



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA CHEMICKY VÁZANÉ FOSFÁTOVÉ KERAMIKY NA BÁZI YTTRIA

PREPARATION OF YTTRIUM BASED CHEMICALLY BOUNDED PHOSPHATE CERAMICS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Samuel Uher

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Švec, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1515/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Samuel Uher**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Švec, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Příprava chemicky vázané fosfátové keramiky na bázi yttria

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše problematiky fosfátové keramiky. Hledání vhodných pokročilých metod syntézy fosfátového pojiva na bázi Y_2O_3 – P_2O_5 – H_2O .

Experimentální příprava reaktivní pojivové fáze v systému Y_2O_3 – P_2O_5 – H_2O . Vývoj metody přípravy fosfátové keramiky s tímto pojivem. Charakterizace výsledného produktu.

Termín odevzdání diplomové práce: 31.7.2020:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Samuel Uher
student(ka)

Ing. Jiří Švec, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena nejprve na literární rešerši problematiky fosfátové keramiky a následně na hledání vhodné syntézy fosfátového pojiva na bázi Y_2O_3 - P_2O_5 - H_2O a charakterizaci výsledných produktů. Byly připraveny různé typy syntéz s následnou charakterizací fázového a chemického složení výsledných produktů. Vzorky byly také měřeny na elektronovém mikroskopu pro zjištění jejich povrchové morfologie a také byly vyhotoveny prvkové mapy. Vzorky byly také analyzovány žárovou mikroskopií pro zjištění chování vzorků při zvyšování teploty. Po měření na žárovém mikroskopu byly vzorky znovu měřeny na elektronovém mikroskopu, z důvodu zjištění změn způsobených působením vysokých teplot, zejména posouzení přítomnosti pojivových či slinutých fází.

ABSTRACT

The thesis is focused first on the research of literature on the topic of phosphate ceramics and then on the search for a suitable synthesis of phosphate binder based on Y_2O_3 - P_2O_5 - H_2O and characterization of the resulting products. Various types of syntheses were prepared with subsequent characterization of the phase and chemical composition of the final products. The samples were measured on an electron microscope to determine their surface morphology and also element maps were obtained. The samples were also analyzed by heat microscopy to determine the temperature behavior of the samples. After measurement on a heat microscope, the samples were measured again on an electron microscope, in order to detect changes caused by the action of high temperatures, in particular to assess the presence of binder or sintered phases.

KLÍČOVÁ SLOVA

CBPC, fosfátová žárovzdorná keramika, ortofosforečnan yttritý, $Y(H_2PO_4)_3$, YPO_4 .

KEYWORDS

CBPC, phosphate refractory, yttrium orthophosphate, $Y(H_2PO_4)_3$, YPO_4 .

UHER, Samuel. Příprava chemicky vázané fosfátové keramiky na bázi yttria [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-05-27]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123984>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jiří Švec.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych vyjádřil poděkování vedoucímu diplomové práce Ing. Jiřímu Švecovi Ph.D., Ing. Lucii Dlabajové za odbornou pomoc při měření XRD a Ing. Janu Koplíkovi Ph.D. za odbornou pomoc při měření SEM.

OBSAH

1. ÚVOD	9
2. CÍL PRÁCE.....	10
3. TEORETICKÁ ČÁST.....	11
3.1. Pojiva.....	11
3.1.1. Hydraulická pojiva	11
3.1.2. Chemická pojiva.....	12
3.2. Keramika	12
3.2.1. Rozdíl mezi keramikou a cementem	12
3.2.2. Rozdělení keramiky.....	12
3.2.2.1. Oxidová keramika	13
3.2.2.2. Neoxidová keramika	14
3.2.3. Žárovzdorné materiály	14
3.2.3.1. Žárovzdorná keramika	14
3.2.3.2. Žárobeton	14
3.3. Chemicky vázaná fosfátová keramika	15
3.3.1.1. Zobecnění syntéz CBPC	15
3.3.2. Vliv rozpustnosti na formování CBPC.....	17
3.3.2.1. Rozpouštění oxidů a vznik rozpuštěných kationů.....	18
3.3.2.2. Kinetika vzniku CBPC.....	20
3.3.3. Závislost rozpustnosti na pH	20
3.4. Základní suroviny pro přípravu žárovzdorné CBPC	22
3.4.1. Fosfor, kyselina fosforečná a fosfáty	22
3.4.1.1. Výroba kyseliny fosforečné	23
3.4.1.2. Disociace kyseliny fosforečné	23
3.4.1.3. Ortofosfáty	24
3.4.1.4. Kondenzované fosfáty	24
3.5. Sloučeniny vhodné k formaci CBPC	25
3.5.1. Oxidy alkalických kovů	25
3.5.2. Oxidy dvojmocných kovů	26
3.5.3. Oxidy kovů vyšší valence	26
3.5.4. Oxidy radioaktivních prvků	26
3.5.5. Sloučeniny trojmocného kovu.....	26

3.5.5.1.	Hliník	27
3.5.5.2.	Oxid hlinitý	27
3.5.5.3.	Yttrium.....	27
3.5.5.4.	Oxid yttritý.....	28
3.5.5.5.	Dusičnan yttritý.....	28
3.5.5.6.	Chlorid yttritý.....	28
3.6.	CBPC na bázi hliníku	28
3.6.1.	Syntéza $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	29
3.7.	CBPC na bázi yttria	30
3.7.1.	Keramika oxidu yttritého	30
3.7.2.	Ortofosforečnan yttritý	30
3.7.3.	Syntéza ortofosforečnanu yttritého (YPO_4)	33
3.7.3.1.	Syntéza hydrátu tenkou vrstvou.....	33
3.7.3.2.	Syntéza sol-gel metodou z chloridu yttritého	33
3.7.3.3.	Hydrotermální syntéza	33
3.7.4.	Syntéza yttritého polyfosfátu.....	33
3.7.4.1.	Sol-gel metoda využívající alkoksidové cesty.....	33
4.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
4.1.	Použité chemikálie.....	34
4.2.	Instrumentální metody	35
4.2.1.	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	35
4.2.1.1.	Infračervená spektra reaktantů a produktů.....	35
4.2.2.	Prášková rentgenová difrakce	38
4.2.3.	Skenovací elektronová mikroskopie	38
4.2.4.	Žárová mikroskopie.....	39
4.3.	Postup přípravy a měření vzorků.....	40
4.3.1.	Označení vzorků.....	41
4.4.	Syntéza $\text{Y}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ z Y_2O_3 a H_3PO_4	42
4.4.1.	Za konstantního míchání	42
4.4.2.	Bez konstantního míchání	42
4.4.3.	S okyselenou vodou na ředění H_3PO_4	42
4.4.3.1.	pH 2,25.....	42
4.4.3.2.	pH 1.....	42

4.5.	Syntézy na bázi $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a sloučenin yttria.....	43
4.5.1.	Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	43
4.5.2.	Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a YCl_3	43
4.5.3.	Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a Y_2O_3	43
4.5.4.	Rafinace produktů	43
5.	VÝSLEDKY A DISKUZE	45
5.1.	Studium vzorků pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací....	45
5.1.1.	Za konstantního míchání při teplotě 10 °C.....	45
5.1.2.	Za konstantního míchání při teplotě 20 °C.....	46
5.1.3.	Za konstantního míchání při teplotě 30 °C.....	47
5.1.4.	Za konstantního míchání při teplotě 40 °C.....	48
5.1.5.	Bez konstantního míchání	49
5.1.6.	S okyselenou vodou na ředění H_3PO_4 s pH 2,2.....	50
5.1.7.	S okyselenou vodou na ředění H_3PO_4 s pH 1.....	51
5.1.8.	Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a Y_2O_3 a následní rafinace.....	52
5.1.9.	Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ a následní rafinace	53
5.1.10.	Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a YCl_3 a následní rafinace	55
5.2.	Studium vzorků pomocí práškové rentgenové difrakce	57
5.2.1.	Za konstantního míchání při teplotě 40 °C.....	57
5.2.2.	Bez konstantního míchání	59
5.2.3.	Syntézy na bázi $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a sloučenin yttria	60
5.3.	Studium vzorků pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.....	61
5.3.1.	Za konstantního míchání při teplotě 40 °C.....	61
5.4.	Studium vzorků pomocí žárové mikroskopii.....	65
5.4.1.	Za konstantního míchání při teplotě 10 °C.....	66
5.4.2.	S okyselenou vodou na ředění H_3PO_4 s pH 2,2.....	66
5.4.3.	Za konstantního míchání při teplotě 40 °C.....	67
5.4.4.	Bez konstantního míchání	67
5.4.5.	Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ a následní rafinace	68
5.4.6.	Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a Y_2O_3 a následní rafinace.....	68
5.4.7.	Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a YCl_3 a následní rafinace	69
5.5.	Studium vzorků po výpalu pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.....	70
6.	ZÁVĚR.....	72

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	73
----------------------------------	----

1. ÚVOD

Yttrium se nachází ve třetí skupině periodické tabulky prvků a spolu s lanthanoidy a skandiem patří mezi prvky vzácných zemin. Z názvu téhle nadskupiny prvků by se dalo domnívat, že se v zemské kůře nachází jen ve velmi malém, stopovém množství. Opak je ale pravdou, na příklad yttrium (31 ppm) má skoro stejnou koncentraci v zemské kůře jako kobalt (29 ppm) a asi poloviční než měď (60 ppm). Vzhledem ke geochemickým vlastnostem prvků vzácných zemin jsou jejich minerály rozptýleny v zemské kůře, což zhoršuje ekonomičnost těžby těchto minerálů a tím pádem jsou vzácné.

Sloučeniny yttria se využívají jako luminofor červené barvy v televizích i v podobě mikrovlnných filtrů v radarech. Díky své nízké absorpci neutronů má yttrium potenciál stát se moderátorem v jaderných reaktorech. Jeho sloučenina s baryem a mědí vykazuje vysokoteplotní supravodivé vlastnosti ($T_c = 95 \text{ K}$). Adice oxidu yttritého do keramiky a skla vede ke zvýšení teploty tání a zmenšuje teplotní roztažnost. A právě kvůli teplotní stabilitě tohoto prvku je jeho zkoumání pro aplikaci v žárovzdorných materiálech velmi slibné. Yttrium a sloučeniny yttria se vyznačují vysokou teplotou tání, a tím pádem i vysokou teplotou slinování. A po nalezení sloučeniny yttria, která by měla pojivové vlastnosti, by bylo možné vytvořit keramiku s výše uvedenými vlastnostmi.

Chemicky vázaná fosfátová keramika se technologicky nachází mezi cementy a keramikou, jelikož je vlastnostmi podobná keramice, no formace materiálu má blíže tuhnutí cementu (zejména pracovní teplota). Původně se výše uvedené materiály uplatnili v dentálních aplikacích. V současné době se jejich využití rozšiřuje do odvětví, jakými jsou: nakládání s odpady, těžba ropy a biokeramika. Chemicky vázaná fosfátová keramika má tu výhodu, že se vytváří acidobazickou reakcí a tím pádem je i neutrální. To má za následek skutečnost, že je stabilní v širším rozmezí pH. Výhoda v oblasti výroby spočívá i v přírodních minerálech, které jsou relativně snadno a levně dostupné.

Kvůli podobnému chemizmu oxidu yttritého a oxidu hlinitého, zejména jejich bazickým vlastnostem, byla snaha vytvořit chemicky vázanou fosfátovou keramiku z oxidu yttritého podobnou cestou, jakou se tvoří z již lépe přezkoumaného oxidu hlinitého. Tedy konkrétně nám jde o vytvoření yttritě analogie $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ – ne zcela zneutralizované soli kyseliny fosforečné, která po smíchání s dalším oxidem vytvrdne za tvorby chemicky vázané fosfátové keramiky. Pomocí syntézy sol-gel metodou byl ale vytvořen z větší části jenom zneutralizovaný fosforečnan yttritý.

2. CÍL PRÁCE

Literární rešerše problematiky fosfátové keramiky. Hledání vhodných pokročilých metod syntézy fosfátového pojiva na bázi Y_2O_3 - P_2O_5 - H_2O . Experimentální příprava reaktivní pojivové fáze v systému Y_2O_3 - P_2O_5 - H_2O . Vývoj metody přípravy fosfátové keramiky s tímto pojivem. Charakterizace výsledného produktu.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1. Pojiva

Hydraulická pojiva se často používají v podzemních a podvodních projektech. Po smíchání s vodou si zachovávají, nebo dokonce i zvyšují svou pevnost. Vzdušná pojiva tvrdnou a udržují si svoji pevnost po smíchání na vzduchu. Pojiva mohou být také „organická“, pokud jsou organického původu, jako například asfalt, bitumen, smola, polyvinylacetát, pryskyřice atd.

První použití přírodních anorganických materiálů ve stavebnictví sahá až do neolitického období (8000–2500 př. n. l.). Později se aplikace hydraulických pojiv s pozoruhodnou kvalitou rozšířila v Římské říši. Římané používali malty vyrobené ze sopečné půdy, drceného vápna a písku. Tyto malty kromě toho, že měly vyšší pevnost, dokázaly ztvrdnout i ve vodě. Protože nejlepší sopečná půda pro tento účel byla nalezena nedaleko italského města Pozzuoli, označuje se jako pucolán. Později dané označení nesli i další látky s podobnými hydraulickými vlastnostmi. Tyto malty byly použity například při stavbě Pantheonu (127 př. n. l.) a Kolosea (82 př. n. l.) v Římě. Jich struktury stále stojí dodnes. S pádem Římské říše se zastavilo i použití těchto pojiv a znalosti výrobního procesu byly ztraceny.

Až v osmnáctém století se znovu objevil zájem o tyto materiály. V roce 1756 John Smeaton identifikoval a znovu využil hydraulické vlastnosti vápna smíchaného s pucolány, poprvé od dob Římské říše, kdy daný materiál užívali k přestavbě majáku v Cornwallu. V roce 1796 si James Parker nechal patentovat výrobní proces přírodního hydraulického cementu vyráběného z kalcinovaného vápence. V letech 1812–1813 Louis Vicat vymyslel postup výroby umělého hydraulického vápna vyrobeného ze směsi vápence a jílu. Joseph Aspdin si nechal v roce 1824 registrovat první patent na umělý cement. Pojmenoval ho Portlandský cement kvůli jeho podobné barvě a pevnosti jako kamene těženého na anglickém ostrově Portland. Tento cement byl vyráběn pálením vápence s jílem až do momentu, kdy se začal objevovat oxid uhličitý. Takto vzniklý produkt byl pomlet za vzniku cementu s požadovanými mechanickými vlastnostmi. [1, 2]

3.1.1. Hydraulická pojiva

Jak název napovídá, tento typ pojiv tvrdne a tuhne v přítomnosti vody. Během reakce se voda kombinuje s pojivem za vytvoření specifické hydratované sloučeniny. Cement je hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka vytvářející po smíchání s vodou kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost i ve vodě. Hydraulické cementy představují další třídu technologicky významných materiálů. Nejpoužívanější zástupci téhle skupiny anorganických látek se stali: portlandský cement a hlinitanový cement. Po smíchání s vodou tuhnou za pokojové teploty. Takto vzniknutá pasta se mění na tvrdou hmotu s dostatečnou pevností v tlaku a může být tak použita jako stavební materiál. Portlandský cement je nejběžnějším hydraulickým cementem. Cementy vznikají ze surovin vhodného složení (vápence, slínovce) a po následném výpalu při teplotě 1450–1500 °C je meziproduktem slínek. Po ochlazení se slínek rozemele s přísadami (sádrovcem, struskou, popílkem) na jemnou moučku o měrném povrchu minimálně 225 m²·kg⁻¹, čímž vzniká výsledný produkt. [3,4]

3.1.2. Chemická pojiva

Jde o pojiva, které využívají chemických reakcí v procesu tvrdnutí a tuhnutí. Dvě složky systému vzájemně reagují a vytvoří jinou sloučeninu, která už má charakteristiku ztužené hmoty. Do této třídy patří kyselé plastické hmoty na bázi kyselého fosfátu nebo kyseliny fosforečné. Oxychloridové nebo oxysulfátové cementy jsou také klasifikovány jako chemická pojiva. [5]

3.2. Keramika

Keramický materiál je nerozpustný polykrystalický materiál s určitým podílem skelné fáze. Keramika se získává z anorganických nekovových surovin, nejčastěji na bázi silikátů zpracováním do požadovaného tvaru a vypálením výrobku v žáru. Během výpalu dojde slinováním ke zpevnění a vytvoření nové mikrostruktury a tím k získání požadovaných fyzikálních i mechanických vlastností. Kromě krystalické, skelné a případné fáze obsahuje keramický střep obvykle také větší či menší množství pórů. Podíl krystalických složek v keramickém střepu by měl činit nejméně 30 %. Keramický materiál se vyznačuje pevností, chemickou odolností a stálostí. [6]

3.2.1. Rozdíl mezi keramikou a cementem

Hlavní rozdíl mezi keramikou a cementem představuje způsob jejich výroby. Materiály procházející intenzivním tepelným zpracováním pro získání konečného výrobku se jmenují keramiky a ty vytvořené chemickou reakcí při pokojové teplotě cementy. [3]

Rozdíl mezi keramikou a cementy však přesahuje tuto definici. Ze strukturálního hlediska představují rozdíl mezi keramikou a cementem mezičásticové vazby, které je drží dohromady a poskytují potřebnou pevnost. Hydraulické cementy jsou převážně spojeny van der Waalsovými silami, zatímco keramika bývá tvořena buď iontovými nebo kovalentními vazbami. Protože kovalentní a iontové vazby jsou silnější než van der Waalsovy vazby, má keramika obecně lepší pevnost než cementy. [3]

Dalším významným rozdílem mezi keramickými materiály a materiály pojenými hydraulickými cementy je porozita. Keramika se stává hutnou, pokud její aplikace nevyžaduje určitý stupeň porozity. Hydraulické cementy jsou však díky způsobu, jakým probíhá hydratace, ze své podstaty porézní. Porozita pro keramiky je nižší než 1 obj.% pro nejlepší keramiky a obvykle 15 – 20 obj.% pro cementy. Keramika odolává velmi vysokým teplotám. V závislosti od složení může být odolná vůči korozi v široké škále pH. Cementy jsou vyráběny pro použití v tepelně mírném prostředí a ovlivněny vysokou teplotou i kyselým prostředím. Ve srovnání s cementy je keramika dražší; cement se tedy vyrábí ve vysoké míře, zatímco keramiku, kromě několika výrobků, jako jsou cihly, představují speciální výrobky. [3]

3.2.2. Rozdělení keramiky

Keramiku můžeme dělit podle různých charakteristik, a to například podle složení: silikátová (klasická keramika na bázi jílových surovin), oxidová (korundová, zirkoničitá keramika), neoxidová (boridová, karbidová, nitridová keramika), hořečnatá, celsianová, lithná.

Na základě obsahu pórů rozlišujeme pórovitou keramiku (hmotnostní nasákavost střepu je nad 10 %), polohutnou keramiku (hmotnostní nasákavost střepu je v rozmezí 6 – 10 %), hutnou keramiku (hmotnostní nasákavost střepu je v rozmezí 3 – 6 %), poloslitutou keramiku (hmotnostní nasákavost střepu je v rozmezí 1,5 – 3 %), slitutou keramiku (hmotnostní nasákavost střepu je pod 1,5 %).

Z hlediska výrobní technologie existuje jemná keramika (vyznačuje se jemnozrnným a tenkým střepem), hrubá keramika (keramika se silnostěnným a hrubozrnným střepem).

