun kyslíku z molekul na povrch materiálu. Výrazný vliv má dopování na adsorpci, respektive na zvýšení adsorpční energie a inverze π -elektronového toku mezi povrchem a molekulami. Perovskity obecně se mohou uplatnit v ochraně životního prostředí účastí v redoxních procesech odstraňujících znečištění způsobené CO a NO. Katalytické účinky ovšem projevují hlavně perovskity na bázi lanthanoidů a drahých kovů. Levnější sloučeniny například SrTiO_3 mohou potřebné vlastnosti získat například dopováním právě kobaltem (samotný SrTiO_3 je katalyticky aktivní například pro fotoelektrolýzu vody). Elektrony dopovaného kobaltu jsou v tomto případě částečně transformovány k sousední Ti iontům a způsobují tak jeho redukci. Kobaltová místa pak poskytují efektivnější interakce molekula – povrch změnou fyzikálně chemických vlastností povrchu [25,42].

Neupravený SrTiO_3 vykazuje fotokatalytickou aktivitu pouze v UV oblasti záření. Stejně tak nevykazuje žádné diamagnetické chování za pokojové teploty. Také jej není snadné syntetizovat jako nanočástice bez sekundárních fází, jako jsou SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ a Sr_2TiO_4 . Výhodné by mohlo být využití hydrotermálních metod, jelikož nevyžadují vysoké teploty a reakce lze podpořit v autoklávech. Ionty Co^{2+} nahrazující oktaedrický Ti^{4+} působí dvojnásobné zvýšení fotokatalytické aktivity tenkých vrstev (připravených pulsní laserovou ablací) SrTiO_3 (v podobě $\text{SrCo}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$) pod velmi slabým viditelným světlem. Kobalt zde totiž působí d-d přechod a dále dochází k nábojovému posunu mezi ionty kobaltu a ligandickým kyslíkem [43,44].

Stejně tak magnetické vlastnosti mohou být vylepšeny substitucí titanu atomy kobaltu. Porovnáním čistého SrTiO_3 a hydrotermálně připravených nanočástic dopovaných kobaltem, je pozorována zvýšená magnetizace nemagnetického SrTiO_3 vlivem defektů způsobených chybějícím kyslíkem v systému dopantu a přítomností iontů kobaltu. Dále je i v tomto případě potvrzena vylepšená povrchová aktivita vedoucí ke zvýšené fotokatalytické účinnosti při

působení viditelného záření. Získané magnetické vlastnosti mohou pak umožnit využití těchto materiálů jako polovodičů v spintronicích (elektrony využívajících k přenosu, ukládání a zpracování dat) zařízeních. Rozšíření oblasti absorbovaných vlnových délek světla lze také dosáhnout syntézou vycházející ze směsi anatasu a rutilu, jelikož každá modifikace TiO_2 má jinou energii zakázaného pásu [40, 43].

Vhodně upravené perovskity se dále zdají být vhodnými náhradníky drahých kovů v automobilových katalyzátorech. Samotný SrTiO_3 nemá dostatečnou schopnost oxidovat vznikající CO na CO_2 , avšak po dopováním kobaltem se stává aktivním nejenom v oxidaci Co, ale i redukcí NO. Vliv je především u procesu adsorpce CO na povrch perovskitu, kdy je dopováním kobaltem zásadně snížena její energetická bariéra [45].

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie a zařízení

2.1.1 Chemikálie

hydroxid kobaltnatý	$\text{Co}(\text{OH})_2$	Sheperd Color Company, USA
uhličitan strontnatý ($\geq 99,9\%$)	SrCO_3	Sigma-Aldrich s.r.o., CZE
oxid titaničitý (anatas)	TiO_2	Precheza a.s., CZE
difosforečnan tetrasodný	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Erba Lachema s.r.o., CZE
keramická glazura G 02891		Glazura s.r.o., CZE
keramická glazura G 05091		Glazura s.r.o., CZE
keramická glazura G 07091		Glazura s.r.o., CZE
keramická glazura P 07491		Glazura s.r.o., CZE
demineralizovaná voda	H_2O	Univerzita Pardubice, CZE
ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Univerzita Pardubice, CZE
akrylátový disperzní lak Luxol		Akzo Nobel Coatings a.s., CZE

2.1.2 Zařízení

analytické váhy Pioneer	Ohaus, USA
sušící váhy XM 60	Precisa Gravimetrics, CHE
planetový mlýn Pullverisette	Fritsch, DEU
rentgenový difraktometr Miniflex 600	Rigaku, JPN
laserový difraktometr Mastersizer 2000/MU	Malvern Instruments, GBR
spektrofotometr UltraScan VIS	HunterLab, USA
diferenční skenovací kalorimetr LabSys evo	Setaram, USA
žárový mikroskop EM-201	Hesse Instruments, DEU
laboratorní sušárna	Memmert, DEU
laboratorní vypalovací pec	Classic CZ s.r.o., CZE
ultrazvuková lázeň	Manek s.r.o., CZE
korundové vypalovací kelímky	Univerzita Pardubice, CZE
achátové mlecí misky a tělíška (kuličky, průměr 1cm)	Fritsch, DEU
bílý lesklý neabsorbující papír Chromolux 700	Univerzita Pardubice, CZE
běžné laboratorní vybavení	

2.2 Syntéza pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$

U výchozích látek pro syntézu, tedy $\text{Co}(\text{OH})_2$, SrCoO_3 a TiO_2 byla nejprve sušícími vahami stanovena obsažená vlhkost s použitím teploty $105\text{ }^\circ\text{C}$. Následně byly na analytických vahách naváženy hmotnosti výchozích látek odpovídající požadovanému stechiometrickému poměru ve výsledném pigmentu, společně s ohledem na obsaženou vlhkost. Pro sloučeninu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ byla stechiometrie v rozsahu $x = 0,1$ až $0,9$ a pro $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ v $x = 0,05$ až $0,5$.

Následovala mechanoaktivace v podobě mokrého mletí navážených směsí látek v prostředí ethanolu, v planetovém mlýnu Pullverisette, za využití achátových misek a achátových tělísek (kuliček), po dobu 6 hodin, při $200\text{ otačkách}\cdot\text{min}^{-1}$. Získané prášky byly promyty ethanolem a zbaveny vlhkosti v laboratorní sušárně při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$ a době 20 hod.

Po provedení výše uvedené přípravy a mechanoaktivace byly směsi rozděleny, jednotlivé podíly převedeny do korundových kelímků a podrobeny odlišným výpálům v laboratorní peci. Byly tak získány produkty, které prošly následujícími teplotami: $1000\text{ }^\circ\text{C}$, nebo $1000 + 1100\text{ }^\circ\text{C}$, nebo $1000 + 1200\text{ }^\circ\text{C}$, nebo $1000 + 1100 + 1200\text{ }^\circ\text{C}$, nebo $1000 + 1100 + 2 \times 1200\text{ }^\circ\text{C}$. Každý jednotlivý výpál trval 3 hodiny při příslušné teplotě, které bylo dosaženo rychlostí ohřevu $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Po vychladnutí následovalo rozetření v keramické třecí misce, při kterém bylo již provedeno prvotní pozorování některých vlastností.

2.3 Rentgenová difrakční analýza

Pro zjištění zastoupení a složení jednotlivých fází syntetizovaných pigmentů byl použit rentgenový difraktometr Miniflex 600 s vertikálním goniometrem θ - 2θ a vysokorychlostním 1D detektorem. Zdrojem rentgenového záření byla měď $\text{CuK}\alpha$ ($I = 15\text{ mA}$, $U = 40\text{ kV}$). Měření vzorků bylo prováděno ve skleněných držácích v rozmezí 2θ od 10 do 80 ° s měřicím krokem $0,02\text{ }^\circ$ a rychlostí měření $10\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$. Vyhodnocení naměřených dat bylo provedeno podle databáze PDFL-2.

2.4 Žárová mikroskopie

Zkoumání termické stability syntetizovaných pigmentů bylo nejprve provedeno jejich podrobením žárové mikroskopii přístrojem EM-210. V tomto případě se termická stabilita

analyzovala pozorováním změn prostorových vlastností vzorků v důsledku smršťování, slinování, měknutí, případně tavení a tečení. Pro každý typ syntetizovaného pigmentu byly zvoleny krajní vzorky rozsahu substituce kobaltovými ionty, tedy $\text{SrTi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$. Vybrané prášky byly zpracovány do formy tablety tvaru válečku o průměru i výšce 3 mm a do pícky umístěny na korundové podložce. Měření probíhala od laboratorní teploty do teploty 1400 °C s rychlostí ohřevu 10 °C·min⁻¹. Měřící pícka byla vyhřívána elektrickým topným tělesem z MoSi₂ a přístroj prováděl automatickou obrazovou analýzu pomocí zabudované kamery.

2.5 Diferenční skenovací kalorimetrie

Další zkoumání chování pigmentů v závislosti na teplotě proběhlo diferenčním skenovací kalorimetrem LabSys evo. Navážky pigmentů do korundových kelímků s víčky byly přesné v řádu 20 mg. Inertní atmosféru tvořil argon s průtokem 50 cm³·min⁻¹. Teplotní profil byl neizotermní a jednalo se pouze o ohřev, který probíhal v rozmezí 25 °C až 1400 °C s rychlostí růstu teploty 10 °C·min⁻¹. Základní odezva přístroje byla stanovena na prázdný korundový kelímek a následně odečtena od měřených dat vzorků. Vyhodnoceny byly vlivy průběhu teploty na jednotlivé vzorky pigmentů, společně s charakteristickými teplotami.

2.6 Měření distribuce velikosti částic

Velikost, respektive distribuce velikosti částic byla zkoumána laserovým difraktometrem Mastersizer 2000/MU. Podmínky měření, zvláště pro jednotlivé řady syntetizovaných pigmentů, vycházely z Mieho teorie, indexu lomu částic 1,680 a absorpce 0,5. Pigmentové částice byly znovu nejdříve rozetřeny v achátové misce a smíchány s 40 cm³ roztoku Na₄P₂O₇ o koncentraci 0,15 g·dm⁻³. Suspenze byly dále ponechány za občasného promíchání 5 min v ultrazvukové lázni. Dispergační činidlo Na₄P₂O₇ bylo přidáno i do 800 cm³ demineralizované vody určené k transportu pigmentu přes měřící celu, a to v objemu 4,8 cm³ a koncentraci 3 g·dm⁻³. Po provedení vlastní kalibrace přístroje na dispergační roztok a nastavení měřících veličin byly jednotlivě přidány suspenze až do hodnoty parametru „obscuration“ 12 %, při kterém následně proběhlo měření daného pigmentu.

2.7 Stanovení aplikačních vlastností

Syntetizované pigmentové prášky byly opět nejdříve rozetřeny v achátové misce. Pro zkoumání aplikovatelnosti do organického pojiva v plném tónu bylo naváženo 0,2 g daného pigmentu a spojeno s několika kapkami disperzního akrylátového laku až do vytvoření právě ještě tekoucí husté pasty. Výsledná směs byla rozetřena na bílý lesklý neabsorbující papír a následně vytvořen nátěr Birdovým aplikátorem se štěrbinou 100 μm . Poté byl nátěr ponechán zaschnutí na vzduchu.

V případě aplikace do keramických glazur bylo nejdříve smícháno 0,05 g příslušného pigmentu a 0,95 g určené glazury s přídavkem asi 1 cm^3 demineralizované vody. Získané suspenze byly štětečkem nanесeny na keramické střepy, respektive kvádry o ploše 1 cm^2 v kolmých tazích. Následoval výpal s rychlostí ohřevu 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ po dobu 15 min při teplotě 900 $^{\circ}\text{C}$ pro glazuru G 02891, 1000 $^{\circ}\text{C}$ pro G 05091 i G 07091 a 1050 $^{\circ}\text{C}$ pro glazuru P 07491.

2.8 Měření barevnosti aplikací

Vzhledem k poznatkům získaným ze zkoumání aplikačních vlastností bylo měření barevnosti provedeno pouze pro aplikace do organického pojiva. V tomto případě byly připravené nátěry v plném tónu proměřeny na spektrofotometru UltraScan se štěrbinou o průměru 9,5 mm. Přístroj byl nejprve kalibrován na bílý a černý standard, následně proběhlo i ověření na zelený standard. Samotné měření bylo provedeno v rozsahu vlnových délek 360 nm až 780 nm při osvětlení D65/10, tedy v oblasti viditelného záření a za umělých podmínek odpovídajících dennímu světlu. Každý nátěr byl proměřen celkem třikrát v různých místech a hodnoty následně zprůměrovány. Výsledné hodnoty byly reprodukovány v kalorimetrickém prostoru CIELAB (a^* b^* L^*).

3 Výsledky a diskuze

3.1 Fázové složení

Rentgenová difrakční analýza umožnila studovat vliv teploty syntézy reakce v pevné fázi a stechiometrického zastoupení jednotlivých prvků na výsledné fázové složení pigmentů. Zkoumání bylo zaměřeno na určení, zda byl systém za daných podmínek jednofázový nebo vícefázový a jaké fáze převládaly. Na základě výsledků této analýzy lze následně navrhnout vhodnou kalcinační teplotu a zastoupení prvků pro přípravu daného pigmentu. Významnější vliv jak teploty kalcinace, tak i rozsahu substituce byl pozorován u pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

3.1.1 Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na fázové složení pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

V případě pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ byly nalezeny především jedno a dvoufázové systémy, pro vysoký obsah kobaltových iontů až šesti fázové. Rozsah substituce iontů titanu za ionty kobaltu byl studován v rozmezí 0,1 až 0,9 a syntézní teploty 1000 až 1200 °C (i opakované kalcinace).

Jednofázové složení bylo detekováno pro malý rozsah substitucí kobaltem, případně pro nižší teplotu výpalu. Konkrétně byla pouze jedna fáze a to SrTiO_3 nalezena pro všechny teploty při obsahu kobaltu $x = 0,1$ a $0,2$. Pouze SrCoO_3 se nacházelo ve vzorcích syntetizovaných se substitucí $x = 0,7$ při dvojitým výpalu o teplotě 1000 + 1100 + 2x 1200 °C a substitucí $x = 0,9$ pro výpal při 1000 + 1100 + 1200 °C i dvojitý 2x 1200°C.

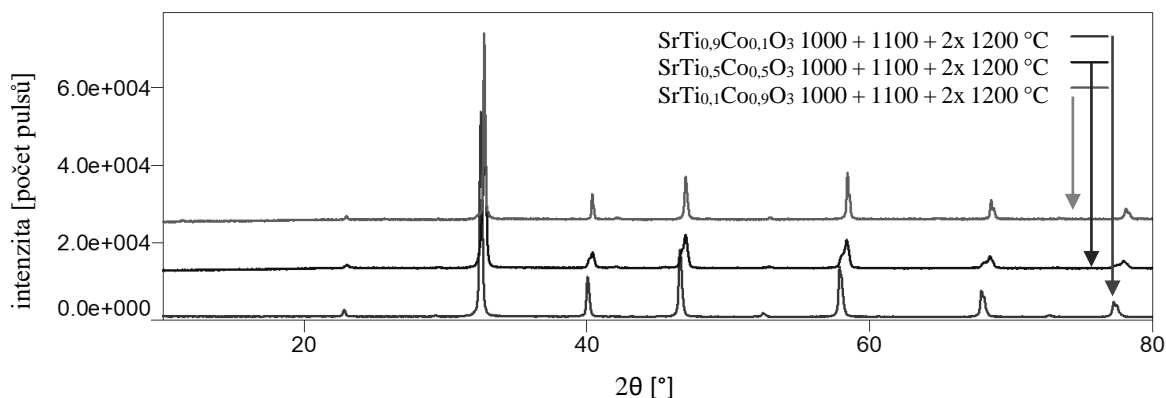
U rozsahu substituce 0,3 až 0,6 bylo detekováno výhradně dvoufázové složení, pro nižší teploty výpalu obvykle směs SrTiO_3 a SrCoO_3 . Pro vyšší pak častěji SrTiO_3 a $\text{SrTi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ nebo $\text{SrTi}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_3$, ale i SrTiO_3 a $\text{SrCoO}_{2,64}$ nebo $\text{SrCoO}_{2,5}$. V případě $x = 0,6$; 2x 1200 °C pak SrCoO_3 a $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$.

Při vyšším zastoupení kobaltových iontů ve vzorcích, tedy od $x = 0,7$, se na difraktogramech objevily již více než dvě fáze (pro teploty výpalu do 1100 °C, respektive 1200 °C pro $x = 0,9$), jak je uvedeno níže v tabulce 2, která shrnuje všechny detekované fáze ve zkoumaných vzorcích pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Tabulka 2 - Fázové složení $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ v závislosti na teplotě výpalu a rozsahu substituce

$SrTi_{1-x}Co_xO_3$					
složení	fáze nalezené po teplotě výpalu				
x	1000 °C	1000 + 1100 °C	1000 + 1200 °C	1000 + 1100 + 1200 °C	1000 + 1100 + 2x 1200 °C
0,1	$SrTiO_3$	$SrTiO_3$	$SrTiO_3$	$SrTiO_3$	$SrTiO_3$
0,2	$SrTiO_3$	$SrTiO_3$	$SrTiO_3$	$SrTiO_3$	$SrTiO_3$
0,3	$SrTiO_3$ $SrCoO_3$	$SrTiO_3$ $SrTi_{0,7}Co_{0,3}O_3$	$SrCoO_3$ $SrTi_{0,7}Co_{0,3}O_3$	$SrTiO_3$ $SrTi_{0,05}Co_{0,95}O_3$	$SrCoO_{2,64}$ $SrTi_{0,7}Co_{0,3}O_3$
0,4	$SrTiO_3$ $SrCoO_3$	$SrTiO_3$ $SrCoO_3$	$SrTiO_3$ $SrTi_{0,05}Co_{0,95}O_3$	$SrTiO_3$ $SrCoO_{2,64}$	$SrTiO_3$ $SrTi_{0,05}Co_{0,95}O_3$
0,5	$SrTiO_3$ $SrCoO_3$	$SrTiO_3$ $SrCoO_3$	$SrTiO_3$ $SrTi_{0,05}Co_{0,95}O_3$	$SrTiO_3$ $SrCoO_{2,5}$	$SrTiO_3$ $SrTi_{0,05}Co_{0,95}O_3$
0,6	$SrTiO_3$ $SrCoO_3$	$SrCoO_3$ $SrTi_{0,7}Co_{0,3}O_3$	$SrTiO_3$ $SrTi_{0,7}Co_{0,3}O_3$	$SrTiO_3$ $SrTi_{0,7}Co_{0,3}O_3$	$SrCoO_3$ $Sr_2Co_2O_5$
0,7	$SrTiO_3$ Sr_2CoO_4 $Sr_3Co_2O_6$ Co_3O_4	$SrTiO_3$ $SrCoO_3$ $Sr_3Co_2O_{5,38}$	$SrTiO_3$ $SrCoO_3$	$SrTiO_3$ $SrCoO_3$	$SrCoO_3$
0,8	$SrCoO_3$ Sr_2TiO_4 Co_3O_4 $SrCO_3$	$SrTiO_3$ $Sr_3Co_2O_6$ Sr_2TiO_4 Co_3O_4	$SrTiO_3$ $SrCoO_3$	$SrCoO_3$ $Sr_3Co_2O_6$	$SrCoO_3$ $Sr_3Co_2O_6$
0,9	$SrCoO_3$ $Sr_3Co_2O_6$ $Sr_5Co_4O_{12}$ $Sr_6Co_5O_{15}$ Co_3O_4 Ti_5O_9	$SrCoO_3$ $Sr_3Co_2O_6$ $Sr_6Co_5O_{15}$	$SrCoO_3$ Sr_2CoO_4 $SrTi_2O_5$	$SrCoO_3$	$SrCoO_3$

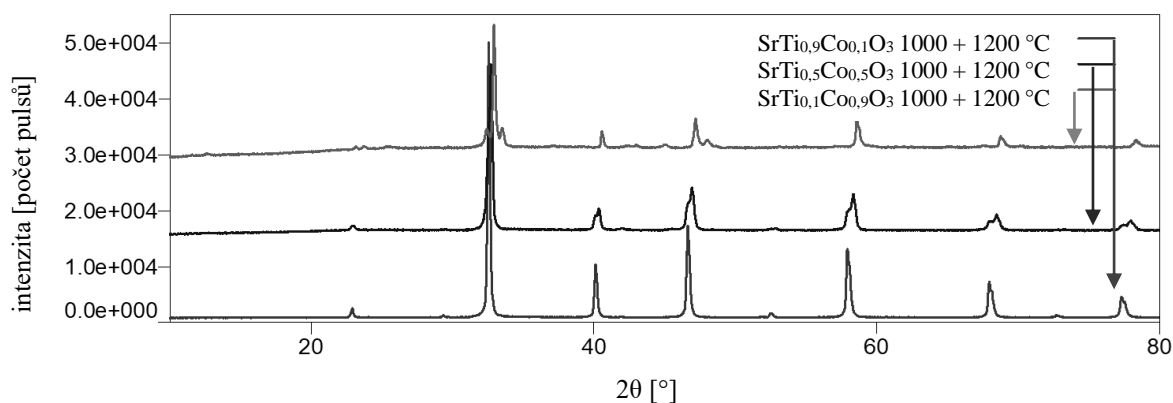
Širší pojednání o reprezentativních částech výše uvedené tabulky následuje níže, společně s vybranými záznamy (Obr. 2-8) získanými XRD analýzou. Nejprve je rozebrán vliv rozsahu substituce a následně vliv teploty výpalu na fázové složení.



Obrázek 2 - Vliv rozsahu substituce na fázové složení $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,5; 0,9$) syntetizovaných při $1000 + 1100 + 2x 1200$ °C

Uvedený obrázek 2 prezentuje vliv zastoupení kobaltových iontů ($x = 0,1; 0,5; 0,9$) na výsledné fázové složení pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, v tomto případě u vzorků syntetizovaných při teplotním režimu $1000 + 1100 + 2x 1200$ °C. Linie perovskitových sloučenin SrTiO_3 a SrCoO_3 jsou téměř totožné, avšak liší se polohou.

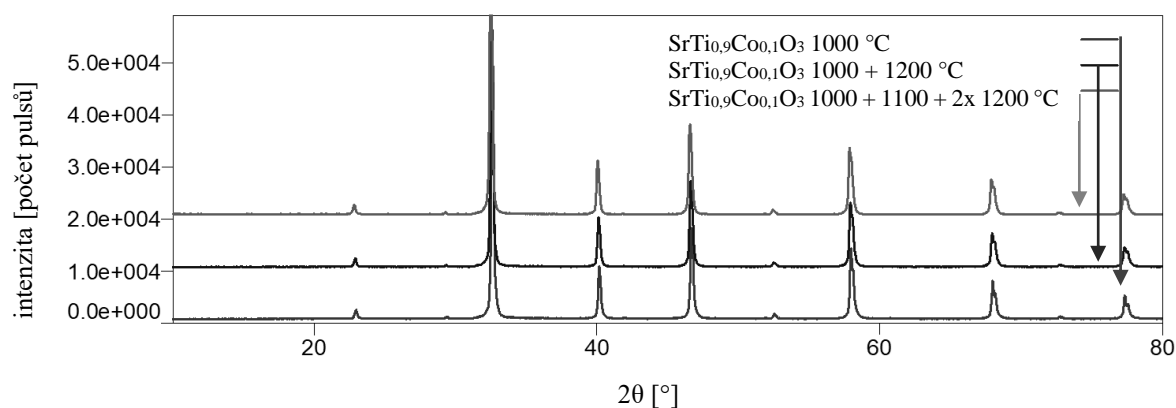
Je možné pozorovat linie jednofázových vzorků, tedy $x = 0,1$ a $0,9$, pouze navzájem posunuté k vyšším nebo nižším hodnotám 2θ . Dvoufázový vzorek $x = 0,5$ obsahuje jak linie SrTiO_3 , tak i SrCoO_3 . Jeho píky jsou tedy širší, s polohou na ose 2θ mezi hodnotami obou jednofázových vzorků, což je způsobeno právě obsahem obou linií, které jsou tak spojeny do jednoho píku.



Obrázek 3 - Vliv rozsahu substituce na fázové složení $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,5; 0,9$) syntetizovaných při $1000 + 1200$ °C

Obrázek 3 znázorňuje výsledky rentgenové difrakční analýzy pro vzorky o stejném chemickém složení jako v předchozím případě (Obr. 2), ale kalcinované při teplotě 1000 + 1200 °C. Lze si v něm všimnout téměř nezměněných linií pro $\text{SrTi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{SrTi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$. Přičemž první zmíněný opět obsahuje pouze linie SrTiO_3 , jedná se tedy o pevný roztok, v němž jsou ionty kobaltu zabudovány na pozicích titanu. Vzorek $\text{SrTi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ obsahuje jak linie pevného roztoku SrCoO_3 , zde se zabudovanými ionty titanu, tak linie SrTiO_3 .

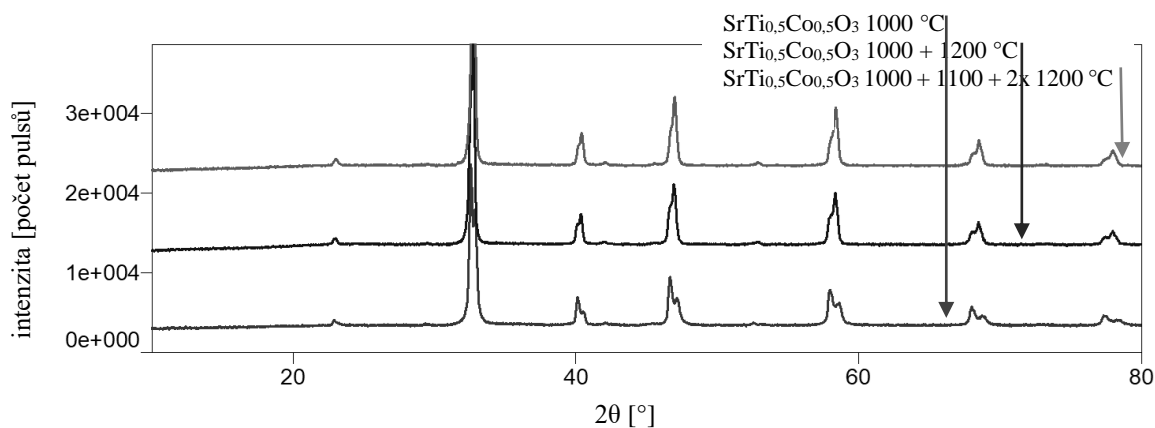
Výrazná změna, jak ve tvaru, tak v poloze difrakčních linií je vidět u vzorku $\text{SrTi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$. Při uvedené kalcinační teplotě je složen ze tří fází, kromě perovskitového SrCoO_3 i spinelového Sr_2CoO_4 a směsného oxidu Sr_2TiO_5 .



Obrázek 4 - Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrTi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$

V případě nejmenšího obsahu kobaltových iontů, tedy vzorku $\text{SrTi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ není pozorována fázová změna s jakoukoliv teplotou, jak zobrazuje obrázek 4. Již teplotou 1000 °C je připraven jednofázový pevný roztok, jehož difraktogram se tvarově nemění ani po teplotě 1200 °C ani při dvojnásobném výpalu 1000 + 1100 + 2x 1200 °C.

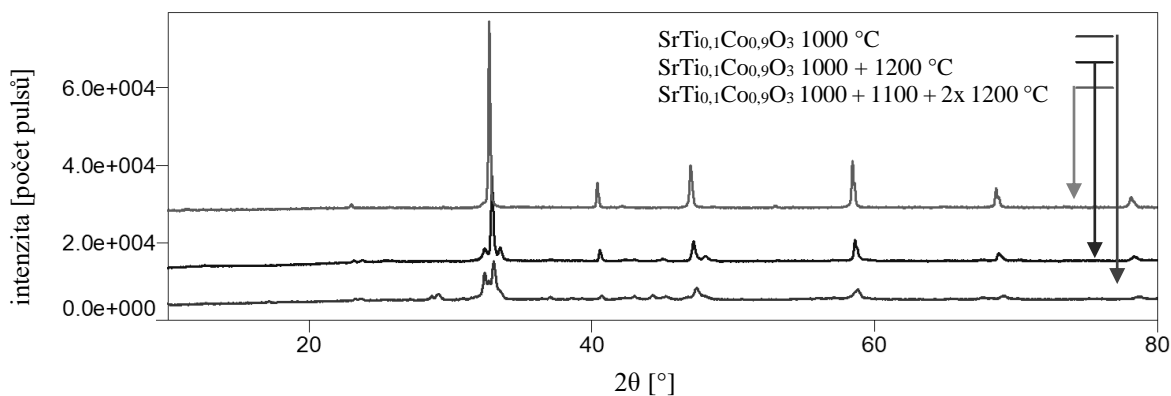
Z uvedeného je patrné, že zvyšování teploty výpalu nemá pro takovéto zastoupení kobaltu význam a nijak neovlivňuje fázové složení vzorku, čímž je z tohoto pohledu neefektivní. Nicméně vyšší teplota kalcinace nebo intenzivnější výpal mohou ovlivnit barevné parametry vzorku, jelikož určitý kalcinační režim může vést ke vzniku poruch v krystalové mřížce a tím pozměnit optické vlastnosti pigmentu.



Obrázek 5 - Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrTi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$

Vzorek s polovičním zastoupením kobaltových i titanových iontů (Obr. 5) je po teplotě výpalu 1000 °C dvoufázový, složený z SrTiO_3 a SrCoO_3 . S teplotou 1200 °C se difraktogram mírně mění. Pigment zůstává dvoufázový (Tab. 2), linie obou fází jsou však navzájem prolnuté, což značí, že jedna fáze je tvořena pevným roztokem a druhou fází tvoří SrTiO_3 .

Intenzivní výpal 1000 + 1100 + 2x 1200 °C již fázové složení dle difraktogramu nijak neovlivnil. Lze tedy považovat výpal 1000 + 1200 °C za dostatečný hlediska fázového složení. Opět je ovšem možné očekávat změnu jiných vlastností pigmentu s intenzivnějším výpalem nebo jeho vyšší teplotou.



Obrázek 6 - Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorku $\text{SrTi}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_3$

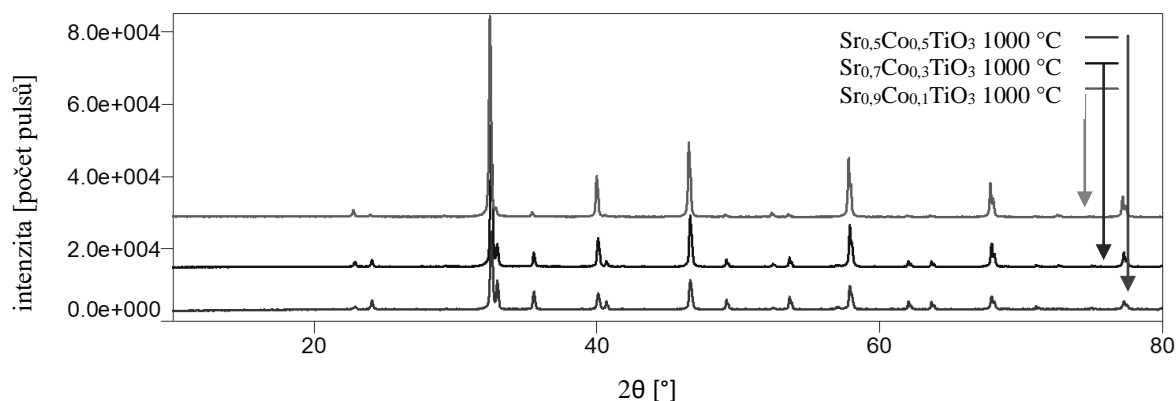
U pigmentu s nejvyšším obsahem kobaltových iontů je z tabulky 2 a obrázku 6 patrné, že při výpalu o teplotě 1000 °C je vzorek $\text{SrTi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$ vícefázový. Další kalcinací o teplotě 1200 °C se dosahuje výrazného vyhlazení, obsah několika fází zůstává nicméně zachován.

V tomto případě se intenzivnější výpal projevuje pozitivně na fázovém složení a díky dvojitému výpalu 2x 1200 °C je tak dosaženo již jediné fáze. Linie odpovídají pouze SrCoO_3 a navíc dochází i ke zvýšení jejich intenzity.

3.1.2 Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na fázové složení pigmentů typu $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$

V případě zkoumání substituce iontů stroncia ionty kobaltu byla zvolena koncentrační řada 0,05 a 0,1 až 0,5. Ve výsledcích provedené rentgenové difrakční analýzy bylo po syntéze pigmentů $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ zjištěno výhradně dvoufázové složení v podobě SrTiO_3 a CoTiO_3 a to stejné pro celý rozsah teplot výpalů i stechiometrie substitucí.