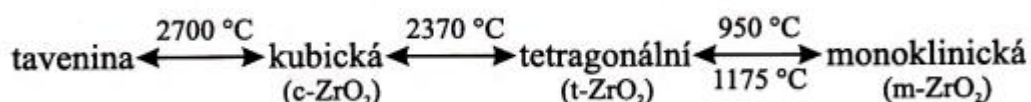
Rozhodující je i oblast použití výrobků: stavební keramika (cihlářské výrobky, pórovinové obkládačky, kamenina), zdravotnická keramika, technická keramika (elektrotechnická a konstrukční), žárovzdorné materiály (šamot, dinas, hořečnatá a hořečnatovápenatá keramika, oxidová keramika, siliciumkarbidová, uhlíková apod.), užitková, figurální, umělecká. [6]

3.2.2.1. Oxidová keramika

Keramika, která je tvořena jedním oxidem, nebo směsí několika málo oxidů. Výchozím materiálem je syntetický práškový oxid definovaných vlastností. Nejznámějšími zástupci této keramiky jsou například tzv. korundová keramika a keramika z oxidu zirkoničitého.

Korundová keramika se dále dělí do čtyř skupin podle obsahu oxidu hlinitého, 80–86 hm. % Al_2O_3 , 87–95 hm. % Al_2O_3 , 96–99 hm. % Al_2O_3 a s obsahem vyšším než 99 hm. % Al_2O_3 . Vlastnosti výsledné keramiky se se zvyšujícím se obsahem oxidu hlinitého mění, mechanická pevnost a tvrdost rostou, zvyšuje se také koeficient délkové teplotní roztažnosti a tepelná vodivost.

Keramika z oxidu zirkoničitého je značně ovlivněna polymorfismem tohoto oxidu zobrazen na obrázku 1. Nejvýznamnější praktický význam má přeměna tetragonální modifikace na monoklinickou. Při této přeměně nastává výrazná změna objemu a tvaru zrna. To vede ke tvorbě trhlin v keramickém materiálu, proto se čistý oxid zirkoničitý nepoužívá. Aby se této přeměně zamezilo, je potřebné stabilizovat vysokoteplotní kubickou modifikaci přídavkem Y_2O_3 , CaCO_3 a MgO v množství 5–15 hm. %. [6]



Obrázek 1: Polymorfismus oxidu zirkoničitého [6].

Oxid yttritý použitý jako keramický materiál je vypalován při teplotě 1800 °C. Tato keramika je odolná proti teplotním šokům a má nízkou teplotní roztažnost. Oxid yttritý vytváří sloučeniny s Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Je stabilní v kontaktu s CaO , MgO a ThO_2 až do teploty 1650 °C. A jak už bylo výše zmíněno, oxid yttritý může být použit ke stabilizaci ZrO_2 , ale i HfO_2 keramiky. [7]

3.2.2.2. Neoxidová keramika

Patří tu široká škála materiálu, které je dále možno rozdělit na nekovové a kovové. Všeobecně ale mají vysokou tvrdost a teplotu tání. Patří sem materiály tvořené např. ze SiC, Si₃N₄, B₄C a BN.

Keramika z karbidu křemíku SiC se vyskytuje ve dvou modifikacích, β-SiC kubická a α-SiC hexagonální modifikace. SiC keramika má vysokou tvrdost, na Mohsově stupnici tvrdosti dosahuje hodnotu 9,5.

Keramika z nitridu křemíku Si₃N₄ se připravuje žárovým lisováním, slinováním a reakčním slinováním. Vlastnosti této keramiky závisí právě na metodě přípravy a na druhu slinovacích přísad. Všeobecně se dá ale říct, že tato keramika dobře odolává kyselinám s výjimkou kyseliny fluorovodíkové, avšak alkalické roztoky mají silně korodující účinky a alkalické taveniny ji rozkládají. [6]

3.2.3. Žárovzdorné materiály

Jsou to anorganické materiály, které se zpracovávají při vysoké teplotě, nebo jsou určeny pro vysokoteplotní aplikace, např. tavení kovů, slinování keramiky, tavení skla, zpracování uhlovodíků a jiných chemických látek. Výběr žárovzdorných materiálů závisí téměř výhradně na teplotním procesu výroby a také na chemii zpracovávaných materiálů, to zahrnuje i chemii atmosféry během zpracování. Přímý kontakt s kapalnými žíraviny často vyžaduje, aby žárovzdorný materiál měl nízkou pórovitost a aby byl složen z látek, které jsou chemicky kompatibilní se zpracovaným materiálem. Objevují se však i nové systémy, ve kterých je žárovzdorná keramika navržena reagovat s žíravým materiálem tak, že vytvoří rezistentní fázi na rozhraní *in situ* v interiéru ohnivzdorného zařízení (pec, potrubí, spalovací komora atd.).

Vlastnosti a chování žárovzdorných materiálů musí zůstat zachovány po rentabilní dobu, například při náročných expozicích mohou žárovzdorné materiály vytrvat pouze dny nebo týdny (při tavení velmi korozivního skla). Některé žárovzdorné materiály však slouží deset let nebo více, například křemičité cihly ve vyzdívce tavící pece na sklo a křemičité cihly používané při stavbě koksovací pece. [8]

3.2.3.1. Žárovzdorná keramika

Žárovzdorná keramika je vyráběna převážně ze směsi oxidu a jejich sloučenin. Nejčastěji používané minerály na vznik žárovzdorné keramiky jsou: zirkon (ZrO₂·SiO₂), Mg·Cr spinel (MgO·Cr₂O₃), mulit (3 Al₂O₃·2 SiO₂) a spinel (MgO·Al₂O₃). Z neoxidových látek se pro hromadnou výrobu používá pouze karbid křemíku SiC a uhlík v různých formách. [6]

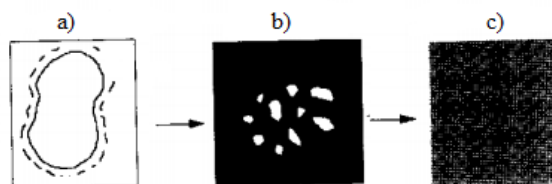
3.2.3.2. Žárobeton

Žárobetony jsou definovány jako směs žárovzdorných kameniv a pojiv. Po smíchání s vodou nebo jinou kapalinou se vytváří vazba a směs tvrdne bez zahřívání. Využití hydraulických pojiv není možné v žárovzdorné aplikaci, protože hydratační produkty se při vyšších teplotách rozkládají. Rozlišujeme běžný žárobeton, ztekucený žárobeton a chemicky vázaný žárobeton. Běžný žárobeton obsahuje asi 15–30 % cementu, ale je bez ztekucovadel. Vyznačují se ale

vysokou pórovitostí. Ztekucený žárobeton, jak již z názvu vypovídá, obsahuje aspoň jeden druh ztekucovadla, čímž je možné použít menší množství vody, a tím zvýšit hutnost a mechanické vlastnosti žáromonolitu. Také obsahuje cement a nejméně 2 % jemných částic ($<1 \mu\text{m}$). [9]

3.3. Chemicky vázaná fosfátová keramika

Chemicky vázaná fosfátová keramika (CBPC) má strukturu podobnou keramice, ale vzniká podobně jako cement. Jsou to rychle tuhnoucí a tvrdé materiály. Vznikají reakcí kovových kationtů s fosfátovými aniony. Reakce se dosáhne smícháním donoru kationtu, nejčastěji oxidu, jako je oxid hořečnatý nebo zinečnatý, buď s kyselinou fosforečnou, nebo s kyselým fosfátem (například roztok fosforečnanu amonného). Proces tvorby CBPC je zobrazen v obrázku 2. Motivace pro vývoj těchto cementů byla zpočátku vývoj dobrých zubních cementů, již před více jak stoletím, ale tyto produkty nyní nacházejí uplatnění i v jiných oblastech. Aplikace sahají od biokeramiky po pokročilé konstrukční materiály, cementy na ropné vrty, stabilizaci a zapouzdrění nebezpečného i radioaktivního odpadu.



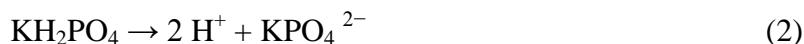
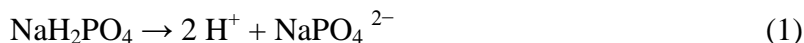
Obrázek 2: Vytvoření chemicky vázané fosfátové keramiky, v troch krocích, kde a) je rozpuštění oxidu v kyselině, b) gelace a vysrážení a c) krystalizace [3]

Velkou výhodou fosfátově vázané keramiky v biomateriálních nebo dentálních aplikacích jsou fosfátové ionty ve své struktuře. Kostí obsahují fosforečnan vápenatý, a proto keramika vázaná fosfátem je obecně biologicky kompatibilní s kostmi. Chemicky vázaná keramika fosforečnanu vápenatého se těžko vyrábí. Zato keramika na bázi hořčíku a zinku vázaná fosfáty byla snadněji syntetizována. Právě tato keramika je používána mezi strukturálními a dentálními cementy. Na rozdíl od portlandského cementu, který má zásaditý charakter, jde o acidobazické cementy, a tedy mají spíše neutrální charakter. Jsou stabilní v širším rozmezí pH a vyrobeny z přírodních minerálů. Suroviny potřebné pro jejich výrobu jsou snadno dostupné. Ze stejného důvodu se zařazují mezi levnější materiály ve srovnání s jinými acidobazickými cementy. Jsou samolepicí, tj. druhá vrstva se těsně spojí s první nastavenou vrstvou. Tyto atributy motivovaly další výzkum materiálů na bázi fosfátů [10]

3.3.1.1. *Zobecnění syntéz CBPC*

CBPC je tvořena základními dvěma složkami, a to: kyselou složkou (kyselý fosfát) a alkalickou složkou (těžce rozpustný oxid). Kyselý fosfát uvolňuje fosfátové aniony ve vodním roztoku, po jeho rozpuštění se snižuje pH roztoku. To zvyšuje rozpustnost těžce rozpustných alkalických oxidů, které se tedy následně rozpouští do roztoků. Reakce alkalického kationtu s fosfátovým anionem vede k tvorbě neutrálního fosfátu. To je základní strukturní prvek uvedené keramiky.

K výrobě CBPC je klíčová chemie vodních roztoků. Kupříkladu rozpustnost dihydrogenfosforečnanů sodných a draselných (NaH_2PO_4 a KH_2PO_4) se liší. Zatímco NaH_2PO_4 je úplně rozpustný, KH_2PO_4 tvoří nasycený roztok již při pouhých 20 % hmotnostních procentech. Uvolňování anionů fosfátu kyseliny v roztoku je dáno následujícími reakcemi (1,2):



Uvolňování vodíkových iontů (H^+) usnadňuje disociaci oxidů. Pokud je například MgO smíchán s výše uvedenými roztoky, malá část z toho se disociuje podle rovnice (3):



Kationty a aniony v roztoku se vzájemně neutralizují za vzniku nových sloučenin podle rovnic (4,5,6):



Voda, která vzniká, a část volné vody z roztoku končí jako vázaná voda. Produkty tvoří krystaly, které mohou růst do nerozpustných pevných látek vytvářejících chemicky vázanou fosfátovou keramiku. Rovnice (7) níže zobrazuje nejvíce běžnou takovou keramiku známou jako *Ceramicrete*:



Použitím tohoto principu rozpuštění těžce rozpustných oxidů kyselinou je možné vyrábět řadu keramických materiálů. V mineralogii byl $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ méně známý minerál. Je však ekvivalentní struvitu $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, který je dobře prozkoumán. Je bezbarvý, má ortorombickou strukturu a nyní je v mineralogické literatuře znám jako K-struvit. Přítomnost K-struvitu dělá z *Ceramicrete* vysoce krystalický materiál ve srovnání s portlandským cementem. Tento příklad naznačuje, že CBPC jsou spíše keramiky než cementy, ačkoli jejich výroba se podobá spíše cementům. Pro výrobu CBPC by měla být oxidová složka mírně rozpustná. Často je rozpustnost oxidů, jako například u CaO , příliš vysoká na to, aby mohl být využit při syntéze CBPC. V takových případech je třeba se uchýlit k použití méně rozpustných sloučenin tohoto prvku, které poskytnou pomalé uvolňování kationtu potřebného k vytvoření keramiky. Například namísto CaO se dá k produkci keramiky použít křemičitan vápenatý (CaSiO_3). Rozpustnost může být naopak příliš nízká, to se dá řešit například zvýšením teploty roztoku. Při výrobě keramiky na bázi fosforečnanu hlinitého je zapotřebí zvyšování teploty roztoku pro vyšší rozpustnost.

Obecně zapsaná acidobazická reakce (8), která vytvoří keramiku, je zobrazena níže:



kde M_{2k} je kov o valenci $2k$, A je alkalický kov nebo dvojmocný kov o valenci m , $P = PO_4$ a H je voda. Když bude $k = 1$, M bude dvojmocný kov, jako je Mg, Ca nebo Zn. Pokud bude $k = 3/2$, bude M trojmocný kov, jako je Al nebo Fe. Pro $m = 1$ je A alkalický kov, jako je Na nebo K, a když bude $m = 2$, A může být Ca, Mg, a tak dále.

3.3.2. Vliv rozpustnosti na formování CBPC

Když jsou práškové oxidy kovů míchány v rozpouštědle, jakým je roztok kyseliny a fosforečnanu. Pomalu se rozpouštějí, přičemž se do roztoku uvolňují kationy. Tyto kationy reagují s fosfátovými aniony v rozpouštědle za tvorby sraženiny soli. Za správných podmínek tyto molekuly vytvářejí uspořádanou strukturu. A právě takto krystalicky uspořádaná pevná látka je CBPC. Tedy formace CBPC je výsledkem následujících tří kroků:

1. Kyselé fosfáty se rozpouští ve vodě, uvolňují fosfátové aniony a vytvářejí roztok kyselého fosfátu s nízkým pH.
2. Oxidy se postupně rozpustí v roztoku s nízkým pH a uvolňují se kationy.
3. Fosfátové aniony reagují s nově uvolněnými kationy a vytvářejí koordinovanou síť, vzniká CBPC.

Rychlost vytváření CBPC je dána rychlostí reakcí těchto tří kroků. Protože jsou fosfáty ve vodě vysoce rozpustné, jejich rychlost rozpouštění bude nekontrolovatelně vysoká. Reakce fosfátu s kationem popsána v třetím kroku je také relativně rychlá. Jedinou reakci, kterou je možné ovlivňovat vznik CBPC, představuje rozpouštění oxidů uvedené v druhém kroku. Oxid, který se rychle rozpustí, bude také reagovat příliš rychle a vytvářet pouze sraženinu, ale nikoli dobře koordinovanou síť fosfátové keramiky. Pokud je rychlost rozpouštění příliš nízká, zůstane v roztoku prášek oxidu většinou nezreagovaný. V takových případech je výsledkem pomalé reakce produkt vytvářený jako tenký povlak na povrchu jednotlivých částic oxidů. Tento povlak působí jako štít a brání dalšímu rozpuštění prášku. To brání vytvoření keramiky. Z výše uvedeného důvodu je zásadní, aby byly zvoleny vhodné oxidy s vhodnou mírou rozpustnosti. Rychlost rozpouštění těchto oxidů je klíčem k vytvoření CBPC a předmětem této kapitoly. [3]

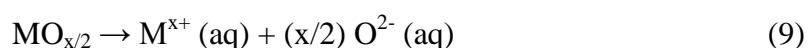
Rozpouštění kyselých fosfátů nebo oxidů je endotermický děj. Výsledkem toho je, že vzniklá suspenze má chladicí účinek. Acidobazická reakce popsána v kroku 3 je však exotermní děj. Protože daná reakce produkuje daleko víc tepla, než které se absorbuje rozpouštěním, teplota směsi se zvyšuje. Celkové množství vzniknutého tepla a rychlost jeho vzniku je taky důležitým faktorem pro vznik CBPC. Tato rychlost bude záviset na množství míchané kaše, okolních podmínkách, ve kterých je míchán a rychlost, s jakou je míchán. Když je CBPC tvořeno ve velkém měřítku, řekněme v 200 litrovém bubnu, jde o docela

běžnou kondenzací, ke které zpočátku dojde na nádobě v důsledku rozpuštění. Následně se začne směs zahřívat. Stejný účinek chlazení a zahřívání se nemusí objevit v malém měřítku laboratorních podmínek. Z těchto důvodů jsou podmínky zpracování důležitým faktorem při formování keramiky. [3]

3.3.2.1. *Rozpuštění oxidů a vznik rozpuštěných kationů*

Rozpustnost oxidu kontroluje rychlost reakce, při jeho míchání v jakémkoli fosfátovém roztoku. Výjimku tvoří oxidy alkalických kovů, které mají příliš vysokou rozpustnost, všechny ostatní oxidy kovů (nebo jejich hydroxidy) vykazují nízkou až velmi nízkou rozpustnost ve vodě. Oxidy s nízkou rozpustností jsou nejlepšími kandidáty na tvorbu CBPC. Pomalým rozpuštěním v kyselém fosfátovém roztoku je umožněné pomalé míchání směsi bez spontánní reakce.

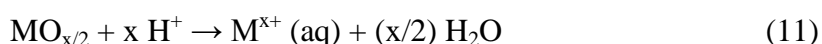
Rozpuštění oxidu probíhá ve dvou krocích. Prvním krokem je disociace, neboli rozklad na kationy a aniony. K tomuto rozkladu dochází z důvodu kolize mezi molekulami oxidu a polárními molekulami vody. Druhým krokem je udržet oddělení takto vzniklých dvou nabitých ionů molekulou vody. Uvažujme například x -valentní oxid kovu. Disociace takového oxidu je vyjádřena pomocí rovnice (9):



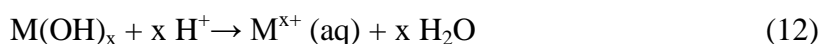
Během rozpuštění jsou náboje těchto iontů stíněny pomocí přeskupení polárních molekul vody, které ionty udržují od sebe a brání jim v rekombinaci. Následně se kyslíkový ion vytvořený disociací oxidu kombinuje s protony kyselého prostředí za vzniku vody (10):



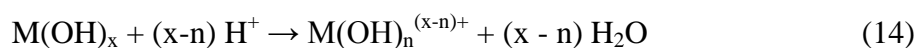
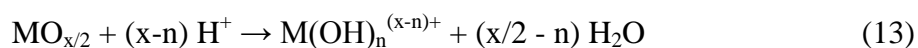
Spojením reakcí (17) a (18), dostáváme reakci (11):



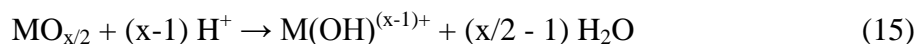
Podobná je také reakce hydroxid kovu (12):



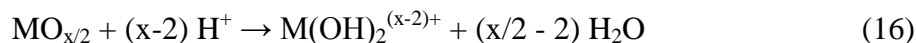
Reakce (11) a (12) představují úplné rozpuštění oxidu a hydroxidu kovu. Tyto reakce se vyskytují ve vysoce kyselém prostředí, kde je dostatečné množství protonů. V praxi však dochází k parciální neutralizaci kyselého roztoku, v důsledku reakce (10) se i zvyšuje pH. Se zvyšujícím se pH dochází pouze k částečné ionizaci oxidů. Výsledkem jsou následující reakce (13) pro oxidy kovu a (14) pro hydroxidy daného kovu:



Reakce (13) a (14) představují rozpuštění oxidu či hydroxidu kovu o valenci x . Pokud je $n = 0$, znovu získáme reakci (11) a (12), což nastává ve vysoce kyselém prostředí. Jak se pH směsi zvětšuje, nastávají reakce se zvyšujícím se koeficientem n . Jako příklad lze uvést reakci (15), kde při lehce zvýšeném pH bude $n = 1$:



Zatímco $n = 2$ získáme při ještě vyšší hodnotě pH,

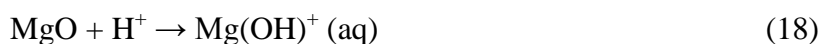


Pro $x > n$ probíhá rozpouštění v kyselém prostředí. Když $x = n$, reakce je v neutrálním roztoku a pro $x < n$ je reakce v alkalickém roztoku. V závislosti na reakci, kterou potřebujeme a pH roztoku, je možné zvolit požadovanou reakci k vývoji CBPC. Nejlépe to ilustrují dva oxidy: jeden dvojmocný oxid hořečnatý, MgO a druhý trojmocný oxid hlinitý Al₂O₃:

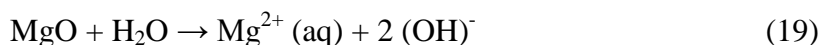
když $x = 2$ a $n = 0$ (17):



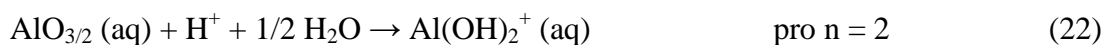
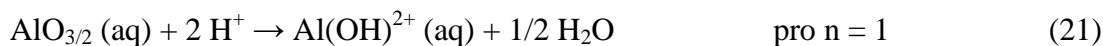
když $x = 2$ a $n = 1$ (18):



když $x = 2$ a $n = 2$ (19):



Reakce (17) je v kyselém prostředí, reakce (18) v méně kyselém prostředí a reakce (19) v neutrálním prostředí. Podobným způsobem lze zapsat i reakce s Al₂O₃ kde $x = 3$.