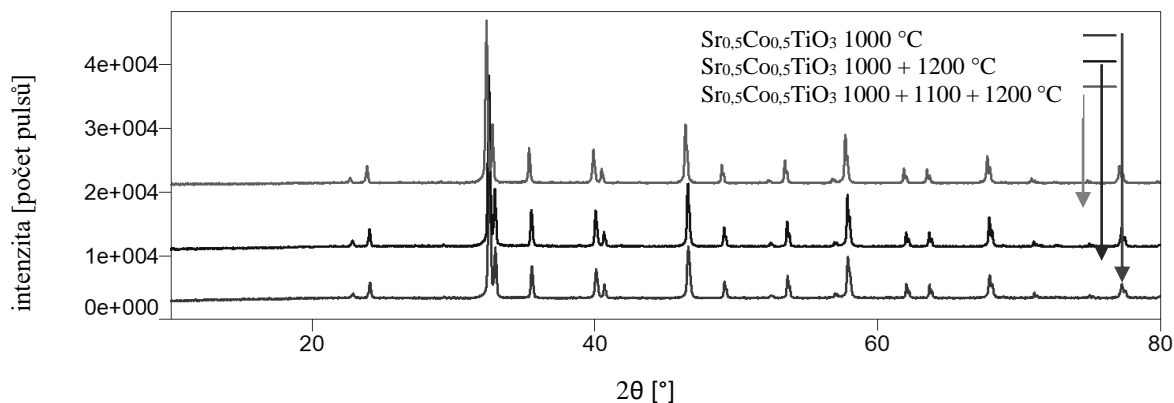
Není zde tedy uvedena tabulka shrnující zaznamenané fáze, avšak následující obrázky 7 a 8 prezentují vybrané difraktogramy.



Obrázek 7 - Vliv rozsahu substituce na fázové složení $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,5; 0,3; 0,1$) syntetizovaných při 1000 °C

Na obrázku 7 je vidět vliv rozsahu substituce, tedy zastoupení kobaltových iontů na pozici iontů Sr^{2+} , na fázové složení pigmentů $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$. V souladu s informacemi uvedenými na začátku této podkapitoly linie jednotlivých vzorků odpovídají právě dvěma fázím a sice SrTiO_3 a CoTiO_3 . V závislosti na množství kobaltových iontů se pak pouze mění jejich

zastoupení a to tak, že s rostoucím rozsahem substituce se zvyšují linie CoTiO_3 a snižují linie SrCoO_3 .



Obrázek 8 - Vliv teploty výpalu na fázové složení vzorků $\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{TiO}_3$

Difrakční záznamy pigmentu $\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{TiO}_3$, syntetizovaného při různých teplotních režimech, zobrazené na obrázku 8 neukazují žádnou změnu v intenzitách píků ani fázovém složení vzorků se změnou intenzity anebo teploty výpalu.

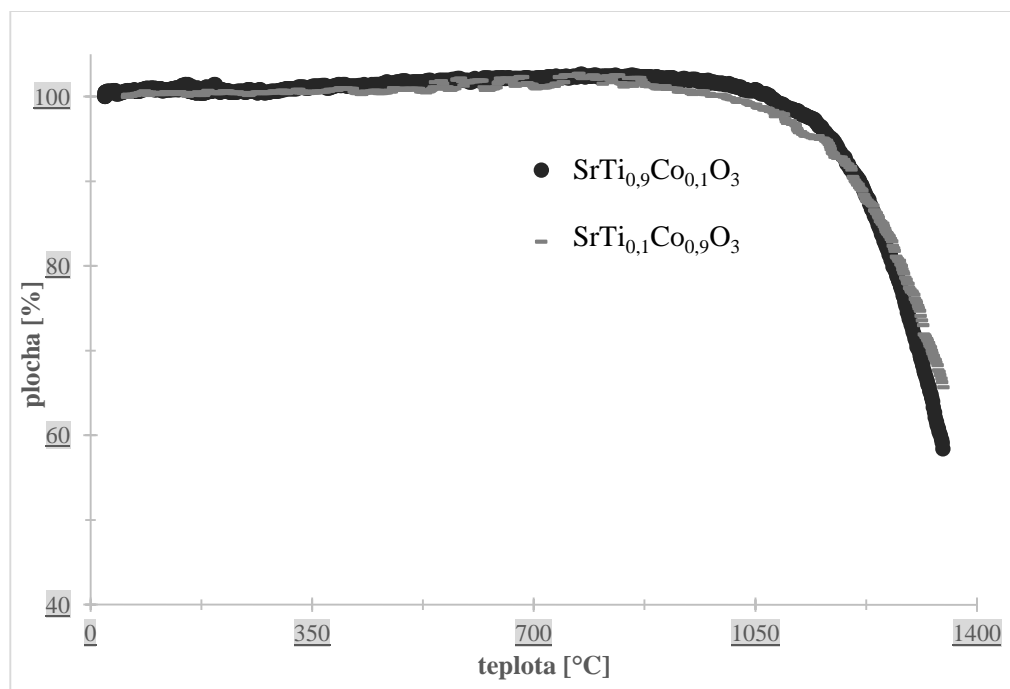
Optimální teplota syntézy pigmentů $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ hlediska fázového složení je tedy již 1000 °C. V kapitole 3.3, která diskutuje výsledky termické analýzy DSC je dále uvedeno, že ani dodatečná kalcinace při 1350 °C nevede k lepšímu zreagování fází a tvorbě pevného roztoku. Pouze dochází k mírnému spékání vzorku, vyžadujícím následně další zpracování.

Ani u tohoto typu pigmentu však nelze opomenout možný vliv teplotního režimu na změnu jeho optických a dalších parametrů. O čemž je pojednáno v kapitole 3,5 týkající se aplikačních vlastností a výsledné barevnosti.

3.2 Termické vlastnosti dle žárové mikroskopie

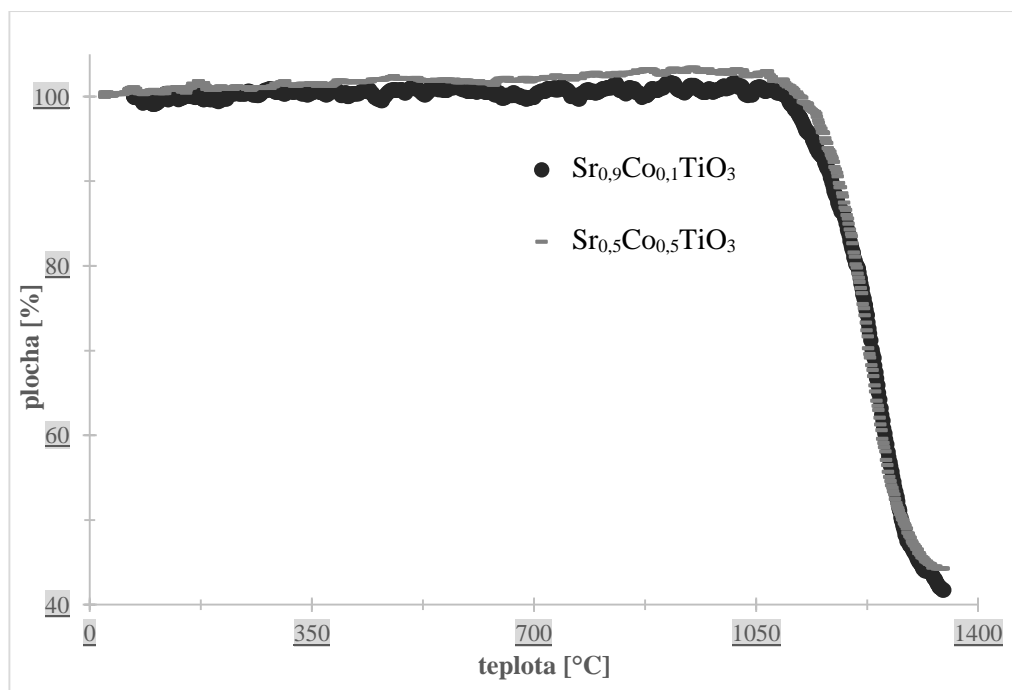
Za využití žárové mikroskopie byla pro vzorky s nejvyšší a nejnižší substitucí u obou typů pigmentů zkoumána tepelná stabilita pozorováním změny tvaru válcové tablety v závislosti na teplotě. Měření probíhalo do teploty 1400 °C, přičemž pro možnost aplikace pigmentů do zde zamýšlených glazur je klíčové jejich chování do teplot 1050 °C.

Nebyly pozorovány zásadní rozdíly v termické stabilitě vzhledem k obsahu kobaltových iontů. Následující obrázky 9 a 10 uvádí zaznamenané změny ploch tablet pigmentů v závislosti na teplotě.



Obrázek 9 - Chování tablet pigmentů $SrTi_{0,9}Co_{0,1}O_3$ a $SrTi_{0,1}Co_{0,9}O_3$ při žárové mikroskopii

V případě pigmentů $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ (Obr. 9) je počáteční měknutí spojené s lehkým zvětšením objemu (max. cca 2 %), pigment je tak termicky stabilní až do přibližně 1072 °C, kdy začíná docházet ke slinování a smršťování, které postupuje rychleji u vzorku s nižším obsahem kobaltových iontů. Naopak u $SrTi_{0,1}Co_{0,9}O_3$ se objevuje první zmenšení plochy při teplotě o něco málo nižší. Na konci měření, při hodnotě 1346 °C, je výsledná plocha tablety zmenšená na 58,4 % pro nižší substituci kobaltovými ionty a na 65,7 % pro vyšší.

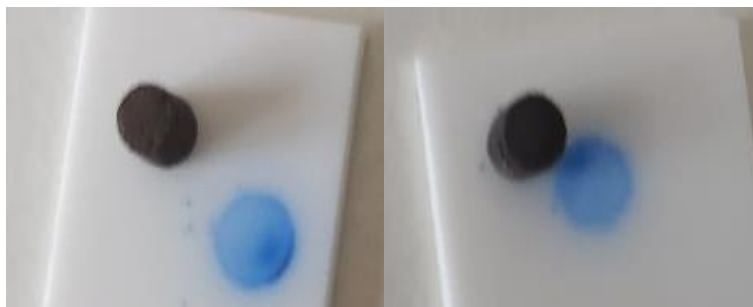


Obrázek 10 - Chování tablet pigmentů $Sr_{0,9}Co_{0,1}TiO_3$ a $Sr_{0,5}Co_{0,5}TiO_3$ při žárové mikroskopii

U pigmentů $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$ (Obr. 10) dochází k prvotnímu zvětšení objemu cca 3 %. Následující projevy smršťování jsou mnohem ostřejší než u předchozích sloučenin a dochází k nim pro oba vzorky při téměř stejné teplotě cca 1100 °C, tedy o něco vyšší než pro první typ pigmentu. Zmenšení plochy pokračuje se strmějším průběhem a při teplotě 1346 °C je plocha vzorku s nižším obsahem kobaltových iontů snížena na 41,7 % a vzorku s vyšším obsahem na 44,3 %.

Pro všechny vzorky lze tedy pozorovat jen minoritní ovlivnění termické stability vlivem rozsahu substituce. Ovšem i mírné rozdíly v oblasti teplot 1000 až 1200 °C mohou při syntéze způsobit hrubší výslednou strukturu pigmentů anebo širší distribuci velikosti částic.

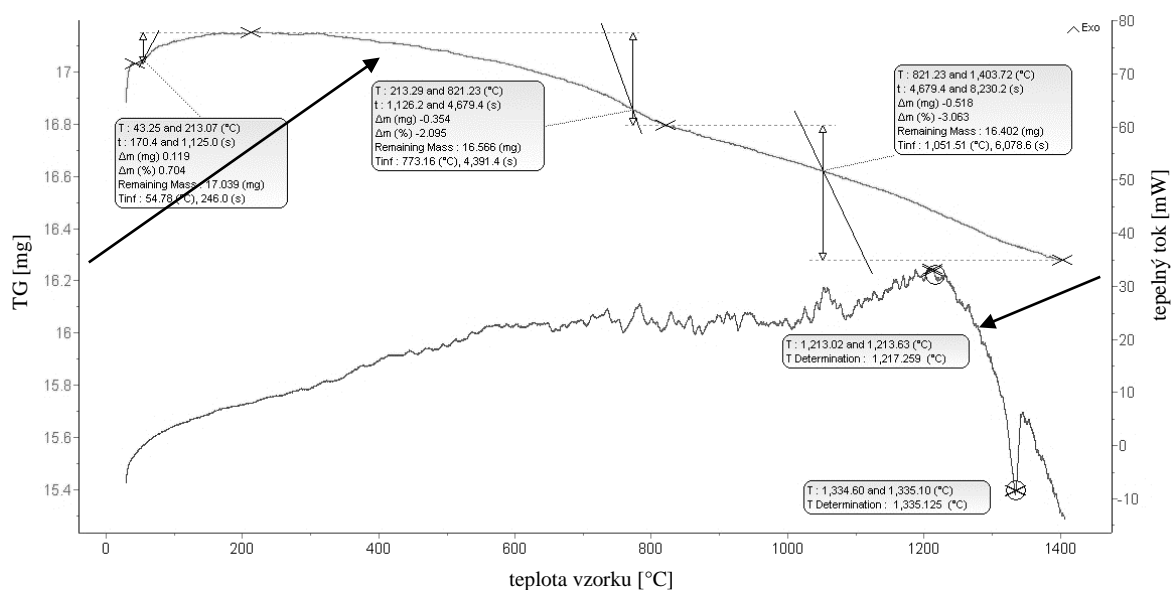
Z hlediska smršťování tablet dochází do teploty 1346 °C k celkovému zmenšení plochy o cca 36 až 52 %. Nedochází tak k úplnému roztavení, tedy roztečení, pigmentů, což dokládá i obrázek 11, který zachycuje tablety pro provedení uvedené žárové mikroskopie.



Obrázek 11 – Fotografické zobrazení vzhledu tablet pigmentů po žárové mikroskopii

3.3 Termické vlastnosti dle diferenční skenovací kalorimetrie

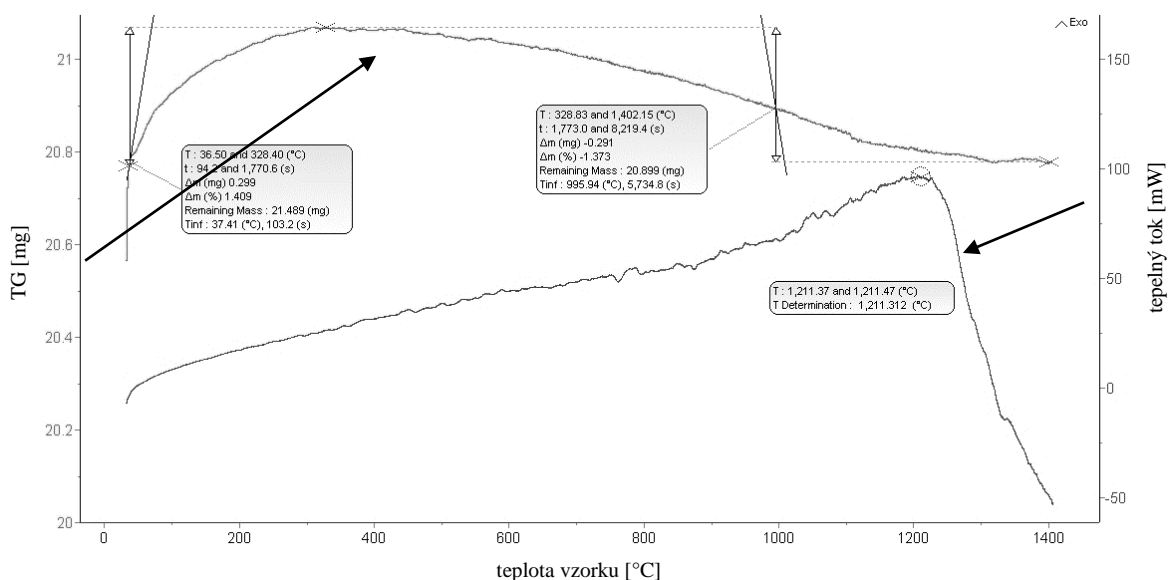
Termická stabilita, jakožto jedna z důležitých vlastností umožňujících aplikaci pigmentů do keramických glazur byla zkoumána navíc i diferenční skenovací kalorimetrií a to pro vzorky s nejnižším zastoupením kobaltových iontů u každého typu ze syntetizovaných pigmentů. Jednalo se tedy o $\text{SrTi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{TiO}_3$.