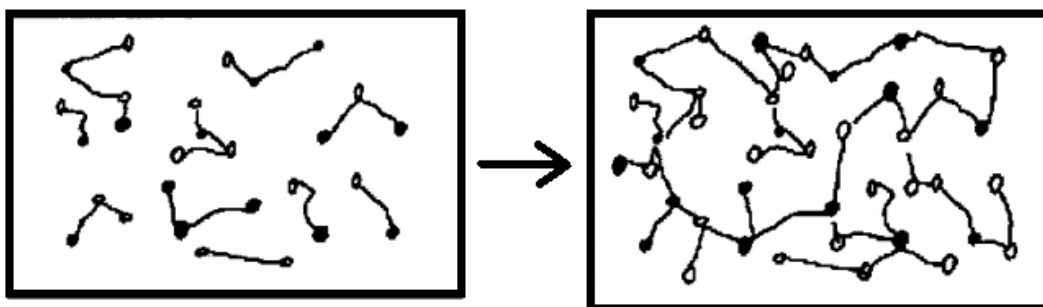


Reakce (20), (21) a (22) se opět vyskytují v kyselém prostředí a reakce (23) v neutrálním prostředí.

3.3.2.2. Kinetika vzniku CBPC

Obecně by se dalo říct, že oxidy dvojmocných kovů se snadněji disociují než trojmocné oxidy a čtyřmocné oxidy. Rozpouštějí se méně snadno než trojmocné oxidy. Najdou se i výjimky. Kationty vytvořené disociací reagují s fosfátovými aniony, které jsou přítomny ve vodném roztoku a tvoří molekuly fosfátové soli. Tyto molekuly solí se navzájem spojují a tvoří síť, konsolidují se do krystalické fosfátové keramiky. Úspěch při tvorbě CBPC spočívá především v úspěšné disociaci těžce rozpustných oxidů v kyselých roztocích a vysrážení soli v krystalické formě. Kinetika přeměny na CBPC je velmi podobná běžnému sol-gelovému procesu. Kroky ke vzniku CBPC jsou následovné:

1. Disociace oxidů na jednotlivé iony, kdy se uvolňují kationty a aniony. Kationty reagují s molekulami vody a hydrolyzou se tvoří takzvané pozitivně nabitě *aquosoli*.
2. Acidobazická reakce a vznik gelu kondenzací. Sol reagující s vodnými fosfátovými aniony za vzniku hydrofosfátové soli, zatímco dva protony a anion kyslíku reagují za vzniku vody. V roztoku se vytvoří více aquosolů, které se navzájem spojují až k formaci gelu (viz obrázek 3)

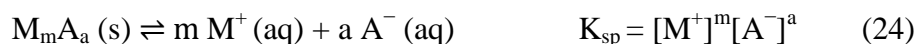


Obrázek 3: formace gelu

3. Nasycení a krystalizace gelu na keramiku. Tento proces zavádí do gelu stále více reakčních produktů, čímž se reakční směs zahušťuje. V tomto okamžiku je už obtížné míchat směs. Gel nyní krystalizuje kolem každého nezreagovaného zrna oxidu kovu do dobře propojené krystalové mřížky rostoucí v monolitickou keramiku.

3.3.3. Závislost rozpustnosti na pH

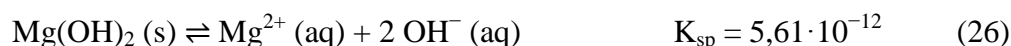
Rozpustnost mnoha sloučenin silně závisí na pH roztoku. Například anion v mnoha málo rozpustných solích je konjugovaná báze slabé kyseliny, která se může v roztoku protonovat. Kromě toho je rozpustnost jednoduchých binárních sloučenin, jakými jsou oxidy a sulfidy, obě často silné báze, závislá na pH. Když se sůl rozpustí ve vodě, nastane následující reakce (24):



Anion může reagovat s vodou (25):



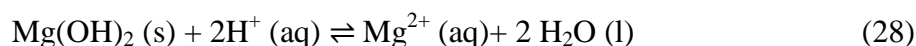
Pokud se k roztoku přidá silná kyselina, přidáme tak do systému volné protony H^+ , které úplně reagují s A^- za vzniku HA. Tato reakce snižuje $[A^-]$, což snižuje velikost iontového produktu ($Q = [M^+][A^-]$). Podle Le Châtelierova principu se rozpustí více MA až do bodu, kdy bude platit $Q = K_{sp}$. Kyselé pH tedy dramaticky zvyšuje rozpustnost prakticky všech řídky rozpustných solí, jejichž anion je konjugovaná báze slabé kyseliny. Naproti tomu pH nemá malý nebo žádný účinek na rozpustnost solí, jejichž anion je konjugovaná báze silnější slabé kyseliny nebo silné kyseliny (např. chloridy, bromidy, jodidy a sírany). Například, hydroxidová sůl $Mg(OH)_2$ (viz rovnici 26) je relativně nerozpustná ve vodě: [11]



Když se přidá kyselina k nasycenému roztoku, který obsahuje přebytek pevného $Mg(OH)_2$, nastane následující reakce (27), která odstraní OH^- z roztoku:



Celková rovnice pro reakci $Mg(OH)_2$ s kyselinou je tedy (28):



Čím se k suspenzi $Mg(OH)_2$ přidá více kyseliny, tím se bude rovnováha znázorněná v rovnici (28) posouvat více doprava, takže se rozpouští více $Mg(OH)_2$.

Oxid yttritý reaguje s vodou za zvýšené teploty (cca 350 °C) vzniku hydroxidu yttritého (viz. rovnici 29):



Jedna z klasifikací oxidů a hydroxidů je na základě jejich rozpustnosti v kyselém či zásaditém roztoku. Zásadité oxidy a hydroxidy buď reagují s vodou za vzniku bazického roztoku, nebo se snadno rozpustí v kyselině. Kyselé oxidy nebo hydroxidy buď reagují s vodou za vzniku kyselého roztoku, nebo jsou rozpustné v bázi. Oxidy kovových prvků jsou obecně bazické oxidy a oxidy nekovových prvků kyselé oxidy. Oxidy kovů ve vysokých oxidačních stavech mají také tendenci být kyselými oxidy z důvodu, že obsahují kovalentní vazby na kyslík. Příkladem kyselého oxidu kovu je například MoO_3 , který je nerozpustný ve vodě i kyselině, ale rozpouští se v silné bázi za vzniku roztoků molybdenového ionu (MoO_4^{2-}). Mnoho oxidů je ale rozpustných i v kyselém a bazickém prostředí; v důsledku toho se nazývají amfoterní oxidy. Amfoterní oxidy se rozpustí buď v kyselině za vzniku vody, nebo se rozpustí v bázi za vzniku rozpustného komplexu. Jednotlivé zásadité, amfoterní a kyselé oxidy jsou zobrazeny na obrázku 4. [11]

	1	2	13	14	15	16	17
2	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₃ N ₂ O ₅	O	OF ₂
3	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₃ P ₂ O ₅	SO ₂ SO ₃	Cl ₂ O ₇
4	K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₃ As ₂ O ₅	SeO ₂ SeO ₃	Br ₂ O
5	Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₅
6	Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅	Po	At

■ zásadité oxidy
■ amfotérní oxidy
■ kyselé oxidy

Obrázek 4: Klasifikace oxidů na základě jejich rozpustnosti v závislosti na pH [17]

3.4. Základní suroviny pro přípravu žárovzdorné CBPC

3.4.1. Fosfor, kyselina fosforečná a fosfáty

Fosfor je prvek s protonovým číslem 15 a s elektronovou konfigurací [Ne] 3s²3p³, oxidační stavy jsou nejčastěji +5, +3 a -3. Název „fosfor“ je odvozen od řeckého *phosphoros*, což znamená nositel světla. Fosfor byl poprvé izolován v roce 1669 německým lékařem a alchymistou Hennigem Brandem vařením, filtrováním a jiným zpracováním moči. Nyní je fosfor primárně získáván z fosfátových minerálů (například apatit Ca₃(PO₄)₂). Fosfor má tři hlavní alotropy: bílý, červený a černý. Bílý fosfor je jedovatý a při styku se vzduchem se může spontánně vznítit. Z tohoto důvodu musí být bílý fosfor uchovávan pod vodou a obvykle se používá k výrobě sloučenin fosforu. Červený fosfor je tvořen zahříváním bílého fosforu na teplotu 250 °C nebo vystavením bílého fosforu slunečnímu záření. Červený fosfor není jedovatý a není tak nebezpečný jako bílý fosfor, ačkoli teplo vzniklé třením stačí k jeho změně zpět na bílý fosfor. Červený fosfor se používá v bezpečnostních zápalkách, ohňostrojích, kouřových bombách a pesticidech. Černý fosfor je také tvořen zahříváním bílého fosforu, ale je vyžadován rtuťový katalyzátor a zárodečný krystal černého fosforu. Černý fosfor je nejméně reaktivní formou fosforu a nemá významná komerční využití. [12,13]

Kyselina fosforečná (přesněji trihydrogenfosforečná), nazývaná také kyselina orthofosforečná (H₃PO₄) je minerální anorganická kyselina. Kyselina orthofosforečná se vyskytuje v čistém stavu v podobě bezbarvých krystalků s teplotou tání 42,35 °C. Nejběžnější formou kyseliny fosforečné je 85% vodní roztok – netěkavá, nedráždivá, viskózní a korozivní kapalina. V koncentrovaných roztocích vytváří silné vodíkové můstky s kyslíkovými atomy

dalších molekul kyseliny a roztoky jsou proto silně sirupovitého charakteru. Je to středně silná, za normální teploty málo reaktivní kyselina. Za zvýšené teploty pak silně reaguje s kovy i oxidy.

3.4.1.1. *Výroba kyseliny fosforečné*

Kyselina fosforečná se může vyrábět nejčastěji dvěma metodami, a to extrakční a termickou metodou. Výchozí suroviny pro výrobu jsou fosfáty, jako apatity a fosfority. Extrakční postup je používán nejčastěji. Termickou metodou se získává kyselina, která se využívá na výroby chemikálií vyžadujících mnohem vyšší čistotu. Extrakční metodou se kyselina fosforečná vyrábí reakcí kyseliny sírové (H_2SO_4) s přirozeně se vyskytující fosfátovou horninou. Fosfátová hornina se vysuší, rozdrtí a potom se kontinuálně přivádí do reaktoru společně s kyselinou sírovou. Reakce kombinuje vápník z fosfátové horniny se síranovým anionem z kyseliny sírové za vzniku síranu vápenatého (sádrovec, CaSO_4), který se oddělí z reakčního roztoku filtrací. Některá zařízení obvykle používají dihydrátový proces s výsledným produktem sádrovcem ve formě síranu vápenatého se dvěma molekulami vody (dihydrát síranu vápenatého, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Zjednodušená reakce pro proces dihydrátu je následující (30): [14]



V termické metodě jsou výchozí suroviny pro výrobu kyseliny elementární fosfor, vzduch a voda. Tento proces zahrnuje kroky: spalování a hydratace. V prvním kroku se tekutý elementární fosfor spálí v okolním vzduchu ve spalovací komoře při teplotách 1650–2760 °C za vzniku oxidu fosforečného (31):



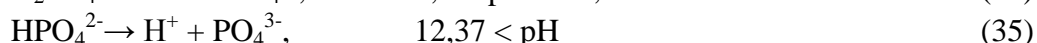
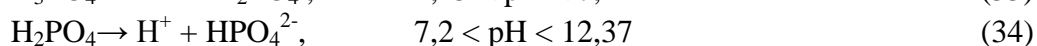
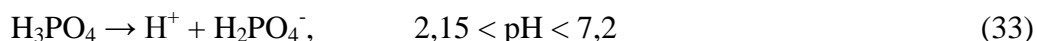
Oxid fosforečný se potom hydratuje zředěnou kyselinou fosforečnou (H_3PO_4) (32):



Koncentrace kyseliny fosforečné produkované termickou metodou se obvykle pohybuje v rozmezí 75 % až 85 % (obj./obj.). [14]

3.4.1.2. *Disociace kyseliny fosforečné*

Kyselina fosforečná po smíchání s vodou ztrácí vodík za vytvoření protonů (H^+) a anionů (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} a PO_4^{3-}). Počet protonů uvolněných během rozpouštění závisí na pH prostředí, ve kterém tato disociace probíhá. Tyto disociační reakce jsou reprezentovány následujícími rovnicemi (33, 34, 35):



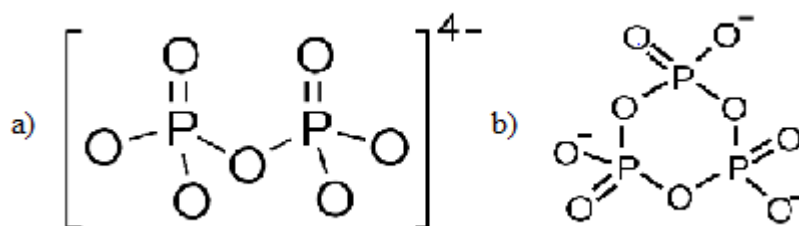
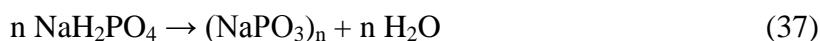
V každém rozmezí pH daná disociace dominuje. Při pH nižším než 2,15 kyselina fosforečná nedisociuje a zůstává ve formě H_3PO_4 . Právě proto je tato oblast nevhodná pro tvorbu CBPC keramiky.

3.4.1.3. Ortofosfáty

Skupina ortofosfátů PO_4^{3-} (často zkrácená na jenom *fosfát*) je nejčastější oxoanion fosforu. Všechny čtyři atomy kyslíku jsou obvykle koordinovány s kationty v pevných ortofosforečnanech, což vede k silně vázaným strukturám. Ostatní kyselé ortofosfátové aniony, hydrogenfosfáty (HPO_4^{2-}) a dihydrogenfosfáty ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$) se také nacházejí v mnoha materiálech. Téměř každý kovový prvek tvoří s ortofosfáty sloučeniny. Řada oxidačních stavů je stabilizována pro přechodné kovy, například fosfáty vanadu mohou mít oxidační stav od V^{II} po V^{V} : $\text{NaV}^{\text{II}}\text{V}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{V}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ a $\text{V}^{\text{V}}\text{OPO}_4$. Dále existují i smíšené ortofosfáty s jinými aniony, např. $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{F}$, $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$, $\text{LiMn}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ a $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$. V neposlední řadě existují i pevné roztoky, ve kterých je ortofosfátová skupina částečně substituována orthoarseničnanovými, vanadičnanovými a křemičitými aniony. [15]

3.4.1.4. Kondenzované fosfáty

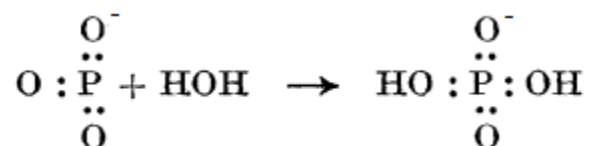
Orthofosfáty jsou monomery. Kondenzací vznikají sloučeniny, jakými jsou pyrofosfáty nebo metafosfáty (obrázek 5). Vznikají spájením tetraedru PO_4^{3-} přes atom kyslíku, takže výslední řetězec je tvořen atomy kyslíku a fosforu, ať už v řetězcích nebo kruzích. Vznikají tepelným zpracováním ortofosfátů, kupříkladu kondenzace sodných solí:



Obrázek 5: Struktura a) pyrofosfátů, b) metafosfátů [10]

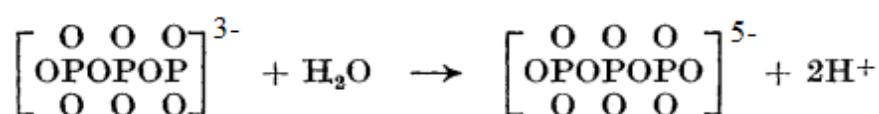
Přičemž právě druhá reakce (37) může vést až k dlouhým řetězcům, kde n je teoreticky až nekonečno. [3,10]

Pokud by existoval monomerní metafosforečnan sodný, atom fosforu by měl náboj +2 a pouze šest elektronů ve své valenční vrstvě. Taková struktura by přispěla výrazně k mesomerní struktuře. Při rozpouštění by bylo upřednostňováno přidání H^+ a OH^- (viz. obrázek 6). [10]



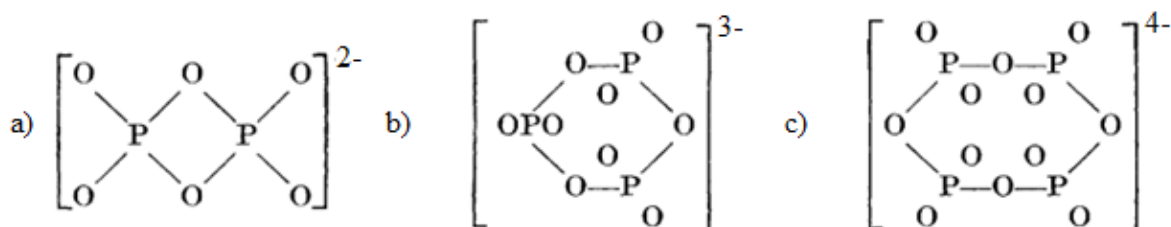
Obrázek 6: Monomerní metafosfát [10]

Monomerní metafosfát by se rychle hydratoval na kyselý ortofosforečnan, bez vzniku pyrofosfátu. Je nepravděpodobné, že by struktura otevřeného polymetafosfátového řetězce končila 3-vazným atomem fosforu a existovala ve vodném roztoku; pokud struktura zobrazena v obrázku 7 existuje v pevném stavu, při rozpuštění by přešla z metafosfátu $(\text{PO}_3)_n$ do složení polyfosfátu $(\text{PO}_3)_n(\text{PO}_4)$: [10]



Obrázek 7: Rozpuštění metafosfátu za vzniku polyfosfátu [10]

Cyklické struktury metafosfátů s jednoduchými kruhy (viz. obrázek 8) se střídáním atomů fosforu a kyslíku jsou skutečnými metafosfáty ve smyslu, že jsou složeny přesně ze $(\text{PO}_3)_n$. Trimetafosfáty (a) a tetrametafosfáty (b) jsou známé sloučeniny: [10]



Obrázek 8: Cyklické metafosfáty [10]

3.5. Sloučeniny vhodné k formaci CBPC

3.5.1. Oxidy alkalických kovů

Oxidy alkalických kovů jsou snadno rozpustné, kationty se uvolňují příliš rychle; proto nejsou vhodné k vytváření CBPC. Jediný způsob, jak mohou být použity, je formou kyselého fosfátu, kupříkladu NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 nebo CsH_2PO_4 . NaH_2PO_4 není běžně používán v CBPC pro snadnou vyluhovatelnost sodných iontů. Nejběžnější kyselý fosfát KH_2PO_4 je pravděpodobně jediným kyselým fosfátem používaným v současné době ve většině aplikací. Kyselý fosfát cesia je příliš drahý na běžnou aplikaci. Cesium (Cs) má však radioaktivní izotop Cesium-137 (^{137}Cs), který se tvoří při jaderných reakcích v jaderných reaktorech. To má za důsledek, že CsH_2PO_4 poskytuje cestu k imobilizaci tohoto šetrného produktu, a proto je velmi velký zájem o aplikace tohoto CBPC v jaderném průmyslu. [16]

3.5.2. Oxidy dvojmocných kovů

Jsou to nejlepší kandidáti pro tvorbu CBPC, protože mají povahu se pomalu rozpouštět, jsou tedy používány jako alkalické složky v acidobazické reakci. CaO má velmi exotermní reakci s kyselým fosfátem, a proto je velmi obtížné využít tenhle oxid k výrobě keramiky. Jeden způsob, jak tento problém vyřešit, je použití minerálů vápníku (Ca), které uvolňují vápenaté ionty do roztoků velmi pomalu (řídce rozpustné minerály). Takové sloučeniny vápníku byly použity v zubních cementech. CBPC se podařilo vyrobit pomocí wollastonitu (CaSiO_3), což je levný minerál.

Podobný je i případ ZnO. S kyselým fosfátem má také příliš exotermní reakci, proto není dobrým kandidátem na výrobu rozsáhlých CBPC. Problém tvoří i vysoké ceny ZnO. Nicméně, potenciální využití je pro komerční zubní cementy.

MgO je nejběžnějším oxidem používaným k výrobě CBPC. Jeho rozpustnost je vysoká a při acidobazické reakci se uvolňuje velké množství tepla. Tomu se dá ale zabránit kalcinováním v teplotním rozmezí 1500–2000 °C, kde získáme tzv. dead-burned MgO, který je málo reaktivní, což je u CBPC žádané. [16]

3.5.3. Oxidy kovů vyšší valence

Kovy, které mají valenci vyšší než tři, mají malý význam při formování CBPC kvůli jejich extrémně nízké rozpustnosti. Výjimkou je ZrO_2 rozpustný v kyselé oblasti a tvoří ZrOOH , který pak reaguje s fosfátem za tvorby keramiky. [16]

3.5.4. Oxidy radioaktivních prvků

Prvky jako uran (U), thorium (Th) a plutonium (Pu) jsou složkami radioaktivního odpadu, který je výsledkem vývoje jaderných zbraní a také hlavní části vyhořelého jaderného paliva uloženého ve vodních bazénech v blízkosti jaderných reaktorů. Významná část radioaktivního odpadu je generována v jaderných elektrárnách kontaminací zařízení, rukavic a dalšího bezpečnostního oblečení. Tyto prvky musí být imobilizovány, aby nemohli vstoupit do ekosystému prostřednictvím podzemní vody nebo vzduchu. V plně oxidovaném stavu jsou nerozpustné ve vodě, a proto netvoří fosfáty. Nicméně, ze stejného důvodu jsou izolované z okolního prostředí, pokud jsou mikroenkapsulované v matici CBPC. [16]

3.5.5. Sloučeniny trojmocného kovu

Oxidy trojmocných kovů, jakými jsou Fe_2O_3 , La_2O_3 (a další trojmocné lanthanoidy), Al_2O_3 a Bi_2O_3 , mají rozpustnost nižší než oxidy dvojmocných kovů. Oxidy lanthanu (La), ceru (Ce) v trojmocném stavu a bismutu (Bi) mohou být použity v reakci s roztokem kyseliny fosforečné za vzniku CBPC. Fe_2O_3 a Al_2O_3 mají příliš špatnou rozpustnost při pokojové teplotě, proto nebylo možné vyrobit CBPC. K výrobě CBPC je možné zlepšit rozpustnost pomocí redukční metody přidáním malého množství elementárního železa do směsi Fe_2O_3 a kyseliny fosforečné za vzniku CBPC fosforečnanu železitého. Rovněž acidobazickou reakcí Al_2O_3 s roztokem kyseliny fosforečné při asi 150 °C bylo vyrobeno CBPC fosforečnanu hlinitého. Tyto metody jsou levné a reakce probíhají při nižších teplotách ve srovnání se slinutou

keramikou. Fe_3O_4 (magnetit) je pro tento účel zajímavý oxid. Přítomnost FeO umožňuje vytváření matrice CBPC. [16, 17]

3.5.5.1. Hliník

Hliník (Al) je chemický prvek, lehký stříbřitě bílý kov. Hliník je nejhodnější kovovým prvkem v zemské kůře a druhým nejčastěji používaným kovem. Kvůli jeho chemické aktivitě se hliník nikdy nevyskytuje v kovové formě v přírodě, ale jeho sloučeniny jsou přítomny ve větším či menším rozsahu téměř ve všech horninách, vegetaci a zvířatech.

Hlavní hliníkovou rudou je bauxit, směs hydratovaných oxidů hliníku. Krystalický oxid hlinitý vyskytující se v několika vyvřelých horninách se těží jako přírodní brusivo nebo ve svých jemnějších variantách jako rubíny a safíry. Hliník se přidává v malých množstvích do určitých kovů, aby se zlepšily jejich vlastnosti pro specifické použití, jako v hliníkových bronzích a většině slitin na bázi hořčíku. V případě slitin na bázi hliníku se do hliníku přidává mírné množství jiných kovů a křemíku. Kov a jeho slitiny se hojně používají pro konstrukci letadel, stavební materiály, spotřební zboží dlouhodobé spotřeby, elektrické vodiče a chemická a potravinářská zařízení. Ačkoli je chemicky aktivní, hliník je přesto vysoce odolný vůči korozi, protože na vzduchu se na jeho povrchu vytváří tvrdý, houževnatý oxidový film. Hliník je vynikajícím vodičem tepla a elektřiny. Jeho tepelná vodivost je asi poloviční než měděná, jeho elektrická vodivost asi dvou třetinová. [18]

3.5.5.2. Oxid hlinitý

Oxid hlinitý (Al_2O_3) je bílá nebo téměř bezbarvá krystalická látka vyskytující se v přírodě jako korund a jeho drahokamové formy – safír a rubín. Teplota tání je až $2072\text{ }^\circ\text{C}$ a jde tedy o látku nerozpustnou ve vodě. Existuje mnoho krystalických struktur oxidu hlinitého, stabilní jsou ale jenom dva, a to romboický $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a kubický $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. V průmyslu se vyrábí Bayerovým procesem z bauxitu, který je pomlet a rozpuštěn v hydroxidu sodném za vzniku hlinitanu sodného. Roztok se následně zředí, a přidá se zárodeční krystal hydroxidu hlinitého na vykrystalizování hydroxidu hlinitého, který se následně termicky rozkládá za vzniku oxidu hlinitého. Většina oxidu hlinitého se dále zpracovává na tvorbu kovového hliníku. Dále se používá jako plnivo v plastických hmotách, v zubních cementech, porcelánu, jako abrazivum do barev. [19]

3.5.5.3. Yttrium

Jde o stříbřitě bílý, středně měkký, tažný kov. Na vzduchu je celkem stabilní; rychlá oxidace začíná až nad teplotou přibližně $450\text{ }^\circ\text{C}$ za vzniku oxidu yttritového (Y_2O_3). Kov snadno reaguje se zředěnými kyselinami – s výjimkou kyseliny fluorovodíkové (HF), ve které vzniká nerozpustná ochranná vrstva fluoridu yttritového (YF_3) tvořící se na povrchu kovu a bránící další reakci. Kov je paramagnetický s teplotně nezávislou magnetickou susceptibilitou v teplotním rozmezí -263 až $27\text{ }^\circ\text{C}$. Při tlacích přesahujících 110 kilobarů a teplotou menší než 1,3 K se yttrium stává supravodivým.

Použití yttria je různé, jako například: yttrito-hlinitý granát (YAG) dopovaný jinými vzácnými zeminami v laserech; yttrito-železitý granát (YIG) v mikrovlnných filtrech,

radarech, komunikaci a syntetických drahokamech a kubický oxid zirkoničitý stabilizovaný oxidem yttria v kyslíkových senzorech, strukturální keramice, povlacích tepelné bariéry a syntetických diamantech. Hlavní použití yttria je ve vysokoteplotní supravodivé keramice, jakou je $YBa_2Cu_3O_7$, která má kritickou teplotu 93 K. Kov slouží jako legovací přísada do železných a neželezných slitin pro zlepšení odolnosti proti korozi a oxidaci. Sloučeniny yttria se používají v optických sklech a jako katalyzátory. Yttrium se chová chemicky jako typický prvek vzácných zemin, který má oxidační stav +3. Jeho iontový poloměr je blízko poloměrů dysprosia a holmia, což ztěžuje oddělení těchto prvků. Kromě bílého seskvioxidu yttrium tvoří řadu téměř bílých solí včetně dusičnanu, trichloridu a uhličitanu. [20]

3.5.5.4. Oxid yttritý

Oxid yttritý (Y_2O_3) je bílá krystalická látka stabilní na vzduchu. V přírodě se vyskytuje jako různé minerály (samarskit, ytroberafit) Z pohledu průmyslu jde o nejdůležitější sloučeninu yttria sloužící k výrobě yttritých granátů, v žárovzdorné keramice, jako komponent ve speciálních sklech, na zlepšení slinování v keramice, jako luminofor v televizi (červená barva), na výrobu supravodivé keramiky. [21]

3.5.5.5. Dusičnan yttritý

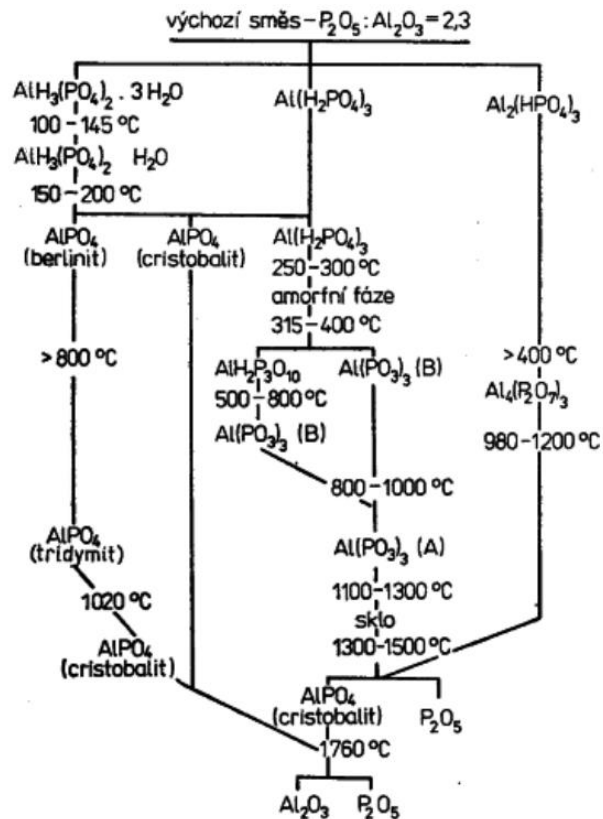
Dusičnan yttritý ($Y(NO_3)_3$) se zařazuje k solím kovového yttria a kyseliny dusičné. Je to bezbarvá krystalická látka rozpustná ve vodě, která se na vzduchu rozkládá. Vytváří krystalické hydráty. Jako hexahydrát představuje dusičnan yttritý bělavou pevnou látku bez zápachu rozpustnou ve vodě. Při teplotě asi 100 °C ztrácí krystalizační vodu. Dalším zahříváním vzniká $YONO_3$. Monohydrát má triklinickou krystalovou strukturu. Dusičnan yttritý se používá k výrobě dalších chemických sloučenin, v optice, keramice, skle a elektronice; také v supravodivých materiálech. Je to účinný katalyzátor pro syntézu některých molekul. [22]

3.5.5.6. Chlorid yttritý

Chlorid yttritý (YCl_3) se vyskytuje jako anorganická sloučenina. Existuje ve dvou formách, a to jako hexahydrát ($YCl_3 \cdot 6H_2O$) a také jako anhydrit. Obě formy jsou bezbarvé, vysoce rozpustné a hygroskopické. Chlorid yttritý má monoklinickou strukturu podobnou struktuře $AlCl_3$. Vzniká reakcí chloridu amonného s oxidem yttritým prostřednictvím komplexu, který se termicky rozkládá zpětně na chlorid amonný a chlorid yttritý. [8]

3.6. CBPC na bázi hliníku

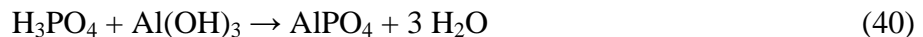
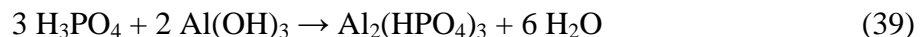
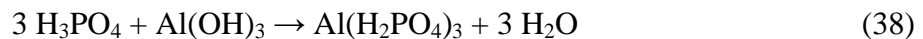
Nejpodrobněji jsou prozkoumána pojiva na bázi Al_2O_3 , který reaguje s H_3PO_4 při teplotě kolem 200 °C za současného zpevnění. Ve směsi Al_2O_3 a H_3PO_4 se vytvoří okolo každé částičky Al_2O_3 vrstvička fosforečnanu, který působí jako pojivo. Takto vzniklá směs zůstává dlouho plastická až do zahřátí, kdy tuhne. Jako produkt – účinná složka pojiva, byl prokázán $Al(H_2PO_4)_3$ vznikající tepelným rozkladem hlavní fáze $AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (viz. obrázek 9). Syntéza yttritého ekvivalentu této sloučeniny, která by měla pojivové vlastnosti, by eventuelně mohla vést k syntéze kvalitní CBPC. [23]



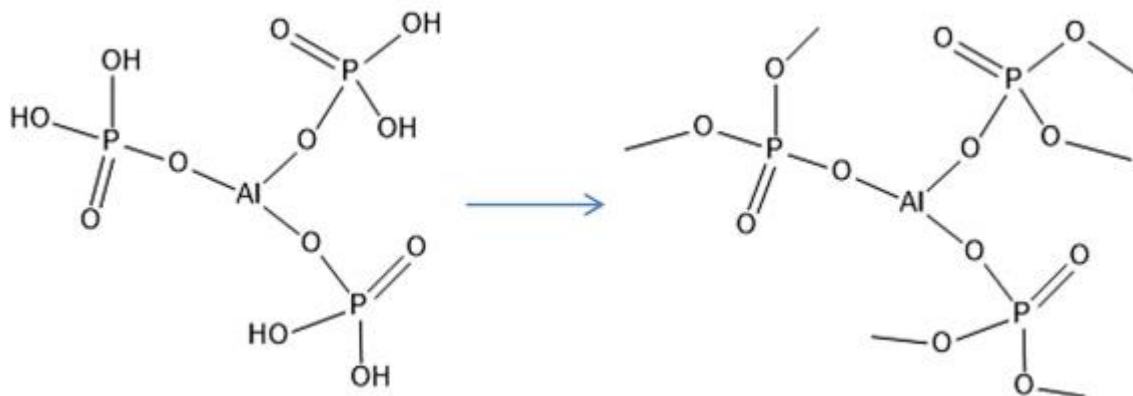
Obrázek 9: Sled fázových přeměn ve směsi H_3PO_4 a Al_2O_3 [23]

3.6.1. Syntéza $Al(H_2PO_4)_3$

Výchozí látky této syntézy jsou kyselina fosforečná a hydroxid hlinitý. Reakce H_3PO_4 s $Al(OH)_3$ může probíhat ve třech molárních poměrech, které jsou zobrazeny v rovnicích (38–40):



Fosfát může být polykondenzován při vyšší teplotě do makromolekul vytvářejících složité trojrozměrné síťové struktury s dobrými pojivovými vlastnostmi. Proces je znázorněn na obrázku 10 (jako příklad je uveden $Al(H_2PO_4)_3$). Bylo zjištěno, že viskozita pojiva na bázi fosforečnanu hlinitého se zvyšuje se snížením molárního poměru P/Al. [24]



Obrázek 10: Polykondenzace $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ [24]

Roztoky kyseliny fosforečné o 60, 70 a 80 % hmotnostních procentech byli zahřívány na 70 °C. K roztoku kyseliny fosforečné byl pomalu přidán $\text{Al}(\text{OH})_3$ podle určitého molárního poměru P/Al. Reakce probíhala při teplotě 150 °C. Po ponechání reakce 30 minut reagovat se reakce zastavila a směs byla ponechána zchladnout. [24]

3.7. CBPC na bázi yttria

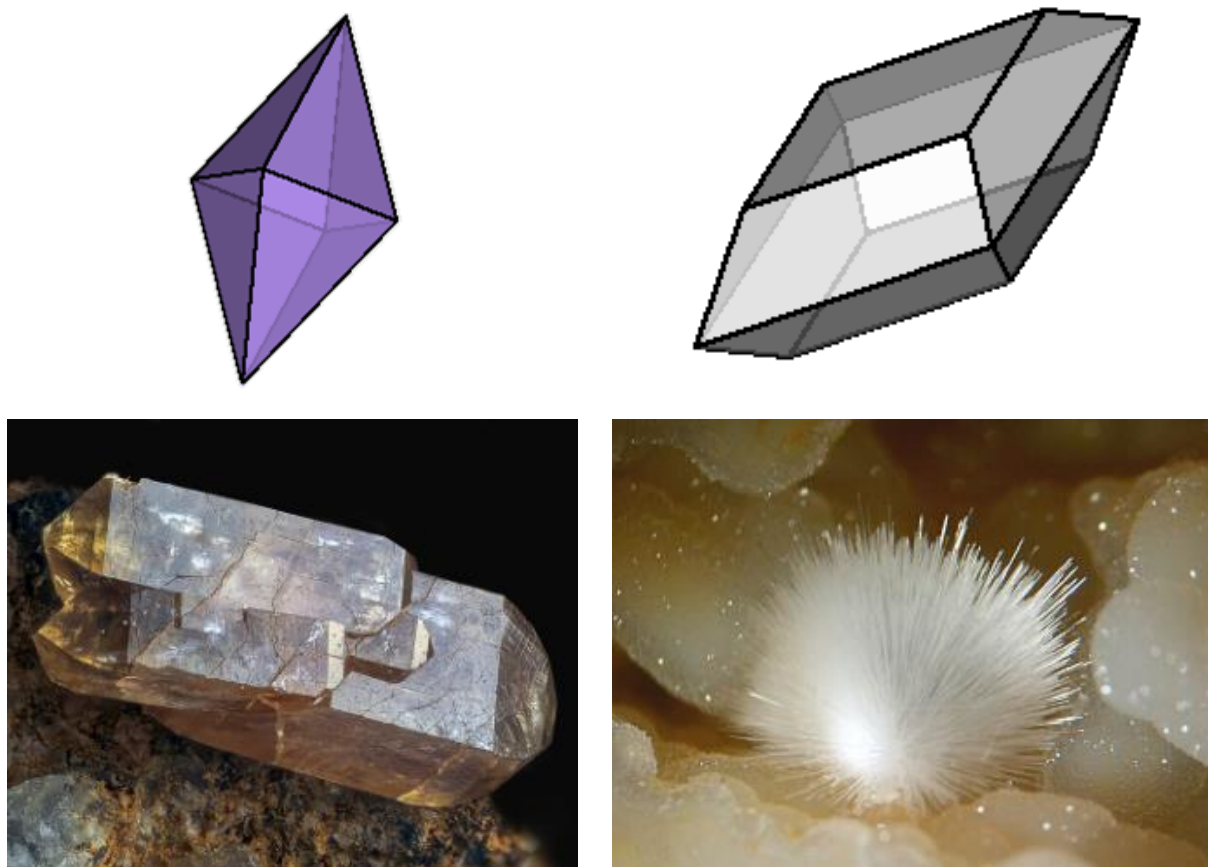
3.7.1. Keramika oxidu yttritého

Oxid yttritý je vysoce žáruvzdorný materiál s bodem tání v rozmezí asi 2400–2680 °C. Keramika je vysoce slinutá s vysokou hustotou a má vynikající pevnost, dobré dielektrické vlastnosti a relativně nízký koeficient tepelné roztažnosti. Má lepší mechanické vlastnosti při vyšších teplotách jako keramika na bázi Al_2O_3 a MgO , také má menší koeficient teplotní roztažnosti. Slinováním ve vakuu lze dosáhnout relativní hustotu až 96,5 %, přičemž slinování začíná od teplot 900-950 °C, maximální rychlost slinování v teplotním rozmezí 1600-1900 °C. [25]