Obrázek 12 - Chování vzorku $\text{SrTi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ při diferenční termické analýze

Vzorek pigmentu $\text{SrTi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$, zobrazený na obrázku 12, postupně ztrácí svou hmotnost od teploty 200 °C a tento jev je doprovázen drobnými entalpickými změnami, odpovídajícími zaznamenanému šumu do teploty 1210 °C. Od této teploty se dále objevuje

výrazný endotermní pík s maximem přibližně v 1330 °C, který může vycházet spíše ze samotného kelímku než ze vzorku.



Obrázek 13 - Chování vzorku $Sr_{0,9}TiCo_{0,1}O_3$ při diferenční termické analýze

Dle záznamu z obrázku 13 dochází u vzorku $Sr_{0,9}Co_{0,1}TiO_3$ od teploty 1210 °C také k endotermní reakci, ovšem bez hmotnostních změn. I zde následuje endotermní pík, výraznější a ostrý.

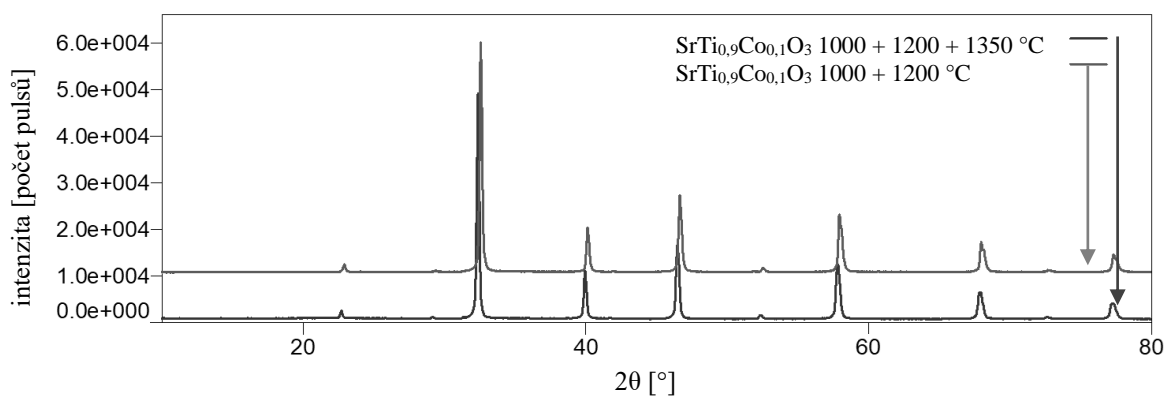
Zkoumání vzorků pomocí žárové mikroskopie sice neukázalo, že by došlo k úplnému roztavení vzorků, a proto by uvedené endotermní píky neměly tomuto ději odpovídat. Nicméně velmi ostrý tvar endotermického píku v úzkém teplotním intervalu, který není doprovázen změnou hmotnosti, by této změně odpovídat mohl. Vzhledem k malé navážce (cca 20 mg) pro DTA analýzu je tedy možné, že se zde roztavení projevilo.

Stejně tak je pravděpodobná i reakce vzorku s kelímkem. K té ale pravděpodobně dochází pomalu a tím se vytváří pozorované náběhy na endotermní efekt. U vzorku $SrTi_{0,9}Co_{0,1}O_3$ se ovšem celý endotermní pík nestihne projevit, protože samotná analýza skončí brzy.

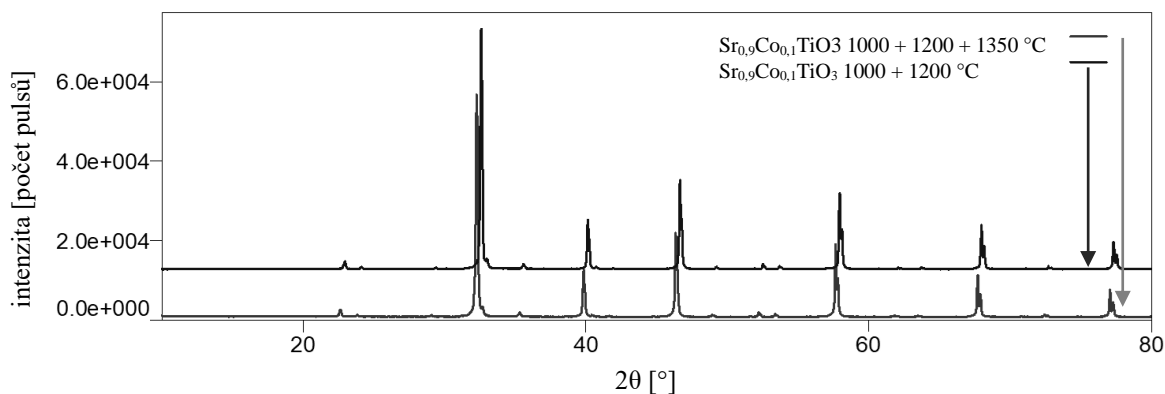
V každém případě byla takto potvrzena vhodnost počáteční teploty pro syntézu 1000 °C, jelikož z DSC záznamu je patrné, že všechny SrCO₃ byl již při teplotě 1000 °C zreagován a tvořil perovskitovou fázi. Samotný SrCO₃ se jinak rozkládá až při teplotě 1250 °C [46].

Na základě výše uvedených poznatků byly oba vzorky znovu kalcinovány na 1350 °C. Následná XRD analýza vyloučila jakoukoliv změnu fázového složení. Výpalem došlo pouze k mírnému posunu linií, jak je možno vidět na obrázcích 14 a 15. Vzorek Sr_{0,9}Co_{0,1}TiO₃ byl po uvedené dodatečné kalcinaci výrazně spečenější než SrTi_{0,9}Co_{0,1}O₃ a musel být zpracován ve vibračním mlýnu. K fázovým změnám vlivem teploty 1350 °C však nedošlo.

Jak je vidět na fotografii tablet po žárové mikroskopii (Obr. 11), černý pigment v místě kontaktu s podložkou změnil barvu. Stejně, tak oba vzorky při dodatečné kalcinaci 1350 °C zbarvily vnitřní povrch kelímku do modra. Tento jev byl navíc mnohokrát pozorován i při samotné syntéze. Opravdu tedy došlo k reakci s kelímkem, kdy pravděpodobně vnikaly kobaltové ionty do kelímku a vznikal spinel CoAl₂O₄. Subjektivně se znečištění kelímku SrTi_{0,9}Co_{0,1}TiO₃ zdálo intenzivnější, což může odpovídat vzniku výše diskutovaného endotermního píku.



Obrázek 14 - Porovnání XRD záznamů SrTi_{0,9}Co_{0,1}O₃ syntetizovaného při teplotě 1000 + 1200 °C s jeho dodatečnou kalcinací při teplotě 1350 °C



Obrázek 15 - Porovnání XRD záznamů $\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{TiO}_3$ syntetizovaného při teplotě 1000 + 1200 °C s jeho dodatečnou kalcinací při teplotě 1350 °C

3.4 Distribuce velikosti částic

Pomocí laserové difrakce vycházející z Mieho teorie bylo u syntetizovaných pigmentů zkoumáno jakým vlivem na výslednou velikost a distribuci velikostí částic pigmentů působí různé teploty výpalu a různé stechiometrické složení výchozích sloučenin, respektive množství obsaženého kobaltu. Zkoumány byly obě řady substituovaných pigmentů vypálené v rozsahu teplot 1000 až 1200 °C. Výraznější změna distribuce velikosti částic se projevila u pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

3.4.1 Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na velikost částic pigmentů typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Vzorky pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ byly opět měřeny v rozsahu substituce 0,1 až 0,9. V získaných hodnotách byl pozorován trend, kdy s rostoucím obsahem kobaltu docházelo i k růstu velikosti částic, a to jak pro dolní decil, medián i horní decil. Zvýšení nebo opakování teploty výpalu tento trend zásadně nenarušovalo, spíše ovlivňovalo absolutní hodnotu velikosti částic jednotlivých vzorků. Získaná data uvádí tabulka 3 níže.

Tabulka 3 – Distribuce velikosti částic $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ v závislosti na teplotě výpalu a rozsahu substituce

$SrTi_{1-x}Co_xO_3$															
složení	distribuce velikosti částic po teplotě výpalu														
x	1000 °C			1000 + 1100 °C			1000 + 1200 °C			1000 + 1100 + 1200 °C			1000 + 1100 + 2x 1200 °C		
	d (0,1) [μm]	d (0,5) [μm]	d (0,9) [μm]	d (0,1) [μm]	d (0,5) [μm]	d (0,9) [μm]	d (0,1) [μm]	d (0,5) [μm]	d (0,9) [μm]	d (0,1) [μm]	d (0,5) [μm]	d (0,9) [μm]	d (0,1) [μm]	d (0,5) [μm]	d (0,9) [μm]
0,1	0,5	1,4	3,3	0,5	1,8	10,8	0,6	2,0	19,7	0,7	1,9	16,0	0,9	2,5	30,2
0,2	0,6	1,5	3,3	0,8	2,4	8,3	0,8	2,2	16,6	0,8	2,3	12,6	1,1	2,7	12,3
0,3	0,7	1,8	7,1	1,0	2,4	8,2	1,0	2,5	19,2	1,0	2,6	14,9	1,4	3,5	33,7
0,4	0,9	2,0	10,8	1,0	2,3	6,7	1,0	2,6	19,1	1,2	2,9	15,2	1,4	3,4	16,3
0,5	0,9	1,9	19,8	1,2	2,5	12,2	1,1	3,1	27,8	1,2	3,0	15,2	2,1	5,1	54,6
0,6	0,9	2,1	21,0	1,3	3,0	25,1	1,2	3,2	28,3	1,6	4,1	37,1	2,2	6,4	54,1
0,7	1,0	2,5	20,6	1,5	3,6	20,4	1,4	4,9	39,9	1,6	4,9	40,9	2,6	9,0	56,1
0,8	1,0	2,8	31,6	1,0	2,9	13,4	1,8	12,3	61,9	1,6	5,1	31,7	1,5	6,0	32,4
0,9	2,9	11,5	41,1	1,7	6,1	963,8	2,8	11,2	82,6	3,4	14,7	65,1	2,9	11,5	41,1

Z naměřených dat je nicméně patrné, že všechny velikosti neodpovídají stejnému trendu růstu. Vyskytují se hodnoty lokálně mírně menší nebo naopak výrazně skokově vyšší. K nejvýraznějšímu růstu velikostí částic dochází u horní horního decilu se zvýšením teploty výpalu nebo i jeho opakováním. U horního decilu dochází taktéž k výraznějšímu vlivu substituce kobaltu na velikost. Oba efekty navíc zřejmě vykazují synergický účinek. V případě vysokého obsahu kobaltu bylo pozorováno ještě výrazné skokové zvýšení pro dolní, horní decil i medián, a to při dosažení substituce $x = 0,9$.

Výraznější nárůsty velikostí lze pravděpodobně přisoudit vzniku aglomerátů v průběhu reakce v pevné fázi, kdy vyšší teplota jevy spojování částic intenzifikuje. Navíc vyšší obsah kobaltu zjevně také zodpovídá za vznik větších sekundárních částic, ke kterému dochází skokově při dosažení hodnoty substituce $x = 0,9$. Tento trend pravděpodobně souvisí se zjištěným fázovým složením. I když byly vzorky před měřením důkladně rozetřeny, pro získání pigmentů s rovnoměrnou a úzkou distribucí velikosti částic by zřejmě bylo potřeba syntetizované prášky po výpalu znovu pomlít.

3.4.2 Vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na velikost částic pigmentů typu $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$

V případě pigmentů $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$ byly v rozsahu zvolené substituce 0,05 až 0,5 měřeny laserovou difrakcí vzorky syntetizované při teplotách 1100 až 1200 °C. Rozsah substituce byl zřejmě dostačující, jelikož bylo pozorováno, že u tohoto pigmentu nedošlo prakticky k žádným výraznějším změnám velikostí částic s ohledem na množství kobaltových iontů vnesených do hostitelské mřížky. Došlo pouze k částečnému ovlivnění teplotou výpalu. Následující tabulka 4 reprezentuje naměřené hodnoty.

Tabulka 4 - Distribuce velikosti částic $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$ v závislosti na teplotě výpalu a rozsahu substituce

$Sr_{1-x}Co_xTiO_3$									
složení	distribuce velikosti částic po teplotě výpalu								
x	1000 + 1100 °C			1000 + 1200 °C			1000 + 1100 + 1200 °C		
	d (0,1)	d (0,5) [μm]	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5) [μm]	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5) [μm]	d (0,9)
0,05	0,6	1,8	10,0	0,7	3,7	77,2	0,7	5,9	58,1
0,1	0,7	1,8	4,2	0,8	2,6	20,1	0,8	3,0	62,9
0,2	0,6	1,6	3,6	0,8	3,4	57,8	0,8	5,1	57,3
0,3	0,7	1,7	3,9	0,9	2,9	28,9	0,8	3,2	62,1
0,4	0,7	1,7	3,8	0,8	2,8	29,0	0,7	3,8	52,9
0,5	0,7	1,8	4,3	0,9	3,3	21,8	0,9	3,3	35,7

Získané hodnoty dokládají, že pro dolní decil a medián nedošlo v celém rozsahu substituce stroncia kobaltem k jakýmkoliv výraznějším změnám velikostí částic. Stejně jako u předchozího typu pigmentů i zde lze pozorovat skokový nárůst hodnot pro horní decil v případě uplatnění teploty pro syntézu dosahující 1200 °C. Vzhledem k tomu, že hodnoty horního decilu u teplot 1200 °C nepravidelně kolísají lze předpokládat, že k nárůstu velikosti v těchto případech dochází spíše vlivem zvýšené teploty a zanedbatelnost vlivu substituce zůstává zachována. Teplotní ovlivnění bude pravděpodobně opět souviset s tvorbou aglomerátů.

3.5 Aplikační schopnosti a výsledná barevnost

Možnost použití pigmentů v organických pojivech i glazurách a jejich výsledné vizuální projevy lze zařadit mezi nejdůležitější vlastnosti těchto sloučenin. V celém průběhu experimentální práce bylo pozorováno a zaznamenáno, jak se se syntetizovanými pigmenty pracuje. Sledovala se zejména jejich hrubost, obtížnost rozetření a další. Následně byly pigmentové prášky použity pro aplikaci, jak to keramické glazury, tak do organického pojiva a jejich barevné vlastnosti dále zkoumány. První typ pigmentů tedy $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ se ve všech vzorcích v práškovém stavu projevil černými odstíny (Příloha A). Druhý typ, tedy $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ pak odstíny žlutozelenými (Příloha B).

3.5.1 Pigmenty typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ aplikované do organického pojiva

Aplikace do organického pojiva, tedy akrylátového disperzního laku, byla zkoumána u pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ vypálených při teplotách 1100 až 1200 °C. Při roztírání jednotlivých prášků, byl pozorován následující trend. S vyšším obsahem kobaltových iontů byla struktura pigmentu znatelně hrubší a hůře zpracovatelná. V případě substituce $x = 0,9$ se ze žádného vzorku nepodařilo vytvořit vhodný nátěr. Tedy i při nejnižší teplotě výpalu byl vzorek neaplikovatelný do organického pojiva a tento charakter tedy zřejmě souvisí jak s teplotou výpalu, tak se složením vzorku. V případě výpalu 2×1200 °C neumožňoval charakter pigmentu tvorbu nátěru již od $x = 0,7$, tedy intenzivnější výpal ztěžoval následnou aplikaci. S hrubší strukturou rostla také spotřeba pojiva na tvorbu nátěru.

Všechny získané pigmenty $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ se v nátěrech vizuálně projevovaly jako intenzivně černé, bez subjektivní pozorovatelné odchylky v odstínech. Měření barevnosti nátěrů pomocí spektrometrie následně jisté odchýlení ukázalo. Byly měřeny barevné souřadnice L^* , a^* , b^* prostoru CIELAB a následně dopočítána příslušná sytost S podle níže uvedeného vztahu 3:

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

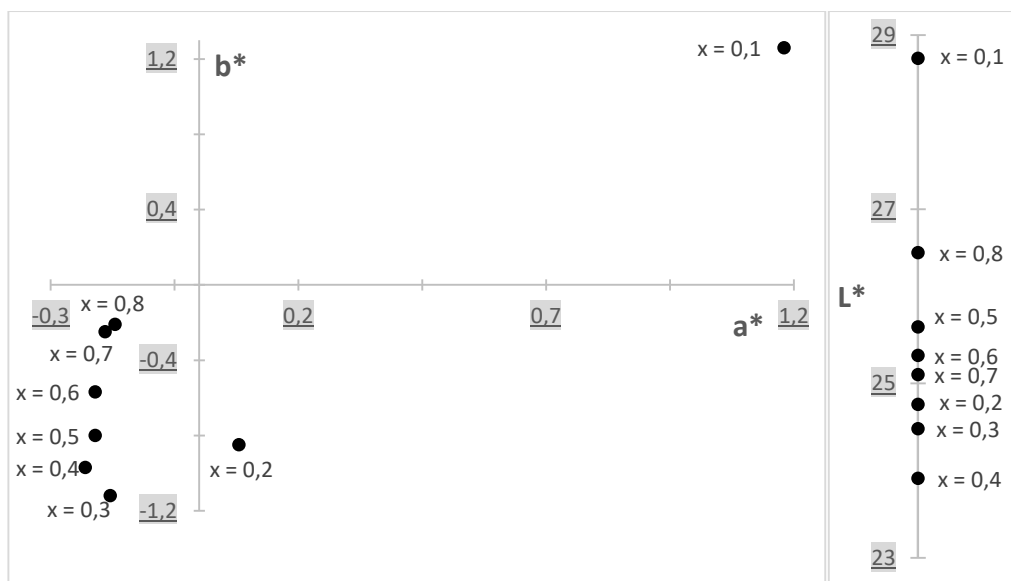
Následující tabulka 5 uvádí shrnutí naměřených hodnot.

Tabulka 5 - Barevnost a sytost nátěrů $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$ v závislosti na teplotě výpalu a rozsahu substituce

SrTi_{1-x}Co_xO₃																
složení																
barevné souřadnice CIELAB a sytost při teplotě výpalu																
x	1000 + 1100 °C				1000 + 1200 °C				1000 + 1100 + 1200 °C				1000 + 1100 + 2x 1200 °C			
	L*	a*	b*	S	L*	a*	b*	S	L*	a*	b*	S	L*	a*	b*	S
0,1	28,7	1,18	1,26	1,73	27,6	0,77	0,37	0,85	28,0	0,68	0,31	0,75	27,8	0,67	0,20	0,70
0,2	24,8	0,08	-0,85	0,85	26,1	-0,01	-0,77	0,77	26,3	-0,08	-0,82	0,82	26,6	-0,12	-0,83	0,84
0,3	24,5	-0,18	-1,12	1,13	26,2	-0,18	-0,83	0,85	25,5	-0,20	-0,86	0,88	26,1	-0,20	-0,86	0,88
0,4	23,9	-0,23	-0,97	1,00	25,6	-0,23	-0,78	0,81	25,8	-0,23	-0,77	0,80	26,1	-0,25	-0,70	0,74
0,5	25,7	-0,21	-0,80	0,83	25,9	-0,23	-0,61	0,65	26,0	-0,23	-0,59	0,63	26,3	-0,27	-0,55	0,61
0,6	25,3	-0,21	-0,57	0,61	26,3	-0,23	-0,33	0,40	26,5	-0,23	-0,32	0,39	26,5	-0,22	-0,32	0,39
0,7	25,1	-0,19	-0,25	0,31	26,8	-0,20	0,09	0,22	27,0	-0,21	0,13	0,25	/	/	/	/
0,8	26,5	-0,17	-0,21	0,27	27,6	-0,19	0,75	0,77	26,2	-0,24	0,24	0,34	/	/	/	/

Sytost získaných nátěrů je v rozsahu 0,22 až 1,73. Nejvyšší hodnota odpovídá nejmenší substituci $x = 0,1$ a nižší teplotě výpalu $1000 + 1100$ °C, nejmenší sytost má potom $x = 0,7$ pro $1000 + 1200$ °C. Je patrné, že jak s rostoucí teplotou výpalu, tak zvyšující se substitucí dochází spíše ke snížení sytosti. Ačkoliv $x = 0,3$ a $x = 0,8$ projevují lokální nárůst. Významnější snížení sytosti způsobuje zvyšování substituce kobaltovými ionty.

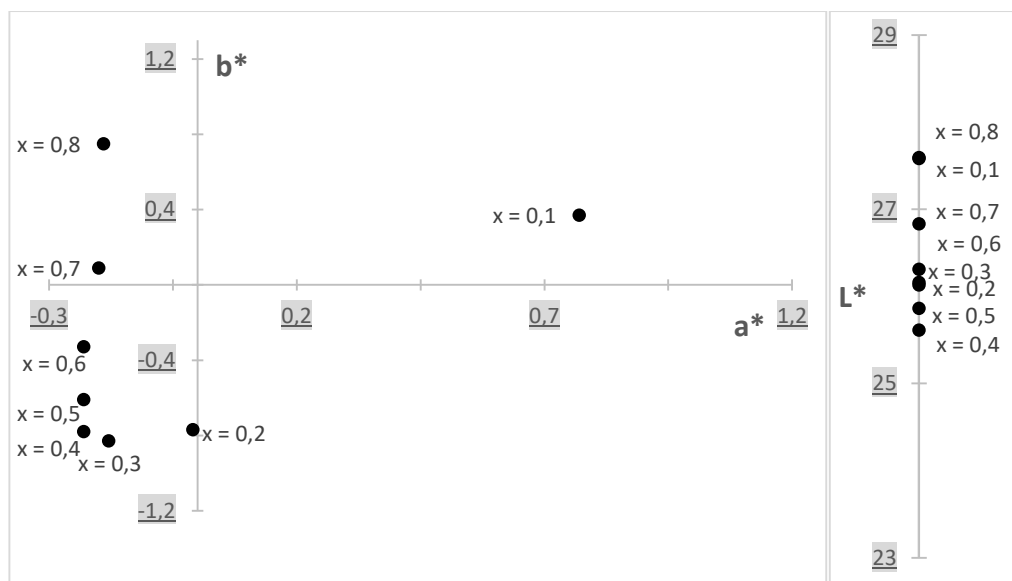
Diskuze týkající se ovlivnění barevných souřadnic obsahem kobaltových iontů a teplotou výpalů k jednotlivým řadám vzorků jsou uvedeny níže, ke každé teplotě výpalu zvlášť společně s příslušným obrázkem (Obr. 16-18) reprezentujícím souřadnice barevnosti jednotlivých vzorků v systému CIELAB. Lze říci, že zvyšování obsahu kobaltových iontů snižuje jak souřadnici a^* , b^* , tak L^* přibližně do substituce $x = 0,3$, po níž následuje opět růst hodnot. Teplota výpalu ovlivňuje významněji souřadnice L^* , souřadnice a^* nebo b^* poté spíše jen u určitých vzorků.



Obrázek 16 - Barevnost pigmentů $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ (1000 + 1100 °C) při aplikaci v organickém pojivu

U teploty výpalu 1000 + 1100 °C je na Hunterově diagramu (Obr. 16) nejvíce odlehlý vzorek $x = 0,1$, který je nejvýznamněji posunut do červeno žluté oblasti, s hodnotami $a^* = 1,18$, $b^* = 1,26$. Stejně tak vzorek $x = 0,2$ se nachází v červené oblasti, ovšem již blíže ostatním vzorkům u počátku souřadnicového systému ($a^* = 0,08$) a navíc spolu s ostatními leží v modré oblasti souřadnicového systému ($b^* = -0,85$). Nejbližší osovému kříži, a tedy nejčernější jsou vzorky s vyšším obsahem iontů kobaltu, konkrétně $x = 0,7$ a $x = 0,8$.

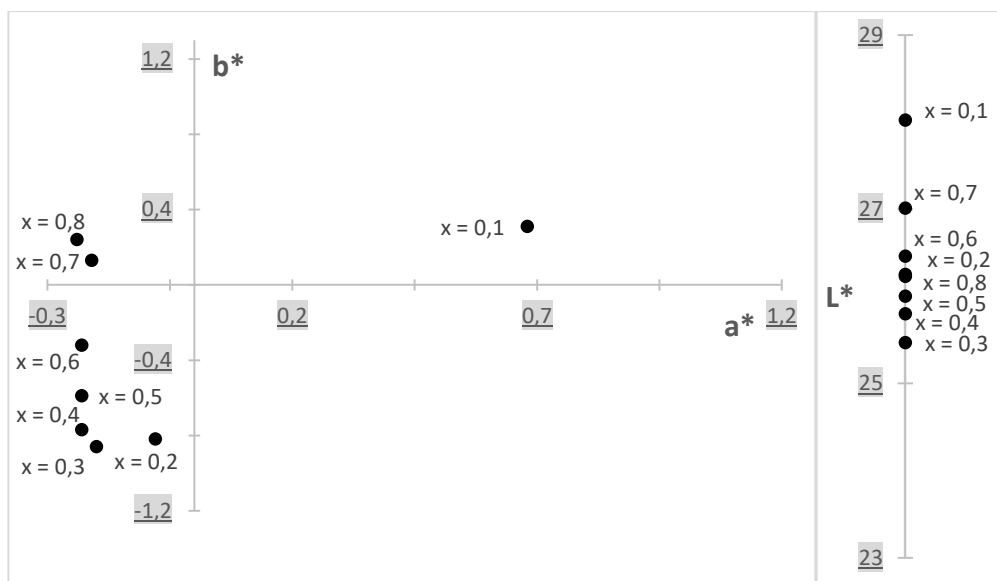
Všechny ostatní vzorky této teploty výpalu jsou v zeleno modrém kvadrantu v úzkém rozsahu a^* od -0,17 do -0,23 a b^* od -0,21 do -1,12. Jas většiny vzorků se pohybuje v rozmezí 24,5 a 26,5, přičemž nejvíce odchýlena je opět substituce $x = 0,1$ s hodnotou $L^* = 28,7$.



Obrázek 17 - Barevnost pigmentů $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ (1000 + 1200 °C) při použití v organickém pojivu

Zvýšením teploty výpalu na 1200 °C (tedy 1000 + 1200 °C) se hodnota a^* vzorku $x = 0,1$ snižuje na 0,77 a hodnota b^* na 0,37. I nadále tedy zůstává v červeno žluté oblasti (Obr. 17) Vzorek $x = 0,2$ se již těsně nalézá v zelené oblasti společně s ostatními, přičemž jeho příspěvek modrého odstínu se snížil minimálně. Ostatní vzorky se od sebe naopak více vzdalují, a to především ty s vyšším obsahem kobaltu, kdy $x = 0,8$ a také $x = 0,7$ jsou nově ve žluté oblasti.

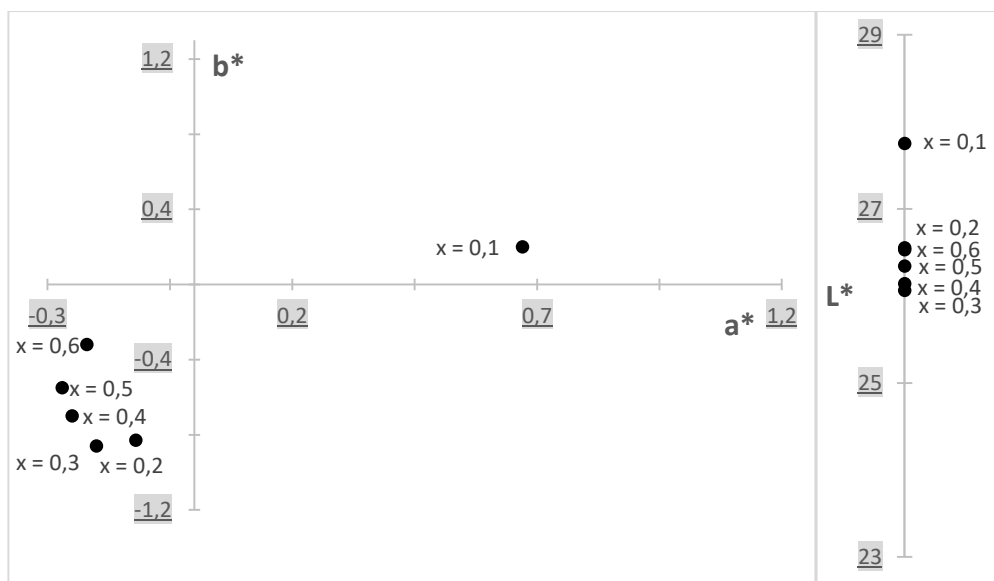
Všechny vzorky této teploty výpalu, s výjimkou $x = 0,1$ ($a^* = 0,77$) jsou v rozsahu a^* -0,01 až -0,23, pro b^* jsou všechny v rozsahu -0,83 až 0,75. Jejich barevné rozdíly lze tedy stále považovat za malé. Rozpětí hodnot jasu je více přiblíženo k sobě a celkově vysunuto do vyšších hodnot ($L^* = 25,6$ až 27,6), to znamená, že vzorky jsou poněkud světlejší.



Obrázek 18 - Barevnost pigmentů $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ (1000 + 1100 + 1200 °C) při použití v organickém pojivu

Použitím tří teplot výpalu, tedy 1000 + 1100 + 1200 °C zůstávají souřadnice a^* i b^* vzorku $x = 0,1$ téměř nezměněny oproti dvoustupňovému výpalu 1000 + 1200 °C. Totéž platí obdobně i pro ostatní vzorky. Jen $x = 0,2$ je opět více posunuto do zelené oblasti (k ostatním vzorkům) a $x = 0,8$ má nižší zastoupení žlutého odstínu. Celkově tedy, bez $x = 0,1$ ($a^* = 0,68$; $b^* = 0,31$), jsou vzorky v oblasti a^* od -0,08 do -0,24 a b^* od -0,82 do 0,24 (Obr. 18).

Obecně jsou tedy souřadnice všech vzorků blíže u sebe, což platí i pro jas, který je v rozmezí od 25,5 do 28,0 a u kterého navíc další teplotou výpalu nedošlo k výrazné změně hodnot.



Obrázek 19 - Barevnost pigmentů $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ ($1000 + 1100 + 2x 1200$ °C) při použití v organickém pojivu

Nejintenzivnější provedený výpal dosahující $2x 1200$ °C (Obr. 19) obsahuje měření barevnosti pouze do hodnoty $x = 0,6$, jelikož pro vyšší obsah kobaltu nebylo možno vytvořit kvalitní nátěr (Tab. 5). Souřadnice a^* i b^* nejsou opětovným 1200 °C výpalem příliš ovlivněny (včetně $x = 0,1$ s $a^* = 0,67$ a $b^* = 0,2$). Nejvýznamnější je změna hodnoty a^* pro $x = 0,2$, které se tak již nalézají velmi blízko ostatních vzorků. Jsou tedy v rozmezí souřadnic a^* -0,12 až -0,27, b^* -0,32 až -0,86.

Souřadnice jasu L^* mají ovšem díky zdvojenému výpalu při teplotě 1200 °C nejnižší rozptyl hodnot v rozmezí 26,1 až 27,8. Bez nejvíce odchýleného $x = 0,1$ dokonce jen 26,1 až 26,6. Přičemž posunuty jsou takto opět spíše do vyšších hodnot L^* , avšak tato změna není nijak zásadní.

Obecně lze hodnoty uvedené v tabulce 5 a obrázcích 16-19 shrnout následujícími tvrzeními. Nejjednoznačnější je vliv teploty výpalu na jas a sytost nátěrů vzorků pigmentů $SrTi_{1-x}Co_xO_3$. Zvyšováním teploty i opakováním výpalu dochází jednak k posunu souřadnice L^* u většiny vzorků do vyšších hodnot a také k výraznému sjednocování hodnot L^* . Zvýšení teploty také obvykle snižuje výslednou sytost jednotlivých nátěrů.

V případě souřadnice b^* působí zvýšení teploty kalcinace spíše větší rozdíly mezi jednotlivými substitucemi. Opakování výpalu pak jejich zbarvení opět sjednocuje. U

souřadnice a^* se zdá být vliv teploty výpalu pro většinu vzorků méně zásadní. Obecně byly díky vyšší teplotě reakce v pevné fázi získány u nátěrů odstíny s menšími rozdíly v barevnostech (shodnější L^* a^* b^*).

Zcela odlišující se od většiny vzorků je pigment s nejnižší zkoumanou substitucí $x = 0,1$, který se ve všech případech nalézá v relativně výrazné vzdálenosti od ostatních vzorků, a to v červeno žluté oblasti, nicméně výsledné vybarvení i tohoto pigmentu zůstává stále černé.

Z hlediska barevných vlastností černých pigmentů jsou nejvhodnější souřadnice a^* , b^* i L^* blíží se nule. Toho nejvíce v případě a^* i b^* dosahuje substituce $x = 0,6$, která již však obsahuje převažující množství kobaltových iontů. Ostatní vzorky nejsou ovšem v souřadnicích a^* i b^* příliš vzdáleny, navíc u nižších rozsahů substituce jsou získány pigmenty o nižší světlosti a vyšší sytosti. Stejně tak jsou tyto pigmenty s menším obsahem kobaltových iontů sice více vzdáleny od nulových hodnot a^* i b^* , nicméně posunuty jsou především do modré oblasti, která se na subjektivním vnímání černé barvy může jevit pozitivně.