3.7.2. Ortofosforečnan yttritý

Xenotim-(Y) (YPO_4) je tetragonální minerál (viz obr. 11). Stejně jako u monazitu a zirkonu se může přirozeně vyskytovat významná koncentrace prvků vzácných zemin, jakož i thoria a uranu, což z něj činí důležitý zdroj pro tyto vzácné prvky. Dále také obsahuje ve své krystalické mřížce substituce prvky vzácných zemí (La, Ce, Nd). [26]

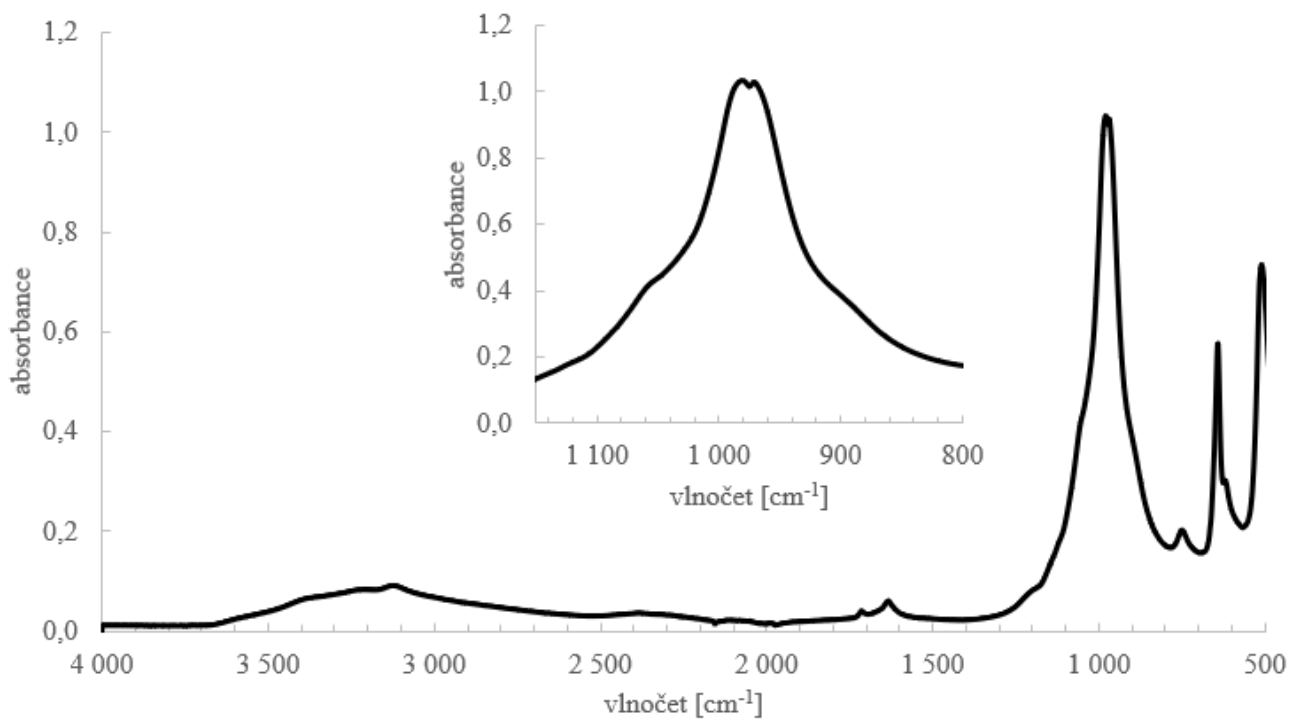
Vzorec $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je shodný s přírodním minerálem Churchit-(Y) (viz obr. 11), který byl prvně popsán A. H. Churchem v roce 1865. Nicméně ve své krystalické mřížce je substituován celou škálou prvků vzácných zemí, tedy v přírodě se nachází jenom jako tuhý roztok. [27]



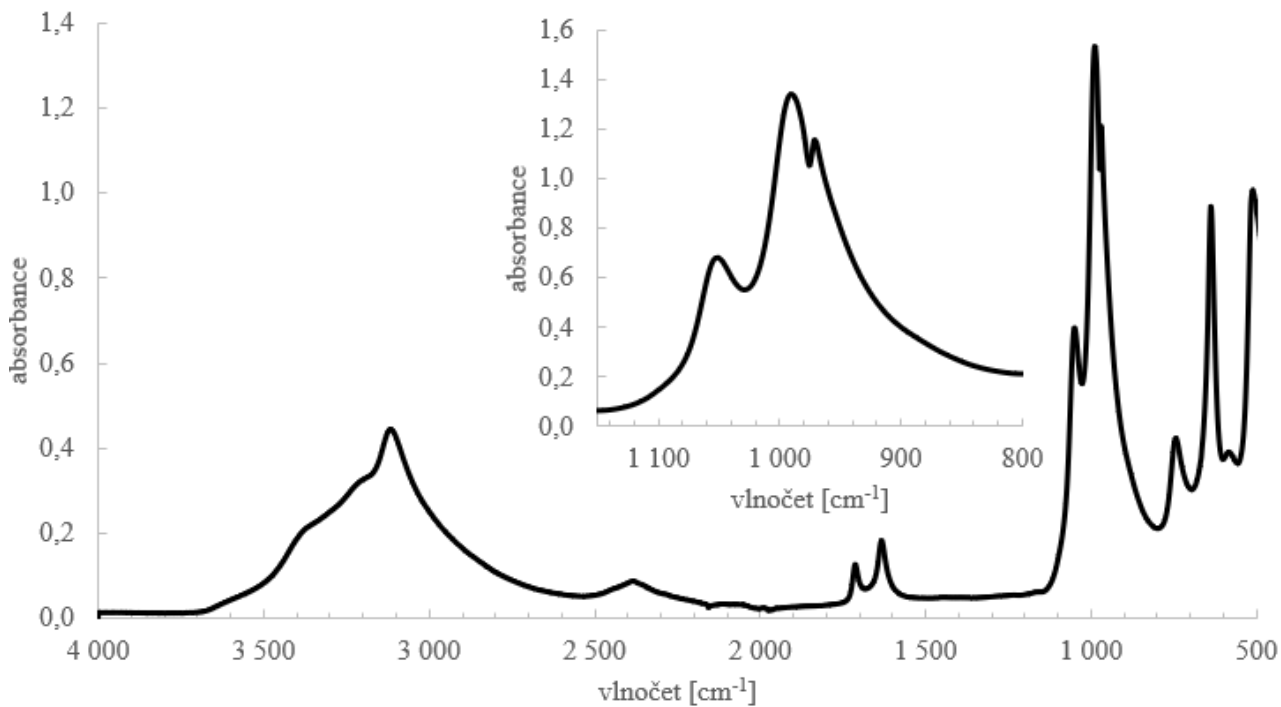
Obrázek 11: Tetragonální struktura xenotimu-(Y) (nahore vlevo), obrázek minerálu Xenotime-(Y) (vlevo dole), monoklinická struktura Churchitu-(Y) (nahore vpravo) a obrázek minerálu Churchite-(Y) (vpravo dole) [28, 29]

Pro studium xenotimu a churchitu je důležitou metodou měření infračervená spektroskopie. Spektru churchitu (viz. obrázek 12) dominuje antisymetrická valenční vibrace ν_1 984 cm^{-1} a nižší intenzita pro antisymetrickou valenční vibraci ν_3 1057 cm^{-1} ionu $(\text{PO}_4)^{3-}$. Antisymetrická deformační vibrace ionu $(\text{PO}_4)^{3-}$ může být pozorována při 497 cm^{-1} (ν_2) a 565 cm^{-1} (ν_4). Dále lze pozorovat pásy při vlnočetě 2984 , 3113 , 3237 a 3359 cm^{-1} . Tyto pásy jsou přisuzovány vodě. Deformační nůžkové vibrace vody lze pozorovat při vlnočetě 1634 cm^{-1} . [30]

Spektra obou minerálů (obrázek 12 a 13) byla získána změřením dostupných standardů na Fakultě chemické, Vysokém učení technickém.



Obrázek 13: FT-IR spektrum xenotimu, změřený standart dostupný na FCH, VUT



Obrázek 12: FT-IR spektrum churchitu, změřený standart dostupný na FCH, VUT

3.7.3. Syntéza ortofosforečnanu yttritého (YPO₄)

3.7.3.1. *Syntéza hydrátu tenkou vrstvou*

YPO₄ · 2H₂O může být syntetizován technikou tenké vrstvy. Jako reaktanty se používají Y(NO₃)₃ · 6H₂O a H₃PO₄. Ty jsou umístěny do široké Petriho misky, kde jsou ponechány k reakci za zvýšené teploty. Směs je ponechána reagovat tak, aby výška reakční směsi nepřesáhla 5 mm z důvodu zlepšení dehydratace roztoku. Následně byla reakční směs ochlazená na laboratorní teplotu. Takto lze získat bezbarvý produkt YPO₄ · 2H₂O. [27]

3.7.3.2. *Syntéza sol-gel metodou z chloridu yttritého*

Fosforečnan yttritý (YPO₄) je možné vytvořit reakcí kyseliny fosforečné (H₃PO₄) s chloridem yttritým (YCl₃) a na úpravu pH je možné použít vodní roztok amoniaku (NH₄OH). Vodní roztok chloridu yttritého je smíchán s vodným roztokem kyseliny fosforečné v poměru 1:5. Poté je přidáván roztok amoniaku, dokud se nedosáhne pH 3. Směs je po celou dobu nepřetržitě míchána. Směs se poté vloží do misky, kde se ponechá vypařit rozpouštědlo až do získání kondenzovaného gelu. [31]

3.7.3.3. *Hydrotermální syntéza*

Výchozím materiálem je Y₂O₃, který je ponechán se rozpouštět v koncentrované kyselině dusičné. Vzniklý roztok Y(NO₃)₃ je smíchán s NH₄H₂PO₄ pro vytvoření emulze. Konečná hodnota pH se upraví na 3,0 pomocí kyseliny dusičné HNO₃. Po promíchání se získá mléčný koloidní roztok. Aby produkty dobře krystalizovaly, mléčný koloidní prekurzor se nalije do uzavřeného autoklávu. Výsledný produkt se filtruje a suší. [32]

3.7.4. Syntéza yttritého polyfosfátu

Fosfáty prvků vzácných zemin jsou široce studované materiály díky svým speciálním vlastnostem, např. pro svoji chemickou či tepelnou stabilitu, krystalografickou strukturu vedoucí k četným aplikacím v optice. Fosfáty prvků vzácných zemin s kondenzovanými aniony jakými jsou polyfosfáty Ln(PO₃)₃ nebo ALn(PO₃)₄, kde je A alkalický ion, vykazují strukturu, u nichž jsou PO₄³⁻ tetraedry navzájem spojeny spojením atomů kyslíku. [33]

3.7.4.1. *Sol-gel metoda využívající alkoxidové cesty*

Polyfosfát Y(PO₃)₃ může být připraven sol-gel metodou využívající alkoxidové cesty. První krok této metody spočívá v syntéze isopropoxidu yttritého. Kvůli reaktivitě alkoxidů s atmosférickou vlhkostí je nutné pracovat v suché argonové atmosféře během celé syntézy. Bezvodý chlorid yttritý YCl₃ je rozpuštěn v bezvodém isopropanolu. Mezitím jsou kousky kovového draslíku za stálého míchání rozpuštěny v isopropanolu, čímž vzniká roztok isopropanolátu draselného. Po úplném rozpuštění je roztok isopropanolátu draselného opatrně přidán k roztoku YCl₃ za stálého míchání. KCl se okamžitě vysráží. Po jedné hodině refluxu při 85 °C je přidán acetylaceton k snížení reaktivity alkoxidů. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla sraženina KCl odstraněna z roztoku. Následně je přidán za intenzivního míchání roztok bezvodého oxidu fosforečného v suchém isopropanolu. Poté je tento sol hydrolyzován zavedením přebytku vody, což vede ke vzniku průhledného gelu. [33]

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Použité chemikálie

Seznam použitých chemikálií je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: použité chemikálie

Název	Vzorec	Čistota	Koncentrace	Výrobce
aceton	C_3H_6O	p.a.		PENTA s.r.o.
kyselina fosforečná	H_3PO_4	p.a.	85 hm. %	PENTA s.r.o.
hexahydrát dusičnanu yttritého	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	p.a.		Puralab s.r.o.
oxid yttritý	Y_2O_3	p.a.		TREIBACHER INDUSTRIE AG
hexahydrát chloridu yttritého	$YCl_3 \cdot 6H_2O$	p.a.		Puralab s.r.o.
kyselina chlorovodíková	HCl	p.a.	35 hm. %	PENTA s.r.o.
dihydrogenfosforečnan amonný	$(NH_4)H_2PO_4$	p.a.		PENTA s.r.o.

4.2. Instrumentální metody

4.2.1. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

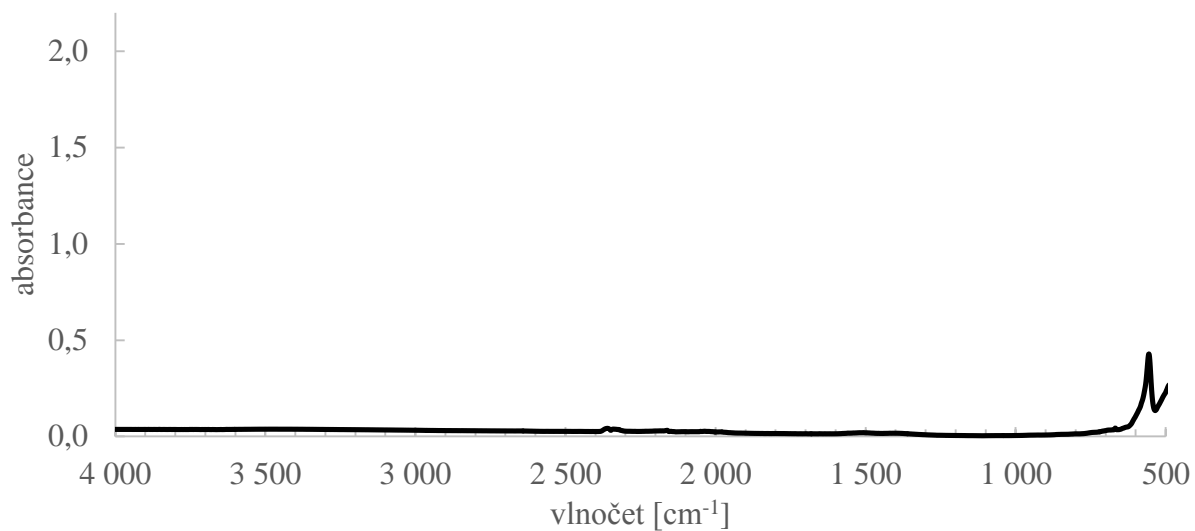
Infračervená spektroskopie (FTIR) měří, při jakých vlnových délkách dochází k pohlcení nebo vyzáření elektromagnetického záření, a to v rozsahu vlnočtu 12500 cm^{-1} až 10 cm^{-1} , kde oblast od 12500 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} se nazývá blízká infračervená oblast, oblast 4000 cm^{-1} až 400 cm^{-1} se nazývá střední infračervená oblast. Tyto dvě oblasti infračerveného spektra jsou odpovědné za změny rotačního a vibračního stavu molekuly. Třetí oblast, tzv. vzdálená oblast, se nachází v intervalu $400 - 10\text{ cm}^{-1}$ a je odpovědná jenom za změnu rotačních stavů molekuly. Analyticky nejvýznamnější je střední oblast.

Jako zdroje infračerveného záření se používají nejčastěji tuhé zářiče z polovodičových materiálů, nejčastěji z karbidu křemíku, ZrO_2 , CeO_2 a ThO_2 . Za zdrojem se v dnešních přístrojích nachází Michelsonův interferometr, který pomocí polopropustného zrcadla transformuje polychromatické záření na monochromatické. Z interferometru dopadá záření na vzorek, který je nejčastěji umístěn v kyvetě vyrobené z materiálu propouštějícího infračervené záření (NaCl , KBr). Za kyvetou se nachází detektor. [34]

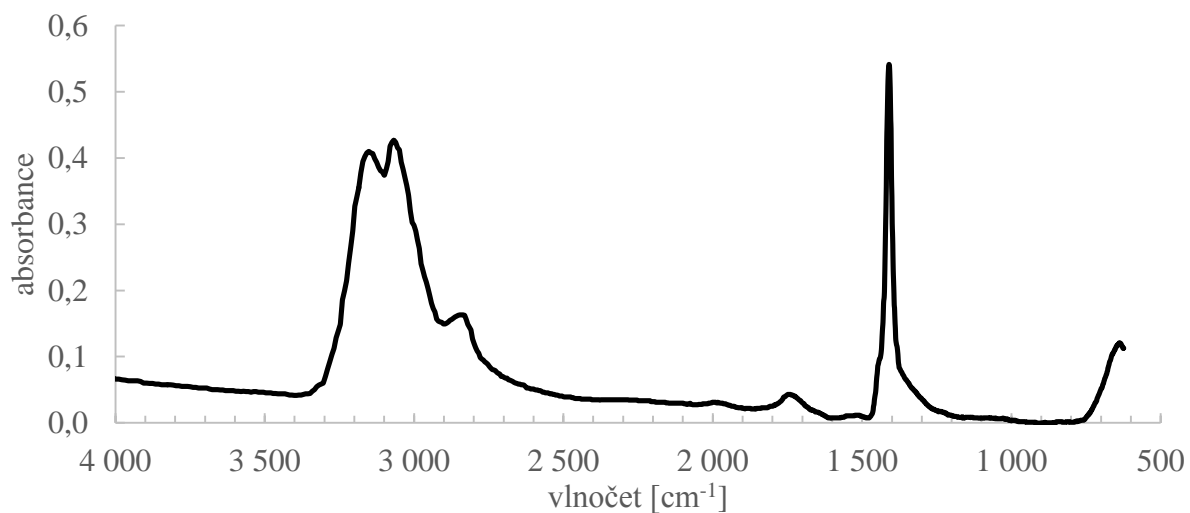
Na měření byl použit FT-IR spektrometr Nicolet iS50. Kde počet skenů byl nastaven na 256 a rozlišení na 4.

4.2.1.1. *Infračervená spektra reaktantů a produktů*

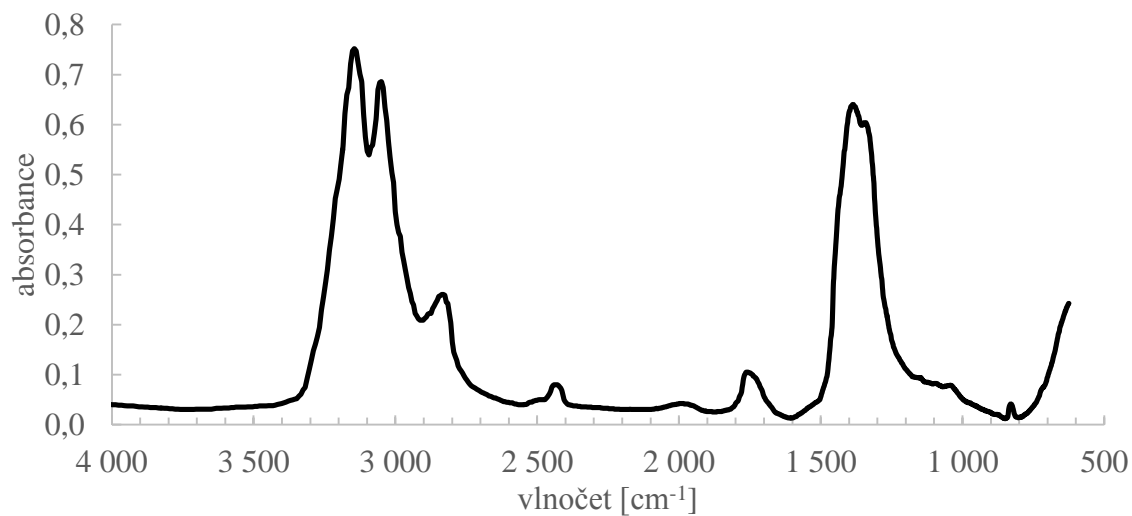
Na obrázcích 14 – 19 jsou zobrazena spektra reaktantů a některých potenciálních sekundárních produktů reakcí z kapitol 4.4 a 4.5 pro přesnější charakterizaci výsledných produktů těchto reakcí. Na obrázcích 14, 15 a 18 lze pozorovat při vlnočtu $1442,5\text{ cm}^{-1}$ valenční antisymetrickou vibraci (ν_4) a při vlnočtu $3343,14\text{ cm}^{-1}$ valenční antisymetrickou vibraci (ν_3) ionu NH_4^+ . Na obrázku 18 lze pozorovat čtyři ostré pásy na vlnočtech 1213, 1077, 879 a 521 cm^{-1} způsobené ionem H_2PO_4^- . Vlnočty 1077 cm^{-1} odpovídá valenční antisymetrické vibraci (P-O), 879 cm^{-1} odpovídá valenční antisymetrické vibraci (P-O_H), 521 cm^{-1} odpovídá deformačním vibracím (O-P-O) a 1213 cm^{-1} odpovídá deformačním vibracím (P-O_H-H). Na obrázku 16 lze pozorovat u vlnočtu 550 cm^{-1} valenční antisymetrické vibrace Y-O vazby. Na obrázku 15 lze pozorovat na vlnočtu 650 cm^{-1} valenční vibrace N-Cl vazby a Y-Cl vazby na obrázku 17. Na obrázcích 14 a 19 lze pozorovat při vlnočtu 1492 cm^{-1} antisymetrickou vibraci N-O vazby. Na obrázcích 17 a 19 lze pozorovat při vlnočtu 3538 cm^{-1} antisymetrickou vibraci O-H vazby. [35,36,37,38,39,40]



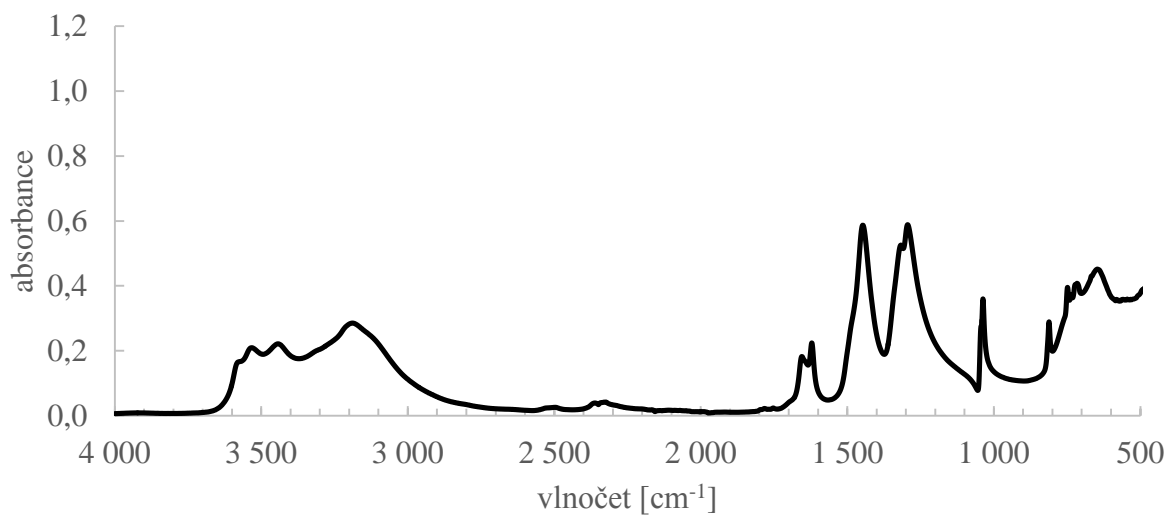
Obrázek 16: Infračervené spektrum oxidu yttritého (Y_2O_3)



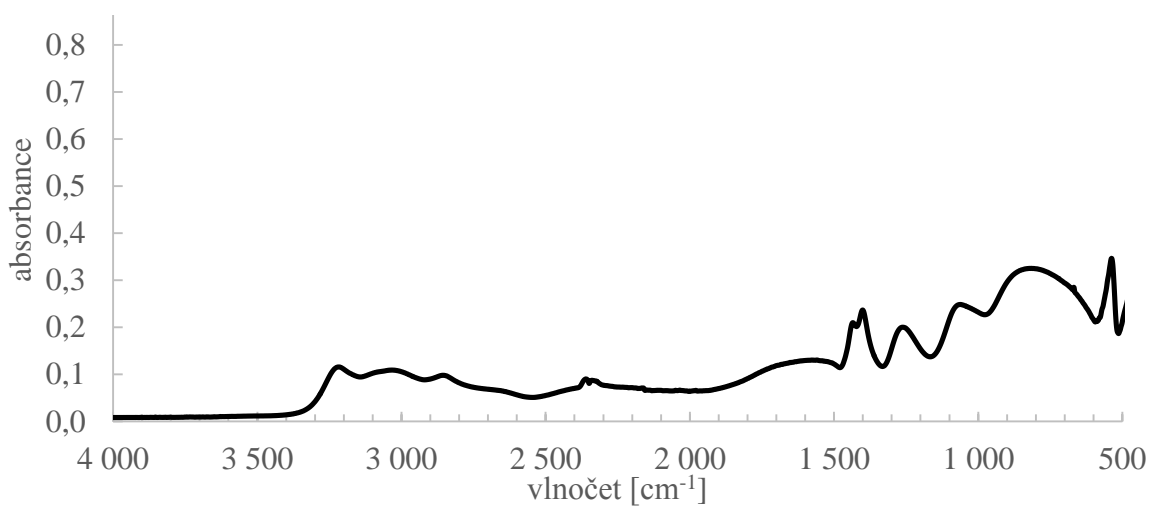
Obrázek 15: Infračervené spektrum chloridu amonného (NH_4Cl)



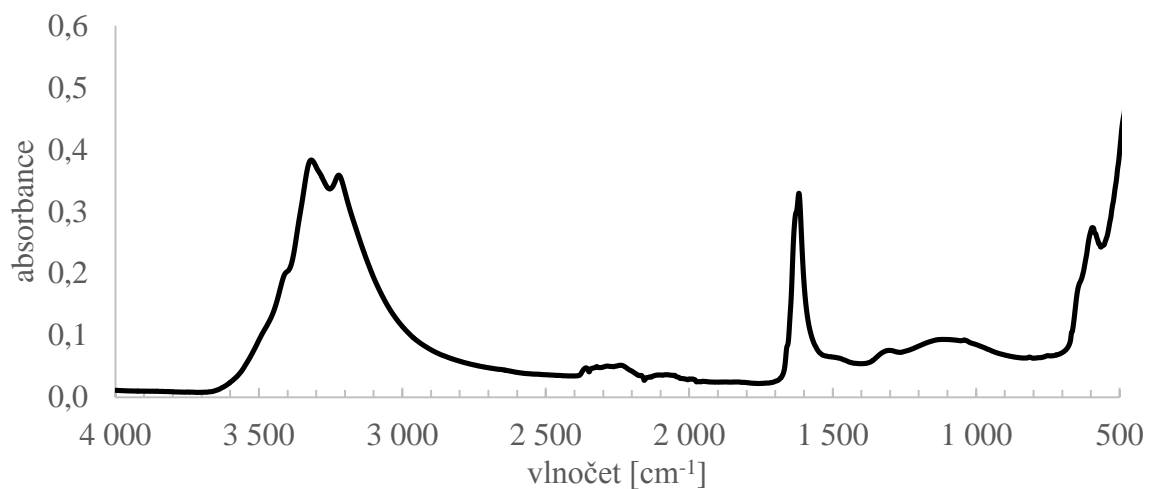
Obrázek 14: Infračervené spektrum dusičnanu amonného (NH_4NO_3)



Obrázek 19: Infračervené spektrum hexahydrátu dusičnanu yttritého ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)



Obrázek 18: Infračervené spektrum dihydrogenfosforečnanu amonného ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)



Obrázek 17: Infračervené spektrum hexahydrátu chloridu ytitého ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

4.2.2. Prášková rentgenová difrakce

Prášková rentgenová difrakce (XRD) je nedestruktivní technika, která charakterizuje krystalické materiály. Poskytuje informace o strukturách, fázích, krystalové orientaci a dalších strukturálních parametrech, jakými jsou: velikost zrna, krystalinita, deformace a defekty krystalů. Píky XRD jsou produkovány konstruktivní interferencí monochromatických rentgenových paprsků rozptýlených ve specifickém uhlu z každé roviny krystalů ve vzorku. Online vyhledávání v XRD databázích umožňuje rychlou identifikaci fází pro širokou škálu krystalických vzorků.

Rentgenová difrakce (XRD) je založena na Braggově rovnici

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Monochromatický rentgenový paprsek dopadne na vzorek a následné odražené rentgenové paprsky jsou detekovány pomocí detektoru. Každá látka má charakteristický rentgenový difraktogram. Obecně difraktogram vzorku je zaznamenán na rentgenovém difraktometru měřením při známém napětí a proudu pomocí rentgenových paprsků Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm) v rozsahu 2θ od 10 do 100 stupňů v krocích po 0,01 °C při laboratorní teplotě. Amorfni oblasti vzorků produkují široký pík, zatímco krystalické oblasti produkují ostré píky. Stupeň krystalinity (X_c) může být určen pomocí stanovení intenzity krystalického (I_c) a amorfního (I_a) obsahu ve vzorku podle rovnice: [41,42]

$$x_c = \frac{I_c}{I_a + I_c} \times 100$$

Na měření byl použit rentgenový difraktometr Empryan (PANalytical).

4.2.3. Skenovací elektronová mikroskopie

Nejužitečnější technikou pro studium povrchové morfologie je skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Skenuje se pomocí vysokoenergetického elektronového paprsku. Elektrony interagují s atomy na povrchu vzorku a vytvářejí obrazy povrchové topografie. SEM dokáže vytvářet obraz povrchu vzorku ve vysokém rozlišení. Je ale nutná speciální příprava vzorku. Vzorky musí být na povrchu elektricky vodivé. Před měřením se tedy na povrch nanese tenká vrstva zlata. Dopad elektronů na vzorek způsobuje řadu různých typů interakcí, při kterých dochází k emisi fotonů a elektronů z povrchu vzorku nebo v jeho blízkosti. Pro charakterizaci materiálů existují různé režimy měření, jakými jsou např. detekce sekundárních a odražených elektronů. Typický SEM se skládá z několika komponentů:

- Zdroj elektronů, který je umístěn v horní části sloupce a emituje elektrony. Elektrony jsou pak urychleny na energetické hladiny typicky v rozmezí 0,1-30 keV.
- Elektromagnetické čočky a otvory, které zaostřují a tvarují elektronový paprsek tak, aby vytvořily malý koncentrovaný paprsek elektronů na vzorku.
- Prostředí s vysokým vakuem, které umožňuje pohyb elektronů bez rozptylu nebo absorbován vzduchem. [41, 43]

Na měření byl použit elektronový mikroskop EVO LS 10 (ZEISS). Snímky byly vyhotoveny při zvětšení 2500×, 5000× a 10000×. Byly měřeny jak sekundární elektrony (SE), tak i zpětně odražené elektrony (BSE).

4.2.4. Žárová mikroskopie

Žárová mikroskopie (ŽM) patří k termické analýze, protože se zabývá studiem změny vlastností zkoumaného vzorku, jenž je vystaven kontrolovanému teplotnímu programu. Žárová mikroskopie zkoumá rozměrové a tvarové změny zkušební tělíska při zahřívání. Výhoda této metody spočívá v tom, že vzorek může být sledován při teplotách, kde dochází k jeho měknutí nebo tavení. Žárové mikroskopy můžeme rozdělit podle pracovních teplot na nízkoteplotní (60°C), středně teplotní (350°C) a vysokoteplotní (až do 3000°C).

Na měření byl použit žárový mikroskop Hesse Instruments EM201. Zvyšování teploty při měření bylo nastaveno na 5 °C/min z laboratorní teploty na pecní teplotu 1680 °C.

4.3. Postup přípravy a měření vzorků

Probíhala syntéza fosfátového pojiva na bázi $Y_2O_3-P_2O_5-H_2O$. Výchozí suroviny pro tuto syntézu byly ze začátku jenom kyselina fosforečná a oxid yttritý o molárním poměru 6/1. Tento molární poměr byl zvolen na základě syntézy hlinité analogii fosfátového pojiva. Po každé syntéze byly vzorky měřeny pomocí FTIR a ze získaných poznatků byl průběh syntéz upravován. Nejprve byl zjištěn vliv míchání na výslední produkt, pak byl zkoumán vliv teploty reakční směsi na tuto syntézu, a to konkrétně při teplotách 10, 20, 30 a 40 °C. Byl také zjišťován vliv okyselení vody na ředění kyseliny na průběh reakce. Aby kyselina fosforečná disociovala jenom jeden proton, byla upravena pH vody na ředění kyseliny, nejprve na hodnotu 2,25, následně na hodnotu 1. Reaktanty byly následně změněny na sůl kyseliny fosforečné v podobě $NH_4H_2PO_4$ a tři různé sloučeniny yttria: Y_2O_3 , YCl_3 a $Y(NO_3)_3$.

Po všech syntézách byly, z důvodu rychlé analýzy, produkty měřeny pomocí infračervené spektrometrie. Díky tomu se zjistilo, že produkty získané ze syntéz, kde byl použit $NH_4H_2PO_4$ byly zapotřebí rafinovat z důvodu obsahu nezreagovaných reaktantů a sekundárních produktů ve výsledném vzorku. Na základě výsledků byly vybrány vzorky pro další analýzy.

Cílem bylo zjistit, zda připravené vzorky obsahují látky, které by ovlivnily slinování, tavení nebo změnu morfologie YPO_4 krystalů. Pro zjištění typů fází v produktech byly tyto vybrané vzorky měřeny pomocí XRD. Pro zjištění morfologie povrchu vzorků a na získání prvkové mapy byly produkty měřeny pomocí SEM. Následně byly vzorky měřeny pomocí ŽM, kde bylo možné sledovat chování vzorku při zvyšování teploty. Zjištěné změny byly pomocí výsledků z předchozích metod odůvodněny. Po tomto měření vznikli tepelně upravené vzorky, které byly měřeny znovu pomocí SEM, aby se zjistila míra slinutí, a jestli vzorek obsahoval nějakou pojivovou fázi.

4.3.1. Označení vzorků

Pro snazší zápis byly získané vzorky systematicky označeny:

Pro vzorky získané za konstantního míchání byly vzorky označeny stylem $\alpha\alpha P-\beta\beta C-\gamma H$, kde $\alpha\alpha$ značí koncentraci kyseliny fosforečné použité při syntéze, P značí procento, $\beta\beta$ značí teplotu, při které proběhla syntéza, C stupně Celsia, γ čas reakce a H hodiny. Takže vzorek s označením 20P-40C-1H byl syntetizován 20 % kyselinou fosforečnou při teplotě 40 °C po dobu 1 hodiny.

Vzorky získané bez konstantního míchání byly označeny stylem B- $\alpha\alpha P-\gamma H$, kde B znamená, že vzorek vznikl bez konstantního míchání, $\alpha\alpha$ značí koncentraci kyseliny fosforečné použité při syntéze, P procento, γ čas reakce a H hodiny.

Vzorky získané s okyselenou vodou na ředění kyseliny fosforečné byly označeny stylem pH β - $\alpha\alpha P-\gamma H$, kde β značí pH vody určené na zředění kyseliny fosforečné, $\alpha\alpha$ koncentraci kyseliny fosforečné použité při syntéze, P procento, γ čas reakce a H hodiny. Takže vzorek s označením pH2-20P-1H byl získán syntézou 20 % kyseliny fosforečné naředěné pomocí vody o pH 2,25 po dobu 1 hodiny.

Vzorky, které vznikly použitím $NH_4H_2PO_4$ a které byly následně rafinovány, byly označeny stylem ABX, kde A značí, či se jedná o filtrát (F) nebo filtrační koláč (K) z rafinace, nebo zdali to je produkt ještě před rafinací (N) a B značí, jaký reaktant byl použit pro výslední produkt: $Y(NO_3)_3$ je označen N, YCl_3 je C a Y_2O_3 je O. X značí, či reakce proběhla po dobu jedné (1) či dvou (2) hodin. Takže vzorek s označením KC1 je rafinací získaný filtrační koláč reakce fosforečné soli s YCl_3 po dobu jedné hodiny.

4.4. Syntéza $Y(H_2PO_4)_3$ z Y_2O_3 a H_3PO_4

4.4.1. Za konstantního míchání

Naší snahou bylo zjistit, jaký vliv má míchání na výsledný produkt reakce. Byla vytvořena reakční směs z Y_2O_3 a H_3PO_4 . Koncentrace kyseliny fosforečné byly zvoleny na 20, 25 a 30 %, takže na 10 g oxidu yttritého bylo zapotřebí 116,9 cm³ 20 % H_3PO_4 , 82,1 cm³ 25 % H_3PO_4 a 61,0 cm³ 30 % H_3PO_4 pro molární poměr H_3PO_4/Y_2O_3 : 6/1. Směs byla umístěna do kádinky na magnetické míchačce a ponechána reagovat za konstantního míchání po dobu 1 a 2 hodin. Reakce probíhali při různých konstantních teplotách, pro zjištění vlivu teploty reakční směsi na výsledný produkt, a to konkrétně při teplotách 10, 20, 30 a 40 °C. Na ukončení reakce bylo k směsi přimícháno přibližně 100 cm³ acetonu. Výslední suspenze byla přefiltrována za sníženého tlaku a filtrační koláč byl následně sušen přes noc v sušárně při teplotě 50 °C.

4.4.2. Bez konstantního míchání

Byla vytvořena reakční směs z Y_2O_3 a H_3PO_4 . Koncentrace kyseliny fosforečné byly zvoleny na 20, 25 a 30 %, takže na 5 g oxidu yttritého bylo zapotřebí 58,4 cm³ 20 % H_3PO_4 , 41,0 cm³ 25% H_3PO_4 a 30,5 cm³ 30% H_3PO_4 pro molární poměr H_3PO_4/Y_2O_3 : 6/1. Směs byla umístěna do kádinky a ponechána reagovat po dobu 1 a 2 hodin. Reakce probíhali za laboratorní teploty. Na ukončení reakce bylo k směsi přimícháno přibližně 100 cm³ acetonu. Výslední suspenze byla přefiltrována za sníženého tlaku a filtrační koláč byl následně sušen přes noc v sušárně při teplotě 50 °C.

4.4.3. S okyselenou vodou na ředění H_3PO_4

4.4.3.1. *pH 2,25*

Cílem okyselení bylo zajistit, aby kyselina fosforečná disociovala pouze jeden proton. Byla vytvořena reakční směs z Y_2O_3 a H_3PO_4 , kde destilovaná voda na ředění kyseliny fosforečné byla předem okyselena na pH 2,25 (k 1 dm³ destilované vody bylo přidáno 0,5 cm³ 35% kyseliny chlorovodíkové). Koncentrace kyseliny fosforečné byly zvoleny na 20, 25 a 30 %, takže na 10 g oxidu yttritého bylo zapotřebí 116,9 cm³ 20 % H_3PO_4 , 82,1 cm³ 25 % H_3PO_4 a 61,0 cm³ 30 % H_3PO_4 pro molární poměr H_3PO_4/Y_2O_3 : 6/1. Směs byla umístěna do kádinky na magnetické míchačce, a ponechána reagovat za konstantního míchání po dobu 1 a 2 hodin. Reakce probíhali při konstantní teplotě 20 °C. Na ukončení reakce bylo k směsi přimícháno přibližně 100 cm³ acetonu. Výslední suspenze byla přefiltrována za sníženého tlaku a filtrační koláč byl následně sušen přes noc v sušárně při teplotě 50 °C.