Ze syntetizovaných pigmentů $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ se tedy jeví jako nejvhodnější zastoupení kobaltových iontů $x = 0,3$, ačkoliv jsou barevné parametry tohoto vzorku nejvíce vzdáleny od nulových hodnot a^* i b^* . Nicméně liší se především v souřadnici b^* , u které se však jedná o posunutí do modré oblasti. Hodnota souřadnice a^* je naopak blízko nulové hodnotě a s intenzivnějším výpalem navíc získává tento vzorek nejnižší hodnoty jasu L^* v dané řadě vzorků. Pozitivní je i nízký obsah kobaltových iontů.

V případě vhodného výpalu se dobře jeví i substituce $x = 0,2$, která může dosahovat i lepších hodnot a^* i b^* než vzorek $x = 0,3$, nicméně obvykle dosahuje vyšších hodnot L^* (je tedy světlejší). Sice obsahuje ještě méně kobaltových iontů, bohužel jeho výsledná barevnost po aplikaci do organického pojiva je mnohem více citlivá na podmínky kalcinačního procesu než v případě $x = 0,3$. Tím může být ztížena opakovaná produkce stejného odstínu s co nejmenší barevnou diferencí jednotlivých šarží.

3.5.2 Pigmenty typu $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$ aplikované do organického pojiva

U vzorků v celém rozsahu substituce a všech teplotách výpalů byla zkoumána aplikovatelnost do organického pojiva pro pigment typu $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$. Z hlediska hrubosti získaných částic byl pozorován opačný trend v závislosti na obsahu kobaltových iontů než u

prvního typu pigmentů, ale stejný v závislosti na teplotě výpalu. Tedy zde s klesající substitucí a vyšší teplotou výpalu rostla výsledná hrubost pigmentových prášků, s čímž bylo i obtížnější vytvořit nátěr. Úspěšně byly vytvořeny i nátěry s nejnižším obsahem kobaltových iontů, tedy $x = 0,05$, nicméně pro teploty výpalu dosahující 1200 °C nebyl výsledek příliš kvalitní a jednotný.

Z hlediska barev byly získány různé žlutozelené odstíny. Nižší substituce přinášela až světle hnědé barvy, vysoká pak tmavě zelené. Tabulka 6 shrnuje spektrofotometrem naměřené hodnoty barevnosti v prostoru CIELAB společně s dopočítanou sytostí.

Tabulka 6 - Barevnost a sytost nátěrů $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$ v závislosti na teplotě výpalu a rozsahu substituce

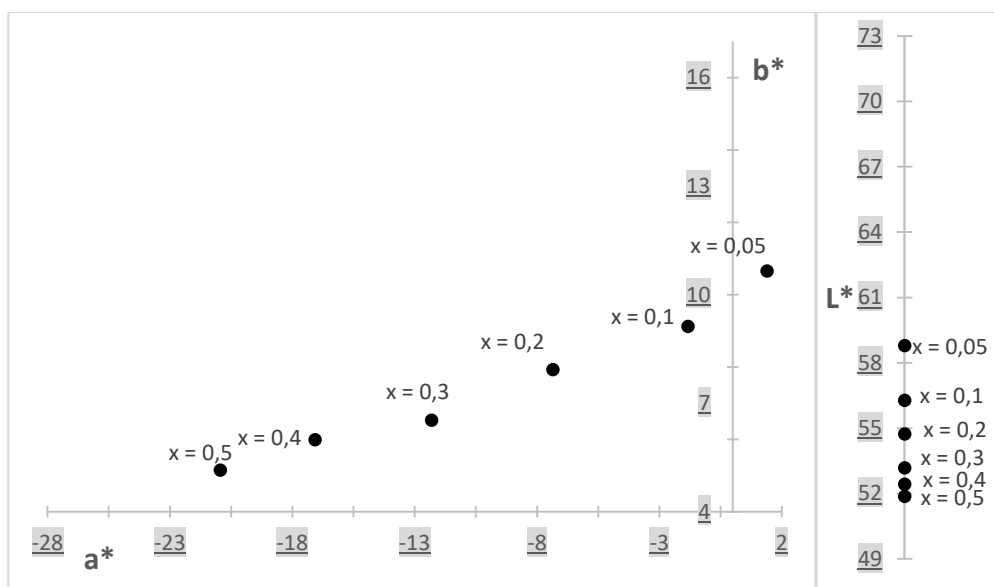
$Sr_{1-x}Co_xTiO_3$																
složení		barevné souřadnice CIELAB a sytost při teplotě výpalu														
x	1000 °C				1000 + 1100 °C				1000 + 1200 °C				1000 + 1100 + 1200 °C			
	L*	a*	b*	S	L*	a*	b*	S	L*	a*	b*	S	L*	a*	b*	S
0,05	58,8	1,4	10,7	10,7	59,1	0,9	10,7	10,7	69,6	-1,0	16,8	16,8	72,4	-1,7	16,9	17,0
0,1	56,3	-1,8	9,1	9,3	58,0	-3,0	9,6	10,1	60,3	-5,7	10,8	12,2	62,2	-6,4	11,8	13,4
0,2	54,7	-7,4	7,9	10,8	55,8	-9,0	7,8	11,9	59,0	-15,4	7,7	17,2	63,9	-18,6	9,9	21,1
0,3	53,2	-12,3	6,5	13,9	55,1	-15,8	6,7	17,2	54,3	-20,0	5,8	20,8	56,8	-21,2	6,6	22,2
0,4	52,4	-17,1	6,0	18,1	53,5	-21,1	5,3	21,8	52,2	-22,9	4,6	23,4	54,0	-24,9	5,5	25,5
0,5	51,9	-20,9	5,2	21,6	53,7	-26,1	5,7	26,7	49,8	-25,4	4,1	25,7	51,1	-27,3	4,7	27,7

V mnohých aspektech lze u syntetizovaných dvou typů pigmentů pozorovat zcela opačné trendy. Je tomu tak i v případě vlivu rozsahu substituce a teploty výpalu na sytost nátěrů připravených aplikací do organického pojiva. Na rozdíl od přechodného typu pigmentu, v tomto případě dochází s rostoucím obsahem kobaltu k růstu sytosti a stejně tak sytost roste s vyšší teplotou výpalu. Změna samotná je pak i mnohem významnější v řádu i více než deseti jednotek (na rozdíl od desetin pro předchozí pigment, jak je uvedeno v tabulce 5).

Nikoliv opačný, avšak významně odlišný je trend u změny barevných souřadnic L^* , zde dochází k jednoznačnému poklesu hodnot s rostoucím obsahem kobaltových iontů. Světlost nátěrů pak zvyšuje rostoucí teplota výpalu. V případě ostatních souřadnic dochází obvykle k poklesu souřadnice a^* a růstu souřadnice b^* s rostoucí teplotou. Čili podíl zeleného i žlutého

odstínu se ve výsledném vybarvení s vyšší teplotou kalcinace prohlubuje. Mezi jednotlivými vzorky jsou navíc změny obvykle o vyšších hodnotách než u předchozího typu pigmentu.

Níže jsou uvedeny na obrázcích 20-23 grafy reprezentující souřadnice barevnosti jednotlivých vzorků nátěrů.

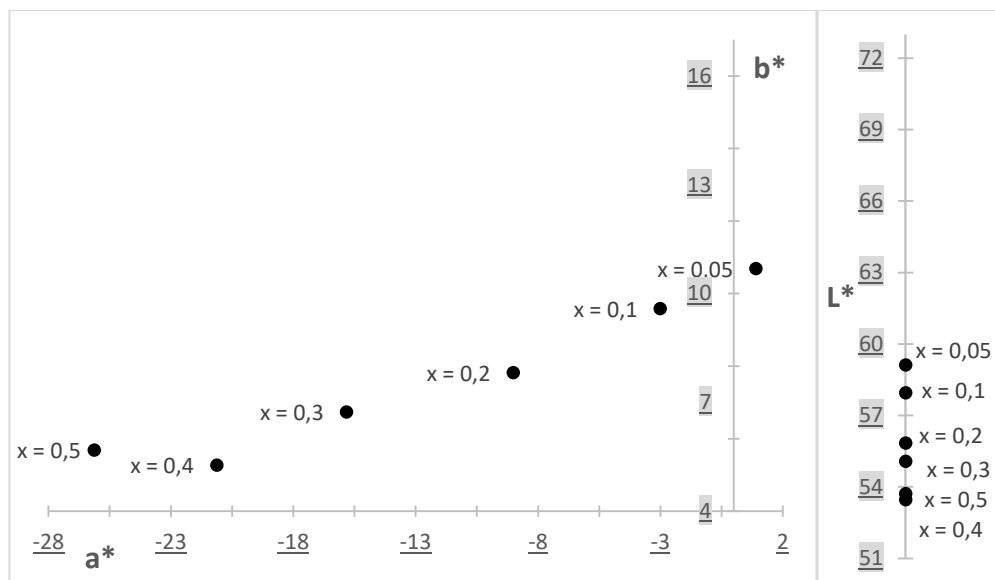


Obrázek 20 - Barevnost pigmentů $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$ (1000 °C) při použití v organickém pojivu

Na první pohled je z obrázku 20 zřejmá nápadná podobnost lineárnímu průběhu u závislosti hodnot barevných souřadnic a^* , b^* a rozsahu substituce pro jednotlivé vzorky. U všech vzorků dochází k poklesu a^* i b^* s rostoucím obsahem kobaltových iontů. Nejnížší hodnota, tedy $x = 0,05$ se jako jediná nachází v červené oblasti, všechny ostatní pak v zelené a celkově jsou v rozsahu a^* od -20,9 do 1,4. Pro souřadnici b^* jsou všechny vzorky ve žluté oblasti s hodnotami od 5,2 do 10,7. Pro obě souřadnice jsou vzdálenosti jednotlivých vzorků velmi podobné, přibližně 4 jednotky pro a^* a cca 1 jednotka pro b^* . Současně se změnou barevných souřadnic a^* i b^* dochází vlivem rostoucího obsahu iontů kobaltu ke zvyšování sytosti S (Tab. 6).

I v případě jasu L^* hodnoty klesají společně s rostoucím rozsahem substituce a jsou zde v rozmezí od 58,8 do 51,9. Což znamená, že vyšší množství vnesených iontů kobaltu způsobuje vznik světlejších barevných odstínů. Stejně tak se snižuje i vzdálenost mezi jednotlivými

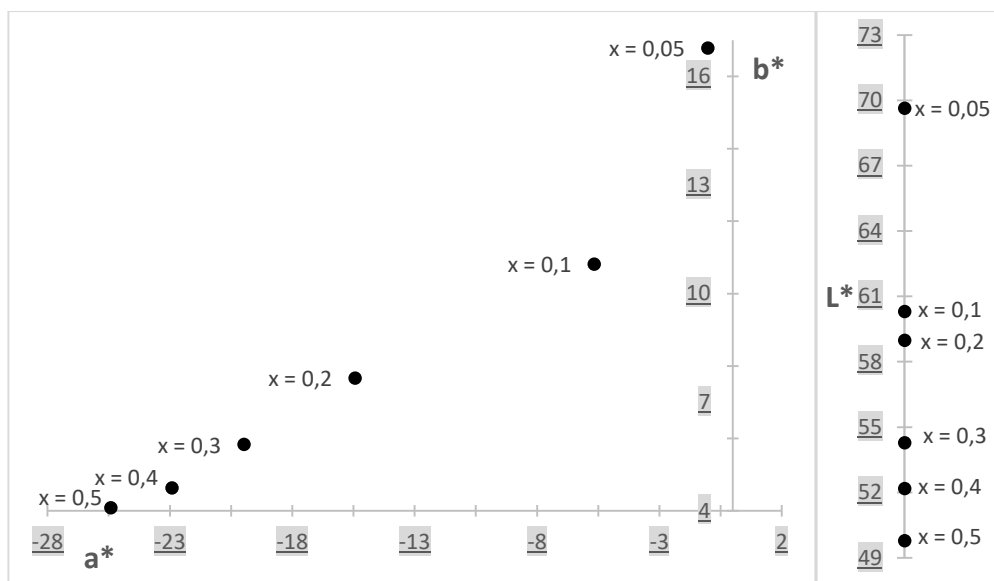
vzorky, kdy $x = 0,05$ a $x = 0,1$ jsou od sebe vzdáleny o 2,5 jednotky L^* a mezi $x = 0,4$ a $x = 0,5$ je rozdíl již jen 0,5 jednotky L^* .



Obrázek 21 - Barevnost pigmentů $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$ (1000 + 1100 °C) při použití v organickém pojivu

Zvýšení teploty výpalu na 1100 °C (Obr. 21) zachovává rozložení vzorků do tvaru podobného lineárnímu, s výjimkou nejvyšší substituce $x = 0,5$, která je více odchýlena. Souřadnice ostatních bodů jsou změněny v řádu jednotek pro a^* a desetiny pro b^* . Všechny vzorky mají v tomto případě hodnoty souřadnice a^* v rozsahu -26,1 až 0,9 a hodnoty souřadnice b^* v rozsahu 5,7 až 10,7.

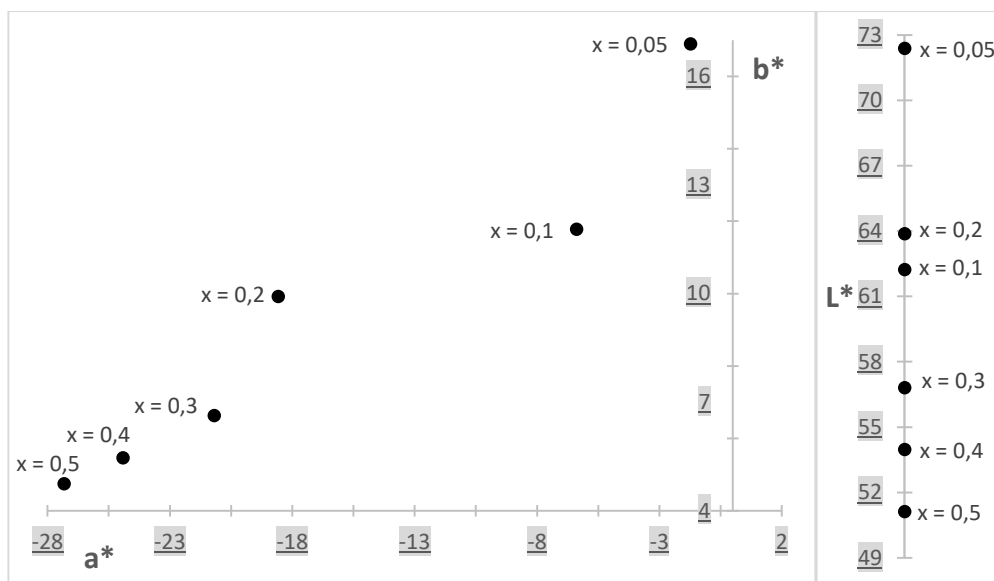
Hodnoty L^* jsou téměř konstantní pro všechny vzorky, zvýšení i snížení je jen v řádu desetín, a to v rozsahu 53,5 až 59,1.



Obrázek 22 - Barevnost pigmentů $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$ (1000 + 1200 °C) při použití v organickém pojivu

Dle obrázku 22, dalším zvýšením teploty na 1200 °C dochází u tohoto typu pigmentu spíše k vzájemnému oddálení barevných souřadnic jednotlivých vzorků. Všechny vzorky se v tomto případě již nacházejí ve žluté a zelené oblasti v rozmezí hodnot souřadnice a^* -25,4 až -0,1 a b^* 4,1 až 16,8. Hodnoty a^* všech vzorků jsou nižší oproti předchozí nižší teplotě výpalu, hodnoty b^* jsou změněny nepravidelně. Nicméně dříve odchylený vzorek $x = 0,5$ se nyní nachází opět v téměř jedné linii s ostatními vzorky a z řady vybočuje jen vzorek s nejnižším obsahem kobaltových iontů $x = 0,05$.

Výrazně lze vliv teploty výpalu pozorovat u rozptylu hodnot L^* , kdy nyní jsou vzorky znatelně více vzdálené od sebe v rozmezí 49,8 až 69,6.



Obrázek 23 - Barevnost pigmentů $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$ (1000 + 1100 + 1200 °C) při použití v organickém pojivu

Provedení trojitého výpalu (Obr. 23) o teplotách 1000 + 1100 + 1200 °C přináší výraznější změny ve všech souřadnicích pro všechny vzorky, nejméně pak pro $x = 0,5$. Barevné souřadnice každého vzorku jsou v porovnání s předchozím grafem (Obr. 22) zvýšené. Jedinou výjimkou je snížení a^* pro $x = 0,05$. Souřadnice a^* v celém rozsahu substituce jsou v rozmezí od -27,3 do -1,7 a b^* od 4,7 do 16,9.

V případě jasu dochází opět k posunu do světlejších odstínů a hodnoty L^* dosahují největšího vzájemného rozptylu v rozmezí od 51,1 do 72,4.

Informace získané díky spektrofotometrickému měření barevnosti nátěrů po aplikaci pigmentů $Sr_{1-x}Co_xTiO_3$ do organického pojiva lze zobecnit takto. Jednoznačně lze opět pozorovat vliv teploty výpalu a rozsahu substituce na sytost vzorků pigmentu, kdy s rostoucí teplotou výpalu sytost S roste. Zvyšující se teplota kalcinace způsobuje obvykle vznik světlejších pigmentů i jejich aplikací, přičemž hodnoty jasu nátěrů rostou výrazněji u nižších substitucí do $x = 0,3$ včetně a pro vyšší je změna spíše nepravidelná. Vyšší teplota výpalu dále významně zvyšuje rozdíly v L^* mezi jednotlivými vzorky.

S rostoucím obsahem kobaltových iontů pak sytost opět roste, ovšem jas jednoznačně klesá a výsledné vybarvení nátěrů tak dosahuje sytějších a tmavších odstínů.

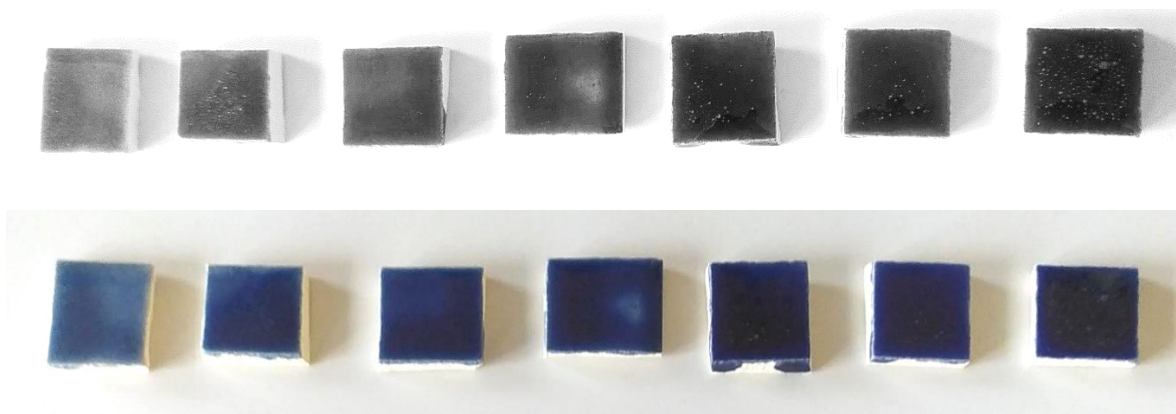
Změna hodnot souřadnice a^* má klesající charakter s vyšším obsahem kobaltových iontů, souřadnice b^* se mění nepravidelně. S vyšší teplotou výpalu hodnoty a^* opět zřetelně klesají, tudíž dochází k posunu dále do zelené oblasti Hunterova diagramu. Hodnoty souřadnice b^* se mění se zvyšující se kalcinační teplotou nepravidelně, avšak s rozsahem substituce se snižuje zastoupení žlutého odstínu.

Jak již bylo uvedeno výše, u toho typu pigmentů jsou získány pro každý vzorek i zřetelně odlišitelné odstíny žlutozelených barev. Rozdíly jsou pozorovatelné již subjektivním pohledem na vzorky. Nelze tedy jednoznačně doporučit ani teplotu výpalu ani rozsah substituce jako nejvhodnější pro syntézu z hlediska barevnosti. Obvykle samozřejmě bývají více žádané syté odstíny, v tom případě je tedy dobré pracovat s vyššími teplotami a vyššími obsahy kobaltových iontů, ovšem může pak docházet k větším změnám světlosti i s menší změnou podmínek. Větší zastoupení zkoumané substituce dále zlepšuje aplikovatelnost do organického pojiva a zjednodušuje tvorbu kvalitního nátěru.

3.5.3 Pigmenty typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ aplikované do keramické glazury

Pro aplikace do glazury byla zvolena řada pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ v rozsahu substituce 0,1 až 0,8, vypálená při teplotě 1000 + 1200 °C. Pigmenty byly testovány z hlediska vhodnosti vybarvování s glazurami G 02891, G 05091, G 07091 a P 07491.

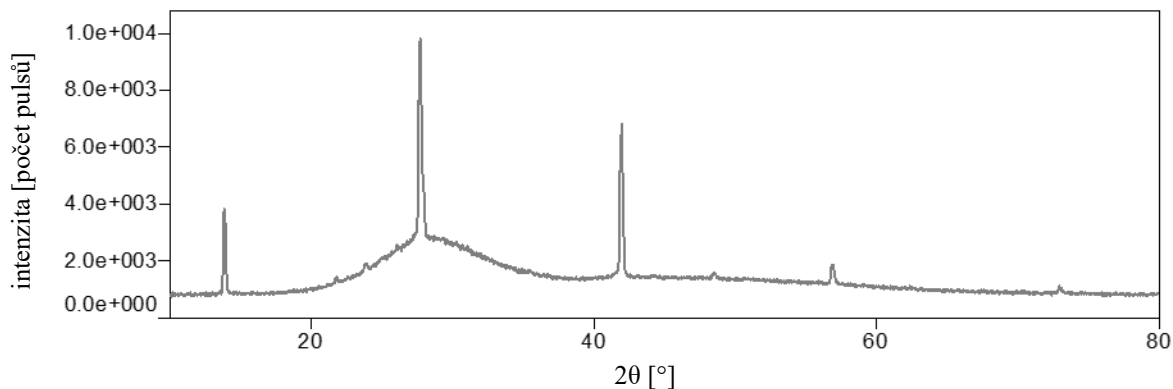
Díky provedené termické analýze (Obr. 9 a 12) bylo možno usuzovat na dostatečnou tepelnou stabilitu syntetizovaného $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ pro použití v keramických glazurách. Nicméně po samotném výpalu s glazurou bylo na keramickém střepu pozorováno jednak nejednotné zabarvení, a především vznik výrazných defektů na povrchu (praskliny, bubliny). Pigment tedy neprokázal dostatečnou chemickou odolnost v žádné z testovaných glazur. Vybrané ukázky defektů jsou uvedeny na následujícím obrázku 24 (světlost a kontrast fotografie prvních 7 vzorků byly upraveny pro výraznější zobrazení defektů, druhá fotografie (zbylých vzorků) pak zachycuje především barevnost).



Obrázek 24 - Fotografické zobrazení defektů na povrchu kachlí a jejich barevnosti po aplikaci pigmentů $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ do glazur a výpalu

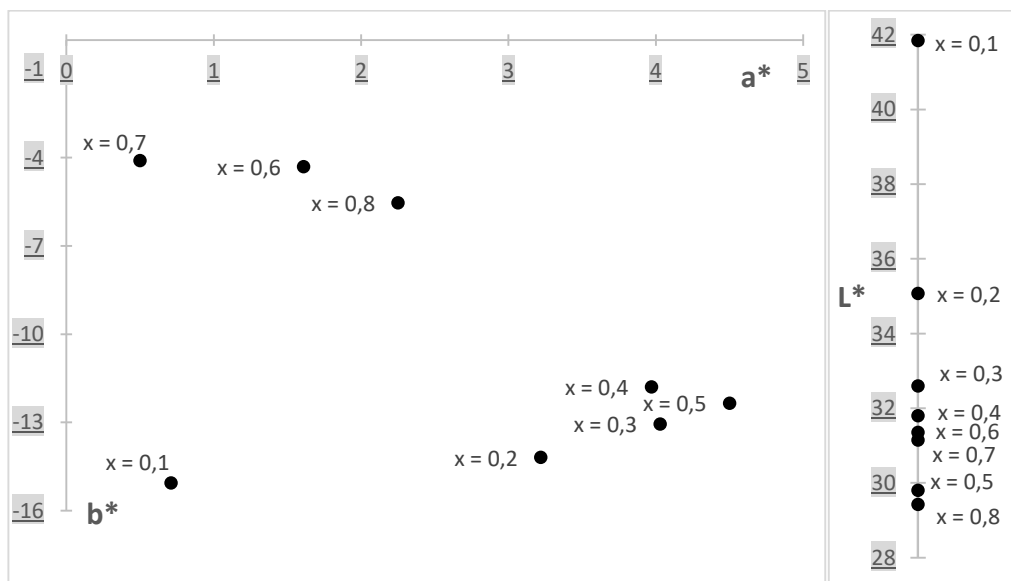
Dále byla pozorována i výrazná změna barvy. Původně černý prášek přešel výpalem s glazurou do nejednotných světle modrých odstínů. Byla proto následně opakována rentgenová difrakční analýza vybraných práškových vzorků, kvůli prozkoumání možnosti uvolnění hliníkových iontů z korundových kelímků, což by mohlo vést ke vzniku modrého spinelového pigmentu $CoAl_2O_4$. Uvažovaný prvek nebyl na difraktogramech nalezen. Změna barvy tedy pravděpodobně souvisí s reakcemi pigmentů s některou složkou obsaženou v glazuře.

XRD analýze byl podroben i samotný vypálený keramický střep s pigmentem $x = 0,8$ a keramickou glazurou G 07091 (Obr. 25). I přes amorfní vrstvu poskytla analýza záznam s několika píky odpovídajícími krystalické fázi nacházející se právě pod skelnou vrstvou vytvořenou roztavením glazury za vysoké teploty. Žádný z těchto píků se neshoduje s píky detekovanými přímo v pigmentech, tedy odpovídajícími perovskitové struktuře. Při vyhodnocování záznamu na obrázku 25 nebyla nalezena shoda polohy píků s žádným záznamem uvedeným v databázi PDXL 2. To může být způsobeno buď nekvalitou záznamu, případně nepřítomností dané sloučeniny v databázi. Silná amorfní vrstva překrývající krystalickou fázi mohla pozměnit polohu i intenzitu píků na difraktogramu. Tento jev lze sice eliminovat jiným typem držáku vzorku, nicméně na daném pracovišti to nebylo možno realizovat.



Obrázek 25 - XRD záznam aplikace pigmentu $SrTi_{1-x}O_xO_3$ ($x = 0,8$; 1000 + 1200 °C) v keramické glazure

Přestože aplikace pigmentů do keramických glazur neposkytla uspokojivý výsledek, pro srovnání s barevností nátěrů je níže uveden obrázek 26, reprezentující výsledné hodnoty barevných parametrů po aplikaci pigmentu $SrTi_{1-x}O_xO_3$, syntetizovaného při teplotě 1000 + 1200 °C do glazury G 07091.



Obrázek 26 - Barevnost pigmentů $SrTi_{1-x}Co_xO_3$ (1000 + 1200 °C) při použití v glazure G07091

Získaný záznam je potřeba brát spíše jako ilustrační. Defekty na povrchu keramických střepek po vypálení byly velmi znatelné, což se samozřejmě projevuje i v uvedených výsledcích měření barevnosti. Jinak je však patrné, že se vzorky nacházejí v červeno modré oblasti, poněkud vzdálené od středu barevného kříže hunterova diagramu. Z hlediska pozice bodů je na

obrázku vidět jakýsi zvrat, kdy do substituce $x = 0,5$ roste souřadnice a^* a povětšinou i b^* . S přibývajícím zastoupením kobaltových iontů se další vzorky nacházejí společně více odlehle od ostatních. I změna jasů L^* vykazuje značnou nepravidelnost.

4 Závěr

Pro předloženou diplomovou práci byly vytyčeny následující cíle. Zpracovat literární rešerši z aktuálních odborných článků v oblasti anorganických pigmentů a s tím souvisejících perovskitů a jejich dopování se zaměřením na kobalt. Následně provést vlastní experimentální výzkum v oblasti syntézy a charakterizace perovskitových pigmentů dopovaných právě kobaltem.

Syntetizovány byly dva typy perovskitových pigmentů na bázi SrTiO_3 dopované kobaltem lišících se místem substituce, a sice $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ a $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$. První uvedený byl připraven v desetinném rozsahu x 0,1 až 0,9, druhý od 0,05 a 0,1 do 0,5. Oba v několika různých kalcinačních režimech zahrnující teploty 1000 °C až 1200 °C, včetně opakovaných výpalů. Syntéza byla navíc před výpalem podpořena mechanoaktivací v kulovém mlýně.

Rentgenová difrakční analýza poskytla informace o fázovém složení připravených látek. V případě $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ byly nalezeny jednofázové (SrTiO_3 nebo SrCoO_3) a dvoufázové (kombinace především SrTiO_3 , SrCoO_3 , $\text{SrTi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_3$) systémy včetně pevných roztoků ukazujících na úspěšnou substituci kobaltovými ionty v hostitelských mřížkách jak na pozici stroncia, tak titanu. Ve vícefázových systémech byly zaznamenány i spinelové a oxidické sloučeniny (například Sr_2CoO_4 , Sr_2TiO_4 , Co_3O_4 , SrTi_2O_5 a další).

U $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ všechny difraktogramy prezentovaly vždy stejné a výhradně dvoufázové složení z SrTiO_3 a CoTiO_3 . Zde byla také z hlediska získaných fází jako optimální teplota výpalu stanovena již 1000 °C, jelikož vedla k dostatečnému zreagování surovin. Rozsah substituce kobaltovými ionty neměl v případě $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ žádný vliv na fázové složení. Pro $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ se s rostoucím obsahem zvyšoval i počet druhů obsažených sloučenin, ten ovšem mohl být redukován zvýšením teploty výpalu, případně opakovaním kalcinace.

Termická analýza byla provedena jak za využití žárové mikroskopie, tak diferenční skenovací kalorimetrie. Obě metody uvedly vzorky s krajními obsahy kobaltových iontů u obou typů pigmentů jako dostatečně termicky odolné. Bylo pozorováno jen drobné ovlivnění stability v rozmezí 1000 až 1200 °C, které však mohlo mít vliv na hrubost připravených prášků, která následně stěžovala jejich aplikaci. Ani teplotou vyšší 1350 °C nedošlo k roztavení vzorků pigmentů, přičemž takto kalcinované vzorky byly znovu podrobeny rentgenové difrakční analýze a ani jakákoliv další změna fázového složení nebyla detekována.

Laserový granulometr měřící na základě Mieho teorie poskytl data o distribuci velikosti částic všech připravených vzorků. Významnější vliv jak teploty výpalu, tak rozsahu substituce na velikost částic byl nalezen u pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Trend nebyl zcela pravidelný, nicméně lze zhodnotit, že obvykle s vyšší kalcinační teplotou anebo vyšším obsahem kobaltových iontů docházelo i k růstu velikosti částic, vyskytly se však i hodnoty klesající. Pro druhý typ vzorků, tedy $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ bylo ovlivnění velikosti částic zaznamenáno jako minimální. Pouze pro horní decil docházelo k spíše nepravidelným, skokovým změnám se změnami zastoupení kobaltu a k nárůstu velikosti v souvislosti se zvýšenou teplotou kalcinace. U obou typů syntetizovaných sloučenin se intenzivněji jevil vliv teploty výpalu, kterému lze přisoudit růst velikosti částic a vznik spečenců z práškovitého materiálu. Substituce kobaltem k tomuto vykazovala různě jak podporující, tak protichůdný vliv.