4.4.3.2. *pH 1*

Po přidání Y_2O_3 se směs hned částečně zneutralizuje, proto bylo zvoleno nižší pH než pH, při které kyselina fosforečná disociuje. Byla vytvořena reakční směs z Y_2O_3 a H_3PO_4 , kde destilovaná voda na ředění kyseliny fosforečné byla předem okyselena na pH 1 (k 1 dm³ destilované vody bylo přidáno 8,4 cm³ 35 % kyseliny chlorovodíkové). Koncentrace kyseliny fosforečné byly zvoleny na 20, 25 a 30 %, takže na 10 g oxidu yttritého bylo zapotřebí 116,9 cm³ 20 % H_3PO_4 , 82,1 cm³ 25 % H_3PO_4 a 61,0 cm³ 30 % H_3PO_4 pro molární poměr H_3PO_4/Y_2O_3 : 6/1. Směs byla umístěna do kádinky na magnetické míchačce, a ponechána

reagovat za konstantního míchaní po dobu 1 a 2 hodin. Reakce probíhaly při konstantní teplotě 20 °C. Na ukončení reakce bylo k směsi přimícháno přibližně 100 cm³ acetonu. Výslední suspenze byla přefiltrována za sníženého tlaku a filtrační koláč byl následně sušen přes noc v sušárně při teplotě 50 °C.

4.5. Syntézy na bázi NH₄H₂PO₄ a sloučenin yttria

Cílem bylo zjistit, zda použitím soli kyseliny fosforečné docílíme jenom částečnou neutralizaci za vzniku Y(H₂PO₄)₃. Také bylo prozkoumáno použití jiných výchozích sloučenin yttria.

4.5.1. Za použití NH₄H₂PO₄ a Y(NO₃)₃

Byly vytvořeny reakční směsi z Y(NO₃)₃·6H₂O a roztoku NH₄H₂PO₄ o koncentraci 2,17 mol/dm³, kde destilovaná voda na vytvoření roztoku byla předem okyselena na pH 1 (k 1 dm³ destilované vody bylo přidáno 0,5 cm³ 35% kyseliny chlorovodíkové). Na 17 g Y(NO₃)₃·6H₂O bylo přidáno 61,2 cm³ roztoku NH₄H₂PO₄ pro molární poměr P₂O₅/ Y(NO₃)₃: 3/2. Směs byla umístěna do kádinky na magnetické míchače a ponechána reagovat za konstantního míchaní po dobu 1 a 2 hodin. Reakce probíhaly při konstantní teplotě 20 °C. Na ukončení reakce bylo k směsi přimícháno přibližně 100 cm³ acetonu. Výslední suspenze byla přefiltrována za sníženého tlaku a filtrační koláč byl následně sušen přes noc v sušárně při teplotě 50 °C.

4.5.2. Za použití NH₄H₂PO₄ a YCl₃

Byly vytvořeny reakční směsi z YCl₃ a roztoku NH₄H₂PO₄ o koncentraci 2,17 mol/dm³, kde destilovaná voda na vytvoření roztoku byla předem okyselena na pH 1 (k 1 dm³ destilované vody bylo přidáno 0,5 cm³ 35% kyseliny chlorovodíkové). Na 13,4 g YCl₃ bylo přidáno 61,2 cm³ roztoku NH₄H₂PO₄ pro molární poměr P₂O₅/ YCl₃: 3/2. Směs byla umístěna do kádinky na magnetické míchače a ponechána reagovat za konstantního míchaní po dobu 1 a 2 hodin. Reakce probíhaly při konstantní teplotě 20 °C. Na ukončení reakce bylo k směsi přimícháno přibližně 100 cm³ acetonu. Výslední suspenze byla přefiltrována za sníženého tlaku a filtrační koláč byl následně sušen v sušárně.

4.5.3. Za použití NH₄H₂PO₄ a Y₂O₃

Byla vytvořena reakční směs z Y₂O₃ a roztoku NH₄H₂PO₄ o koncentraci 2,17 mol/dm³, kde destilovaná voda na vytvoření roztoku byla předem okyselena na pH 1 (k 1 dm³ destilované vody bylo přidáno 0,5 cm³ 35% kyseliny chlorovodíkové). Na 10 g oxidu yttritického bylo přidáno 61,2 cm³ roztoku NH₄H₂PO₄ pro molární poměr P₂O₅/ Y₂O₃: 3/1. Směs byla umístěna do kádinky na magnetické míchače a ponechána reagovat za konstantního míchaní po dobu 1 a 2 hodin. Reakce probíhaly při konstantní teplotě 20 °C. Na ukončení reakce bylo k směsi přimícháno přibližně 100 cm³ acetonu. Výslední suspenze byla přefiltrována za sníženého tlaku a filtrační koláč byl následně sušen přes noc v sušárně při teplotě 50 °C.

4.5.4. Rafinace produktů

Produkty vzniklé v kapitolách 4.3.1., 4.3.2. a 4.3.3. byly očištěny o nezreagované reaktanty a sekundární produkty reakce. Přibližně 5 g produktu ve formě bílého prášku bylo naváženo a

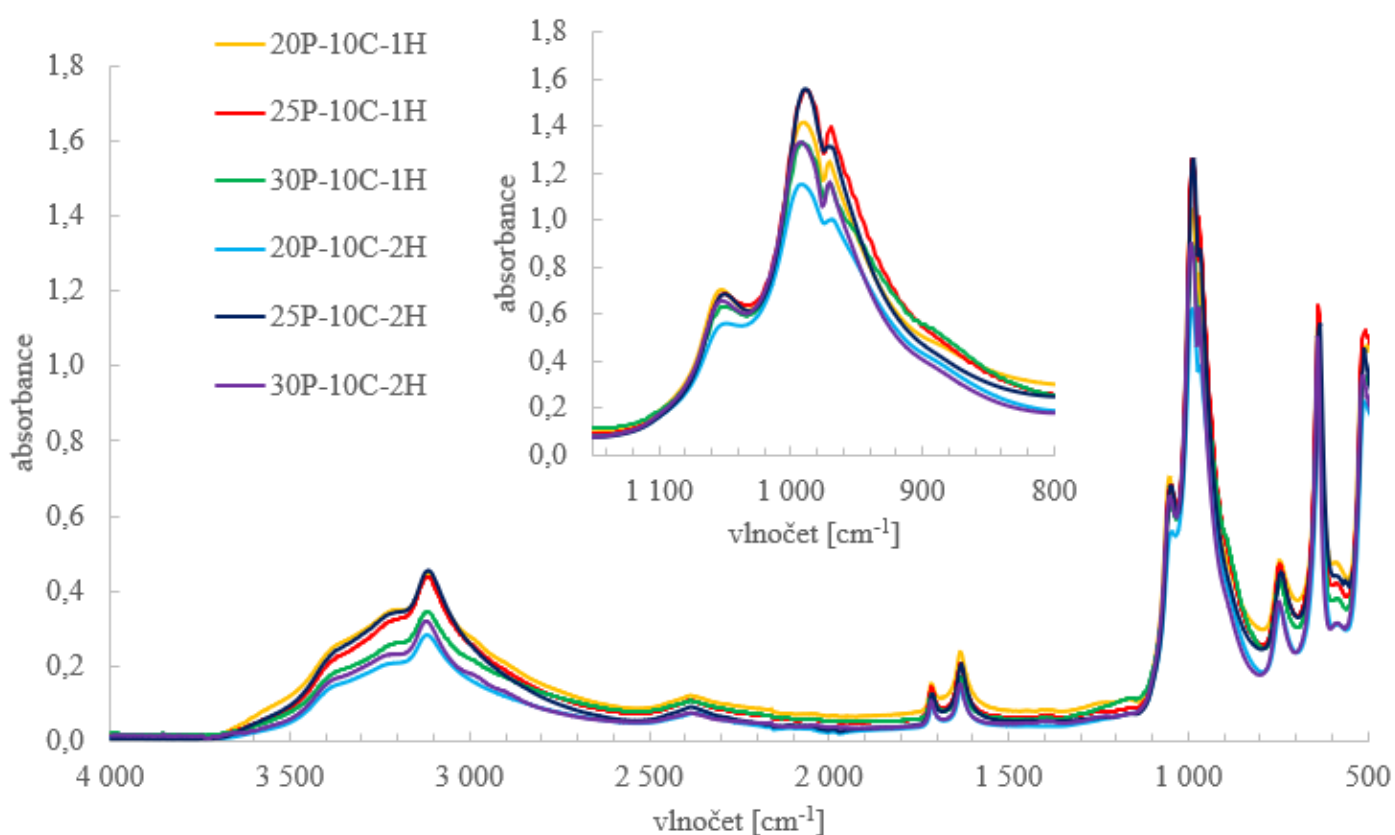
rozpuštěno v 10 cm³ vody, z důvodů větší rozpustnosti sekundárních produktů ve vodě. Směs byla následně přefiltrována a filtrační koláč byl následně uložen do sušárny při 105 °C. K filtrátu bylo přidáno přibližně 100 cm³ acetonu a vzniklá sraženina byla odfiltrována. Vzniklý filtrační koláč byl sušen při 40 °C.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1. Studium vzorků pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací

5.1.1. Za konstantního míchání při teplotě 10 °C

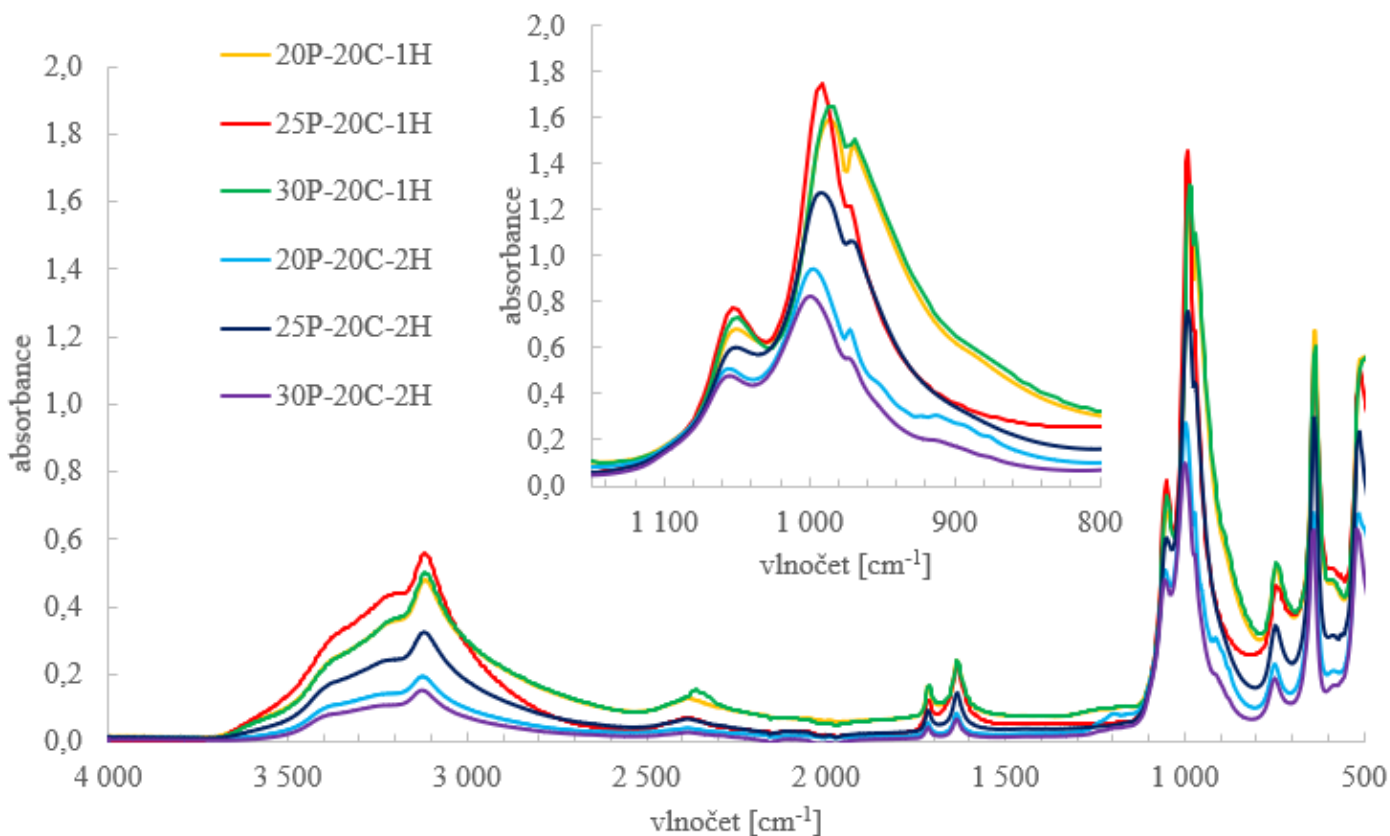
Byla použita koncentrační řada 20, 25 a 30 % kyseliny fosforečné. Z grafu (viz. obrázek 21) pomocí spekter uvedených v kapitole 3.7.2. lze vidět, že produktem této reakce je ve velké míře fosforečnan yttritý. Můžeme pozorovat různý poměr hydrátů tohoto fosforečnanu, kde největší poměr dihydrátu (churchit) měl vzorek 30P-10C-2H a největší poměr anhydridu (xenotim) měl vzorek 25P-10C-1H.



Obrázek 21: Infračervené spektrum produktů za konstantního míchání při teplotě 10 °C, s detailem vlnů v intervalu 1150-800 cm⁻¹

5.1.2. Za konstantního míchání při teplotě 20 °C

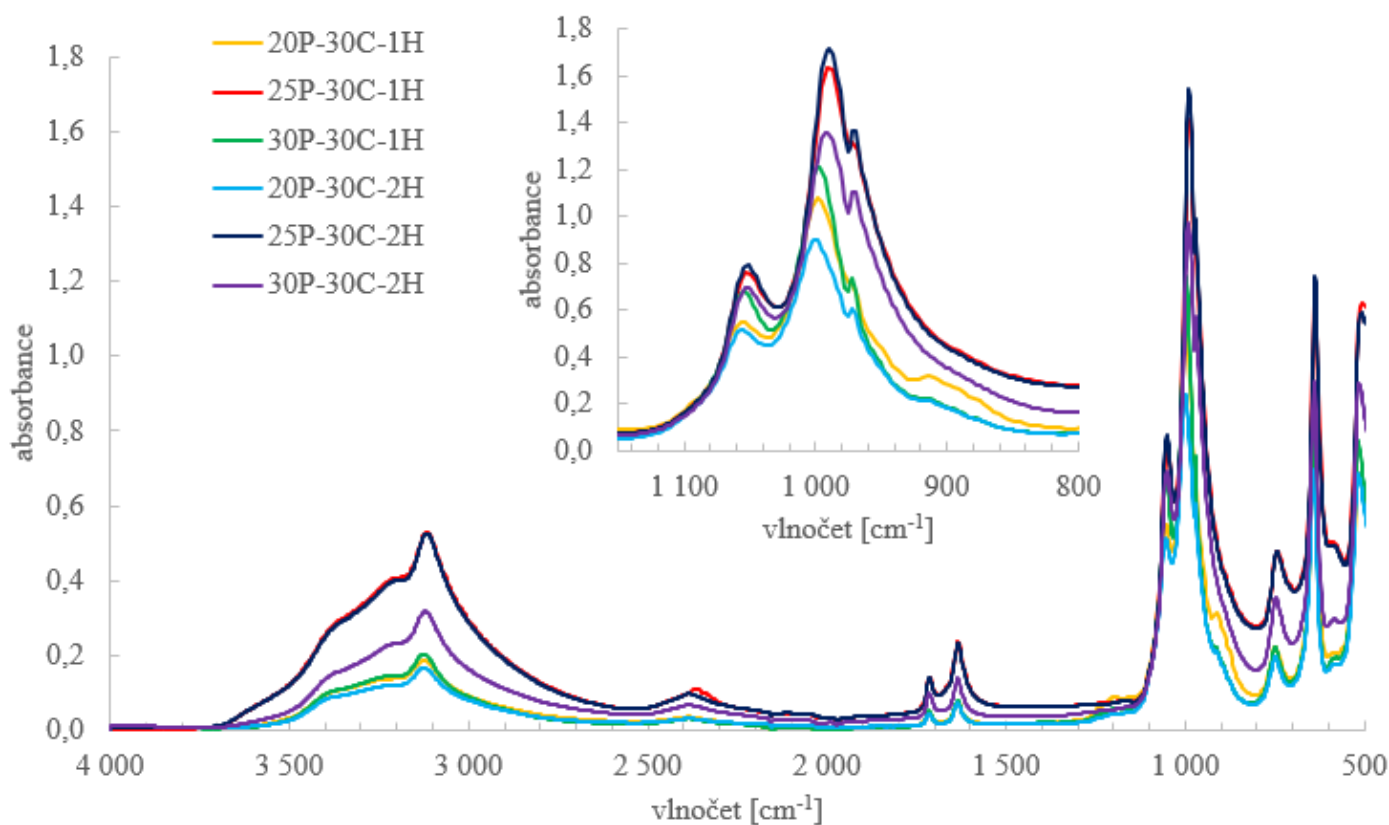
Byla použita koncentrační řada 20, 25 a 30 % kyseliny fosforečné. Z grafu (viz. obrázek 22) pomocí spekter uvedených v kapitole 3.7.2. lze vidět, že produktem této reakce je ve velké míře fosforečnan yttritý. Můžeme pozorovat různý poměr hydrátů tohoto fosforečnanu, kde největší poměr dihydrátu (churchit) měl vzorek 30P-10C-2H a největší poměr anhydridu (xenotim) měl vzorek 20P-20C-1H.