Z hlediska zaměření této práce bylo nepostradatelné i zkoumání aplikačních vlastností připravených pigmentů a jejich výsledné barevnosti. U sloučenin $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ byly všechny vzorky černé a subjektivně téměř nerozlišitelné. Po aplikaci do organického pojiva byly vytvořeny nátěry, u kterých bylo následně možno spektrofotometricky změřit objektivní barevnost v kalorimetrickém prostoru CIELAB. Souřadnice L^* , a^* , b^* pro jednotlivé řady vzorků s rozsahem substituce obvykle nejprve klesaly a poté znovu rostly. Sytost téměř vždy klesala. S rostoucí teplotou výpalu se souřadnice L^* , a^* , b^* měnily nepříliš pravidelně a sytost opět klesala. Porovnáním hodnot souřadnic hunterových diagramů a dopočtené sytosti byl jako nejvhodnějším rozsah substituce vyhodnocen vzorek $x = 0,3$. Nedosahoval sice nejčernějších parametrů (to lze přisoudit $x = 0,6$ a $0,7$), nicméně rozdíly byly jen minimální a odklon vzorku $x = 0,3$ byl především do modré oblasti, která může vnímání černé barvy ovlivnit pozitivně. Dále dosahoval relativně velmi nízkých hodnot jasu a vysokých hodnot sytosti. U vzorků $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ se navíc s rostoucím obsahem kobaltových iontů, i s rostoucí teplotou kalcinace zhoršovala aplikovatelnost prášků do pojiva, jelikož jejich struktura byla hrubší. Po výpalu 2x 1200 °C již nebylo možno už ze vzorku $x = 0,7$ vytvořit kvalitní nátěr. Vzorek $x = 0,2$ v některých případech dosahoval lepších parametrů než $x = 0,3$, nicméně hodnoty jeho souřadnic L^* , a^* , b^* se výrazněji měnily se změnou teploty výpalu, což by mohlo přinést následné komplikace při výrobě stejného odstínu v různých šaržích průmyslových podmínkách.

U sloučenin $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ byly získány vzorky v různých žlutozelených odstínech, po aplikaci do organického pojiva téměř všechny odlišitelné i subjektivně. Spektrofotometrické měření ukázalo u souřadnic L^* , a^* , b^* spíše pokles a u sytosti narůst s rostoucím obsahem kobaltových iontů. Hodnoty souřadnic a^* , klesaly i s rostoucí teplotou výpalu, všechny ostatní parametry rostly. Z hlediska hrubosti a snadnosti aplikace se lépe projeví vzorky s vyšším obsahem kobaltových iontů a kalcinované při nižší teplotě. Vzhledem k barevným diferencím, nelze jednoznačně určit optimální produkt, naopak je možno volit požadovaný odstín v závislosti na zastoupení kobaltu a teplotě výpalu s přihlédnutím k aplikačním schopnostem.

Aplikace do keramické glazury, i přes zjištěnou termickou stabilitu, nebyla úspěšná. Jednak došlo po aplikaci pigmentu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ k výrazné změně barvy z černé na modrou, a především se na povrchu glazury objevily značné defekty, jako prasklinky a bublinky. Ani vybarvení nebylo jednotné a pigment tak neprokázal dostatečnou chemickou odolnost glazuře a není vhodný na aplikace v ní.

Úspěšně byly tedy syntetizovány perovskitové pigmenty dopované kobaltem a jejich základní charakteristiky prozkoumány. Bylo prokázáno, že pozice substituovaných iontů má zásadní vliv na jejich optické vlastnosti. Výsledky práce nabízí cestu k produkci nových černých pigmentů s nízkým obsahem kobaltu vnesených na pozice Ti^{4+} a palety žlutozelených pigmentů připravených substitucí iontů Sr^{2+} . Pigmenty jsou vhodné pro aplikaci do organického pojiva. Zjištěné vhodné syntézní podmínky a optimální složení pigmentů jsou důležité jednak ekonomicky, ale především umožňují rozumněji nakládat s omezenými přírodními zdroji a alespoň částečně zpomalit jejich exploataci.

5 Použitá literatura

1. Sheethu, Jose, et al. Recent advances in infrared reflective inorganic pigments. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019, **194**, 7-27. ISSN 0927-0248.
2. Gramm, Georg, et al. Environmentally benign inorganic red pigments based on tetragonal β - Bi_2O_3 . *Dyes and Pigments*. 2019, **160**, 9-15. ISSN 0143-7208.
3. Li, Jun and Subramanian, M. A. Inorganic pigments with transition metal chromophores at trigonal bipyramidal coordination: $\text{Y}(\text{In},\text{Mn})\text{O}_3$ blues and beyond. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019, **272**, 9-20. ISSN 0022-4596.
4. Yuan, Lin, et al. Synthesis and characterization of environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance: Lanthanum-doped BiFeO_3 . *Dyes and Pigments*. 2018, **148**, 137-146. ISSN 0143-7208.
5. Serment, Beatrice, et al. Tailoring the Chemical Composition of LiMPO_4 (M = Mg, Co, Ni) Orthophosphates To Design New Inorganic Pigments from Magenta to Yellow Hue. *Inorganic Chemistry*. 2019, **58** (11), 7499-7510. ISSN 0020-1669.
6. Gibbons, Lucy and Skelton, Helen. History of colour in plastics. *ANTEC® 2019 - Proceedings of the Technical Conference & Exhibition, Detroit, MI, March 18-21, 2019*. s.l.: Society of Plastics Engineers, 2019.
7. Menon, Samvit, G. and Swart, Hendrik C. Microwave-assisted synthesis of blue-green NiAl_2O_4 nanoparticle pigments with high near-infrared reflectance for indoor cooling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, **819**, 1-7. ISSN 0925-8388.
8. Best, Janet. *Colour Design - Theories and Applications (2nd Edition)*. s.l. : Elsevier, 2017. 572-573 s. ISBN 978-0-08-101889-7.
9. Montemor, M. F. Smart anti-corrosion coating. *Smart Composite Coatings and Membranes - Transport, Structural, Environmental and Energy Applications*. 2016, 91-93.
10. Frischman, Lutz. Optimal Pigmentation Strategies for Near Infrared Reflecting Pigments. *ANTEC 2010 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings*. s.l. : Society of Plastics Engineers, 2010, 203-204 s.

11. Tsukimori, Takashi, Oka, Ryohei and Masau, Toshiyuki. Synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ as an environmentfriendly inorganic yellow pigment. *Dyes and Pigments*. 2017, **139**, 808-811. ISSN 0143-7208.
12. Fusheng, Song, et al. Engineering the crystal structure of γ -[Li]- Ce_2S_3 red pigments for enhanced. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020, **282**, 1-7. ISSN 0022-4596.
13. Smith, Andrew E. Pigment design in the modern age. *ANTEC® 2015 - Proceedings of the Technical Conference & Exhibition, Orlando, Florida, USA March 23-25, 2015*. s.l. : Society of Plastics Engineers, 2015, 392-395 s.
14. Thejus, P.K. and Nishanth, K.G. Rational approach to synthesis low-cost BiVO_4 - ZnO complex inorganic pigment for energy efficient buildings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019, **200**, 109999. ISSN 0927-0248.
15. Calatayud, José Miguel and Alarcón, Javier. V-containing ZrO_2 inorganic yellow nanoparticles prepared by hydrothermal approach. *Dyes and Pigments*. 2017, **146**, 178-188. ISSN 0143-7208.
16. Xu, Ling, Xu, HaiYan and Wang, Hao. A Simple and Rapid Synthetic Route to Nanocrystalline TiO_2 by. *Advanced Composite Materials and Manufacturing Engineering*. s.l. : Trans Tech Publications Ltd, 2012, 354 s.
17. Ali, A. A., El Fadaly, E and Ahmed, I. S. Near-infrared reflecting blue inorganic nanopigment based on cobalt aluminate spinel via combustion synthesis method. *Dyes and Pigments*. 2018, **158**, 451-462. ISSN 0143-7208.
18. Cao, Lingyun, Fei, Xuening and Zhao, Hongbin. Environmental substitution for PbCrO_4 pigment with. *Dyes and Pigments*. 2017, **142**, 100-107. ISSN 0143-7208
19. Phulé, P. P. and Wood, T. E. Ceramics and Glasses, Sol–Gel Synthesis. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. s.l. : Elsevier, 2011.
20. Fiuza, Tanna, et al. Iron-based inorganic pigments from residue: Preparation and. *Dyes nad Pigments*. 2018, **148**, 319-328. ISSN 0143-7208.

21. Mao, Zepeng, Yanf, Zhanbin and Zhang, Jun. SrTiO₃ as a new solar reflective pigment on the cooling property of PMMA-ceramic composites. *Ceramics International*. 2019, **45** (13), 16078-16087. ISSN 0272-8842.
22. Luxova, Jana, Šulcová, Petra and Trojan, M. Study of perovskite compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008, **93** (3), 823-827. ISSN 1572-8943.
23. Atta, Nada F, Gala, Ahmed and El-Ads, Ekram. Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization,. InTech. *Perovskite Materials: Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. Rijeka : InTech, 2016, 107-136 s.
24. García, A., et al. Ceramic pigments based on chromium doped alkaline earth titanates. *Ceramics International*. 2013, **39** (4), 4125-4132. ISSN0272-8842.
25. Carlotto, Silvia, et al. Adsorption of small molecules at the cobalt-doped SrTiO₃(001) surface: A first-principles investigation. *Surface Science*. 2015, **633**, 68-76. ISSN 0039-6028.
26. Gillani, S.S.A., et al. First-principles investigation of structural, electronic, optical and. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. 2020, **201**. ISSN 0030-4026.
27. Assirey, Eman Abdul Rahman. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2019, **27**, 817-829. ISSN 1319-0164.
28. Bakshshi, Hamed, et al. Sol-gel synthesis, spark plasma sintering, structural characterization, and. *Ceramics International*. 2020, **46**, 3224-3235. ISSN 0272-8842.
29. Wang, Minghua, Woo, Kee-Do and Lee, Choong-Gon. Preparing La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ conductive perovskite via optimal processes: High-energy ball milling and calcinations. *Energy Conversion and Management*. 2011, **52** (3), 1589-1592. ISSN 0196-8904.
30. Gerasimova, L. G., Maslova, M. V. and Shchukina, E.S. Role of Mechanoactivation in Preparation. *Russian Journal of Applied Chemistry*.. 2010, **83**, 1953-1959. ISSN 1608-3296.
31. Dulian, Piotr. Solid-State Mechanochemical Syntheses of Perovskites. InTech. *Perovskite Materials: Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. Rijeka : InTech, 2016, 4-21 s.
32. Aleshima, L. A., et al. Influence of Mechanoactivation. *Technical Physics*. 2010, **80**, 69-71. ISSN 1090-6525.

33. Parlak, T. T., Apaydin, F. and Yildiz, Kenan. Formation of SrTiO₃ in mechanically activated SrCO₃–TiO₂. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017, **127**, 63-69. ISSN 1572-8943.
34. Yand, Rui, et al. Synthesis, characterization and thermal performance of Fe/N co-doped. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2017, **160**, 307-318. ISSN 0927-0248.
35. Smith, Andrew E., Sleight, Arthur W. and Subramanian, M.A. Synthesis and properties of solid solutions of hexagonal YCu_{0.5}Ti_{0.5}O₃ with YMO₃. *Materials Research Bulletin*. 2011, **46**, 1-5. ISSN 0025-5408.
36. Wang, Yue-Qin, et al. Electronic Structure and Visible-Light Absorption of Transition Metals (TM=Cr, Mn, Fe, Co) and Zn-Codoped SrTiO₃: a First-Principles Study. *Chinese Physics Letters*. 2018, **35**. ISSN 0256-307X.
37. Padmini, E, Ramachandran, K and Muralidharan, M. Structural, optical, magnetic and dielectric properties of Dy-doped. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018, **29**, 17078-17088. ISSN 0022-2461.
38. Songwattanasin, P., et al. Influence of Annealing on Microstructure, Electrochemical,. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2019, **32**, 2959-2972. ISSN 1557-1947.
39. Diao, Chunli, et al. Simultaneously achieved high energy storage density and efficiency in sol-gel-derived amorphous Mn-doped SrTiO₃ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, **845**. ISSN 0925-8388.
40. Sluchinskaya, Irina A and Lebedev, Alexander I. Electronic and magnetic properties of structural defects in SrTiO₃(Co). *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, **15**. ISSN 0925-8388
41. Sluchinskaya, I. A. and Lebedev, A. I. Cobalt in Strontium Titanate as a New Off-Center Magnetic Impurity. *Physics of the Solid State*. 2019, **61**, 390-396. ISSN 1090-6460.
42. Silvia, Carlotta. The role of the dopant and structural defects on the water absorption and on the H₂ formation in the Al, Co and Cu doped SrTiO₃ perovskite steps. *Applied Surface Science*. 2020, **527**. ISSN 0169-4332.
43. Sikam, Pornsawan, et al. DFT calculation and experimental study on structural, optical and. *Applied Surface Science*. 2018, **446**, 92-113. ISSN 0169-4332.

44. Ichihara, Fumihiko, et al. Characterization of SrTiO₃ target doped with Co ions, SrCo_xTi_{1-x}O₃ – and their thin films prepared by pulsed laser ablation (PLA) in water for visible light response. *Applied Surface Science*. 2017, **419**, 126-137. ISSN 0169-4332.
45. Carlotto, Silvia, et al. Energetics of CO oxidation on lanthanide-free. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016, **18**, 33282-33286. ISSN 1463-9084.
46. Mesíková, Žaneta, Šulcová, Petra and Trojan, M. Synthesis and description of SrSn_{0,6}Ln_{0,4}O₃ perovskite pigments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, **91**. ISSN 1572-8943.

6 Přílohy

6.1 Příloha A – vzorník nátěrů pigmentů $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

$\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 1000 + 1100 °C



x = 0,1



x = 0,2



x = 0,3



x = 0,4



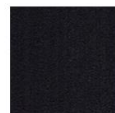
x = 0,5



x = 0,6



x = 0,7

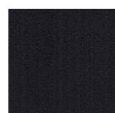


x = 0,8

$\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 1000 + 1200 °C



x = 0,1



x = 0,2



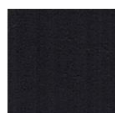
x = 0,3



x = 0,4



x = 0,5



x = 0,6



x = 0,7



x = 0,8

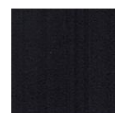
$\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 1000 + 1100 + 1200 °C



x = 0,1



x = 0,2



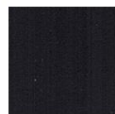
x = 0,3



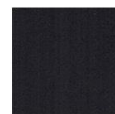
x = 0,4



x = 0,5



x = 0,6



x = 0,7

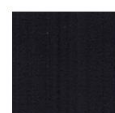


x = 0,8

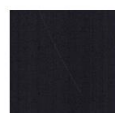
$\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 1000 + 1100 + 2x1200 °C



x = 0,1



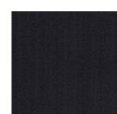
x = 0,2



x = 0,3



x = 0,4



x = 0,5



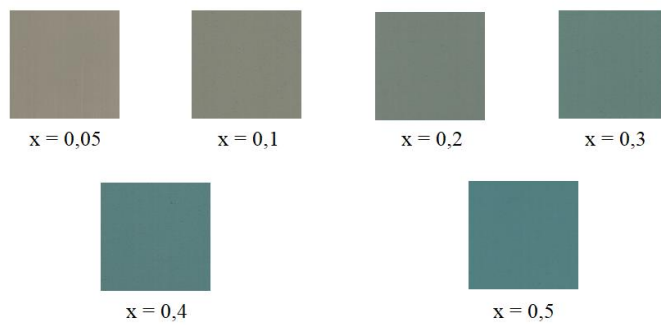
x = 0,6



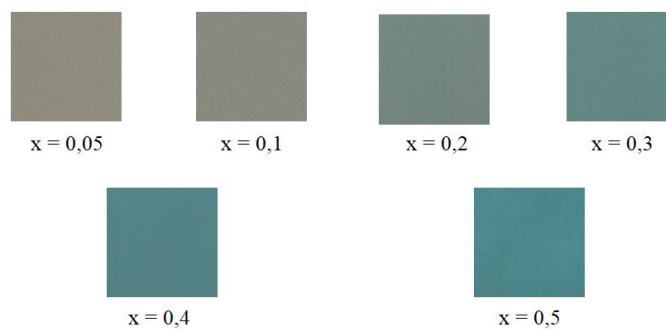
(x = 0,7)

6.2 Příloha B – vzorník nátěrů pigmentů $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$

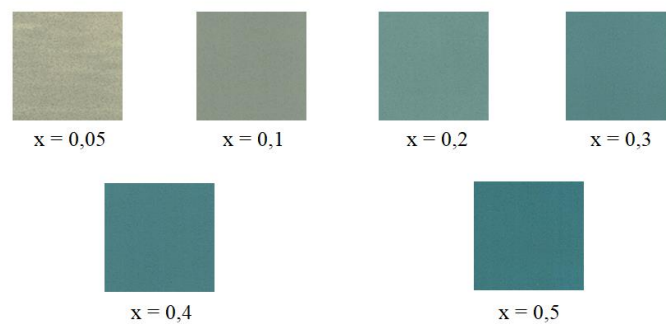
$\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ 1000 °C



$\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ 1000 + 1100 °C



$\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ 1000 + 1200 °C



$\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ 1000 + 1100 + 1200 °C