Obrázek 22: Infračervené spektrum produktů za konstantního míchání při teplotě 20 °C, s detailem vlnočtu v intervalu 1150-800 cm^{-1}

5.1.3. Za konstantního míchání při teplotě 30 °C

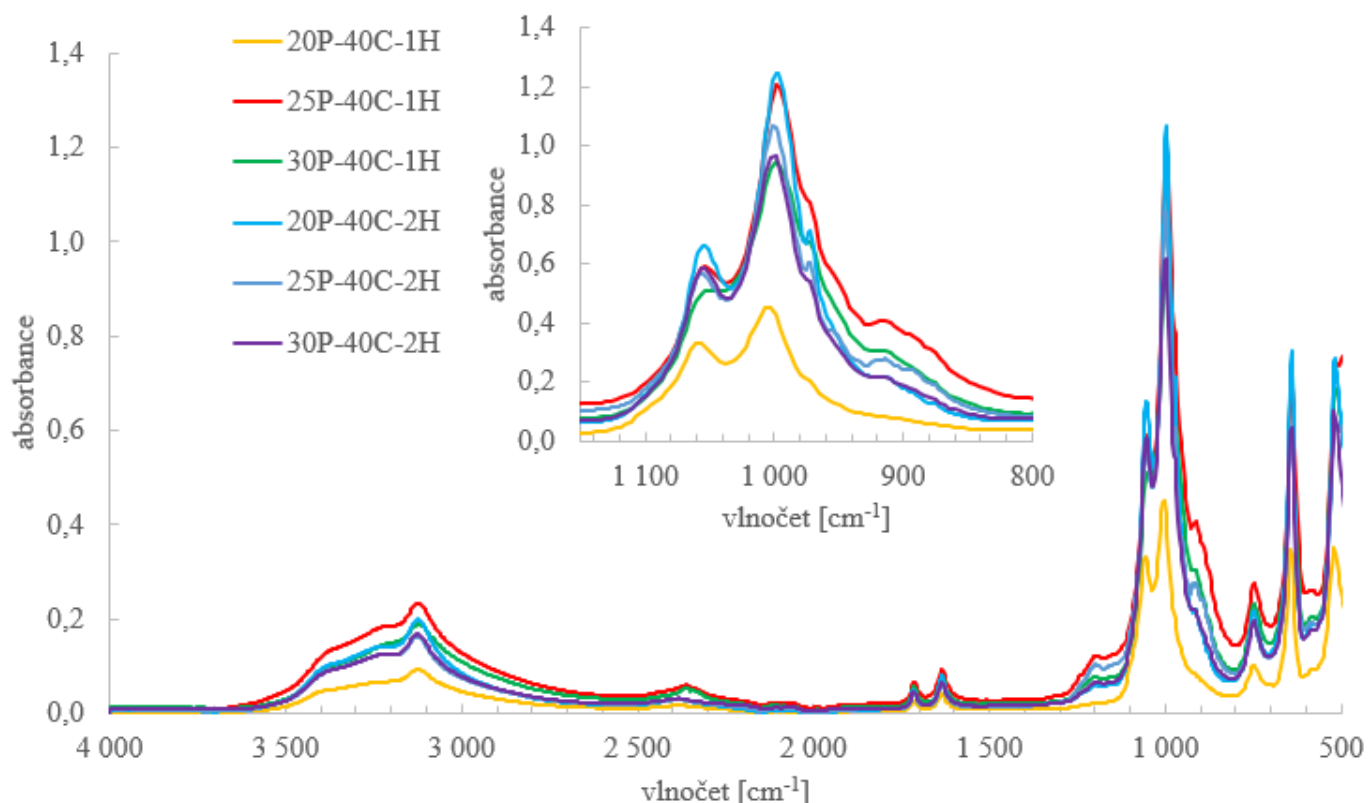
Byla použita koncentrační řada 20, 25 a 30 % kyseliny fosforečné. Z grafu (viz. obrázek 23) pomocí spekter uvedených v kapitole 3.7.2. lze vidět, že produktem této reakce je ve velké míře fosforečnan yttritý. Můžeme pozorovat různý poměr hydrátů tohoto fosforečnanu, kde největší poměr dihydrátu (churchit) měl vzorek 20P-30C-2H a největší poměr anhydridu (xenotim) měl vzorek 25P-30C-2H.



Obrázek 23: Infračervené spektrum produktů za konstantního míchání při teplotě 30 °C, s detailem vlnočtu v intervalu 1150-800 cm^{-1}

5.1.4. Za konstantního míchání při teplotě 40 °C

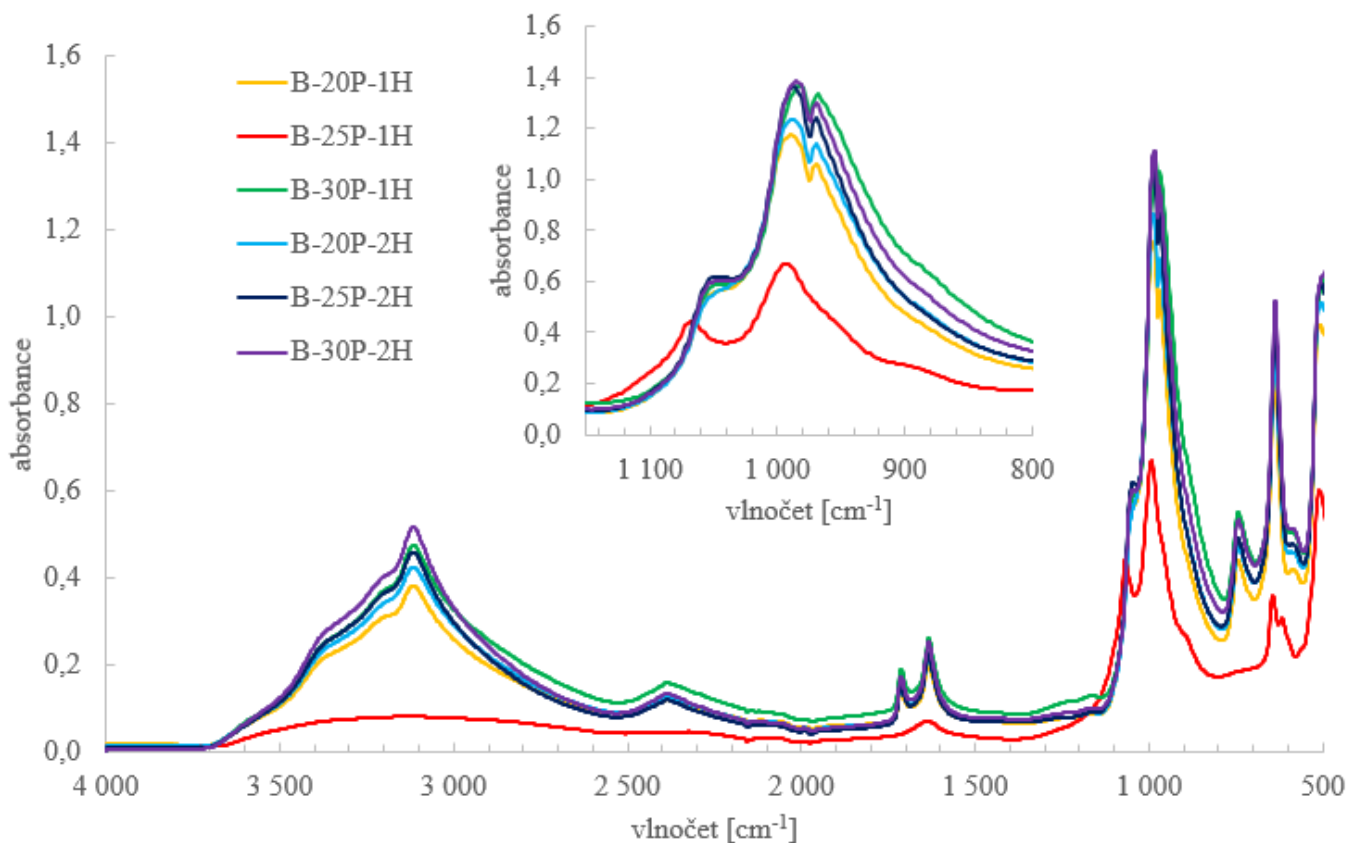
Byla použita koncentrační řada 20, 25 a 30 % kyseliny fosforečné. Z grafu (viz. obrázek 24) pomocí spekter uvedených v kapitole 3.7.2. lze vidět, že produktem této reakce je ve velké míře fosforečnan yttritý. Můžeme pozorovat různý poměr hydrátů tohoto fosforečnanu, kde největší poměr dihydrátu (churchit) měl vzorek 20P-40C-1H a největší poměr anhydridu (xenotim) měl vzorek 25P-40C-1H.



Obrázek 24: Infračervené spektrum produktů za konstantního míchání při teplotě 40 °C, s detailem vlnočtu v intervalu 1150-800 cm⁻¹

5.1.5. Bez konstantního míchání

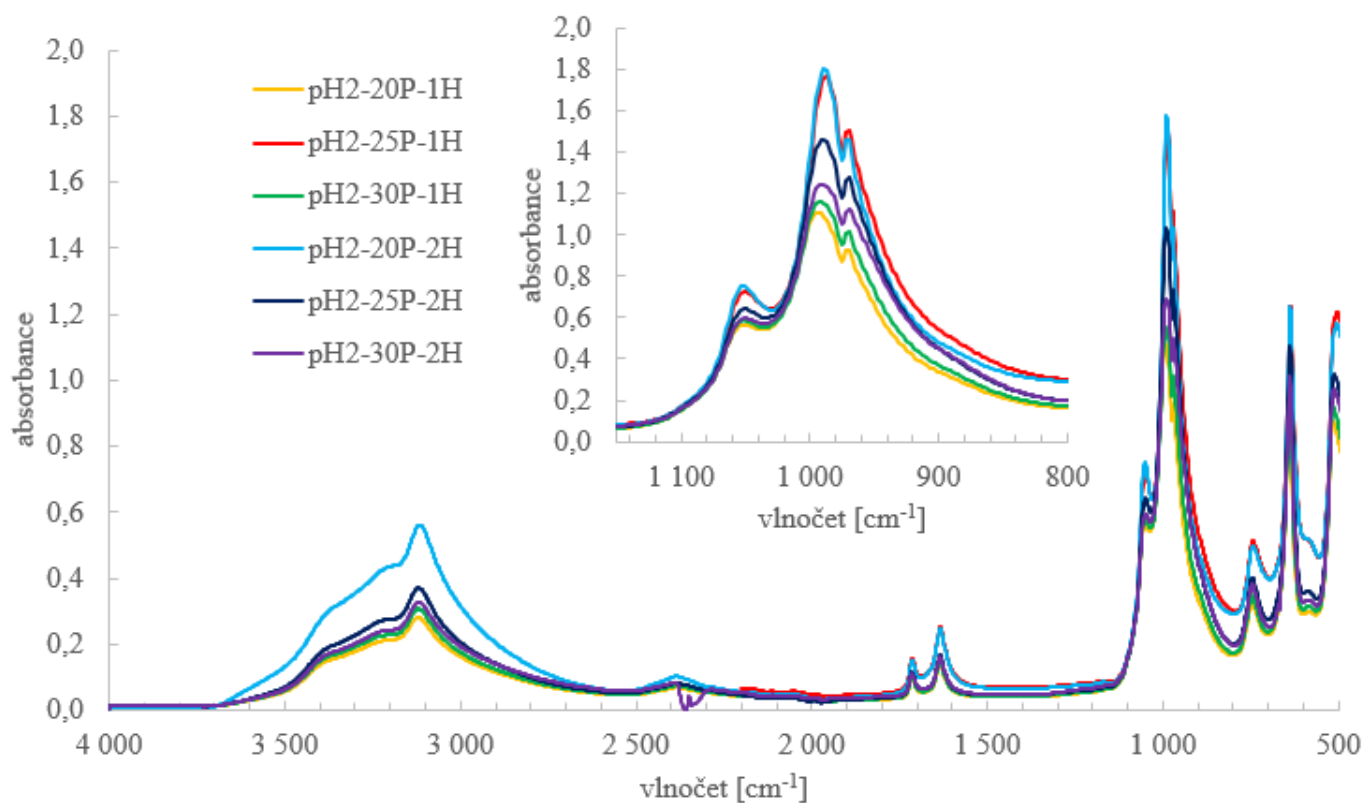
Byla použita koncentrační řada 20, 25 a 30 % kyseliny fosforečné. Z grafu (viz. obrázek 25) pomocí spekter uvedených v kapitole 3.7.2. lze vidět, že produktem této reakce je ve velké míře fosforečnan yttritý. Můžeme pozorovat různý poměr hydrátů tohoto fosforečnanu, kde největší poměr dihydrátu (churchit) měl vzorek B-25P-1H a největší poměr anhydridu (xenotim) měl vzorek B-30P-1H.



Obrázek 25: Infračervené spektrum produktů bez míchání při laboratorní teplotě, s detailem vlnočtu v intervalu 1150-800 cm^{-1}

5.1.6. S okyselenou vodou na ředění H_3PO_4 s pH 2,2

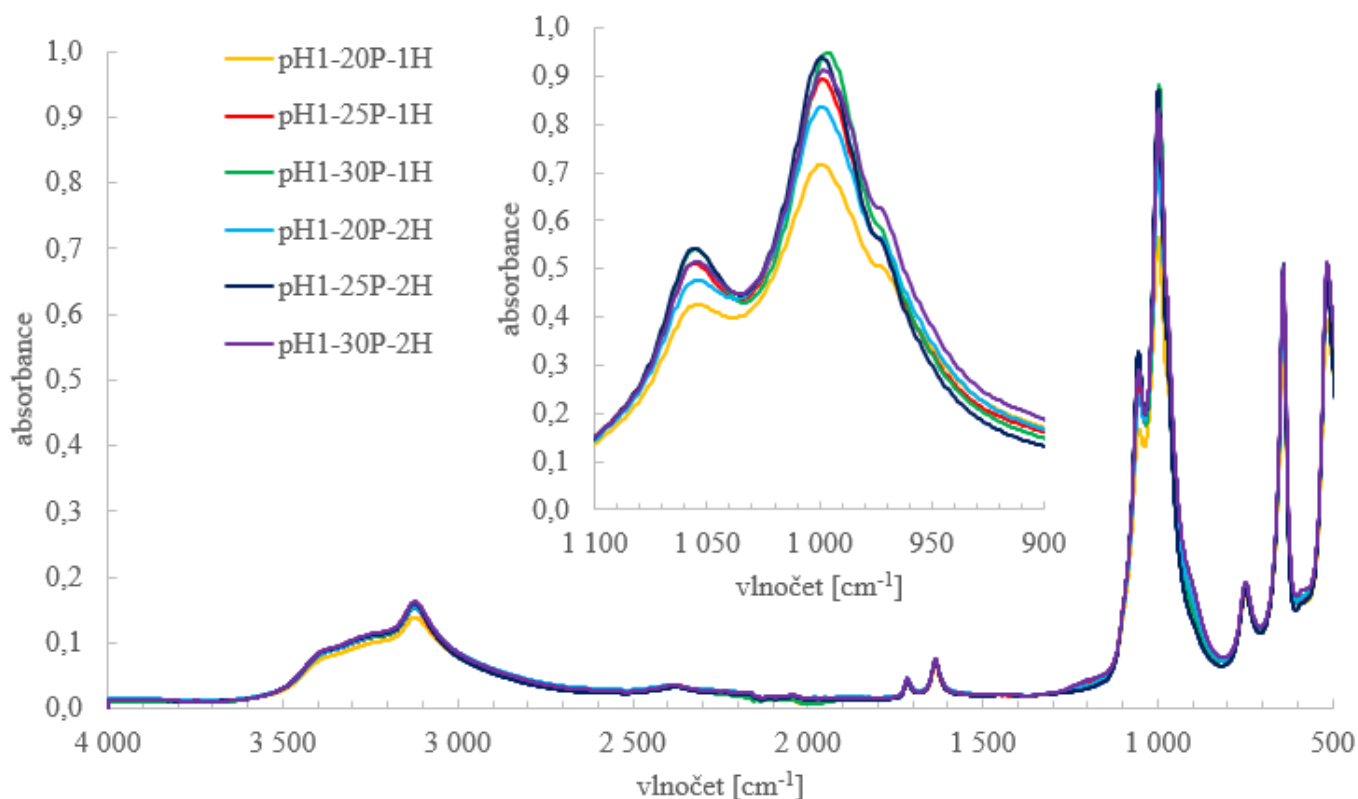
Byla použita koncentrační řada 20, 25 a 30 % kyseliny fosforečné. Z grafu (viz. obrázek 26) pomocí spekter uvedených v kapitole 3.7.2. lze vidět, že produktem této reakce je ve velké míře fosforečnan yttritý. Můžeme pozorovat různý poměr hydrátů tohoto fosforečnanu, kde největší poměr dihydrátu (churchit) měl vzorek pH2-20P-1H a největší poměr anhydridu (xenotim) měl vzorek pH2-25P-1H.



Obrázek 26: Infračervené spektrum za konstantního míchání při teplotě 20 °C, s okyselenou vodou na ředění kyseliny s pH 2,2, s detailem vlnočtu v intervalu 1150-800 cm^{-1}

5.1.7. S okyselenou vodou na ředění H_3PO_4 s pH 1

Byla použita koncentrační řada 20, 25 a 30 % kyseliny fosforečné. Z grafu (viz. obrázek 27) pomocí spekter uvedených v kapitole 3.7.2. lze vidět, že produktem této reakce je ve velké míře fosforečnan yttritý. Můžeme pozorovat různý poměr hydrátů tohoto fosforečnanu, kde největší poměr dihydrátu (churchit) měl vzorek *pH1-20P-1H* a největší poměr anhydridu (xenotim) měl vzorek *pH1-30P-2H*.



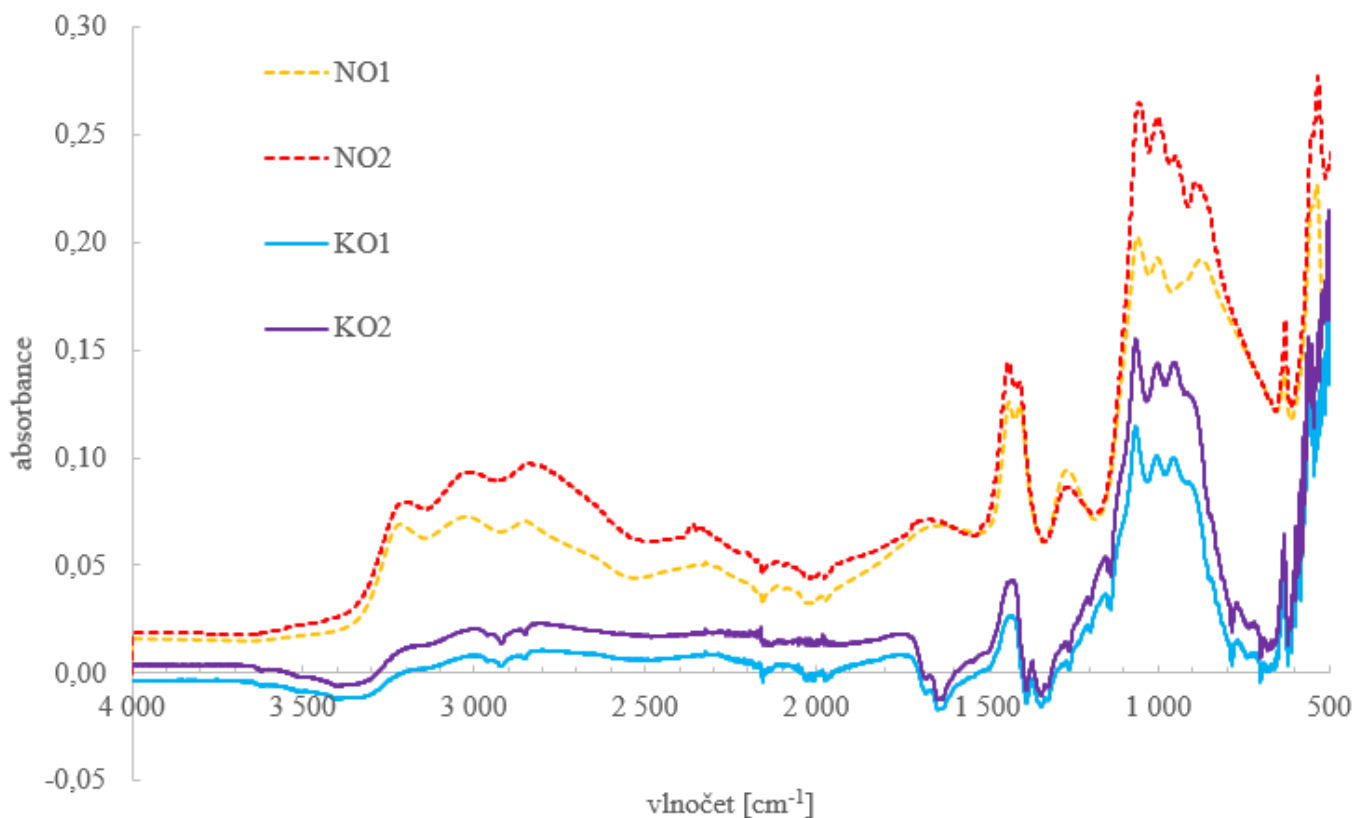
Obrázek 27: Infračervené spektrum produktů za konstantního míchání při teplotě 20 °C, s okyselenou vodou na ředění kyseliny s pH 1, s detailem vlnočtu v intervalu 1100-900 cm^{-1}

5.1.8. Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a Y_2O_3 a následní rafinace

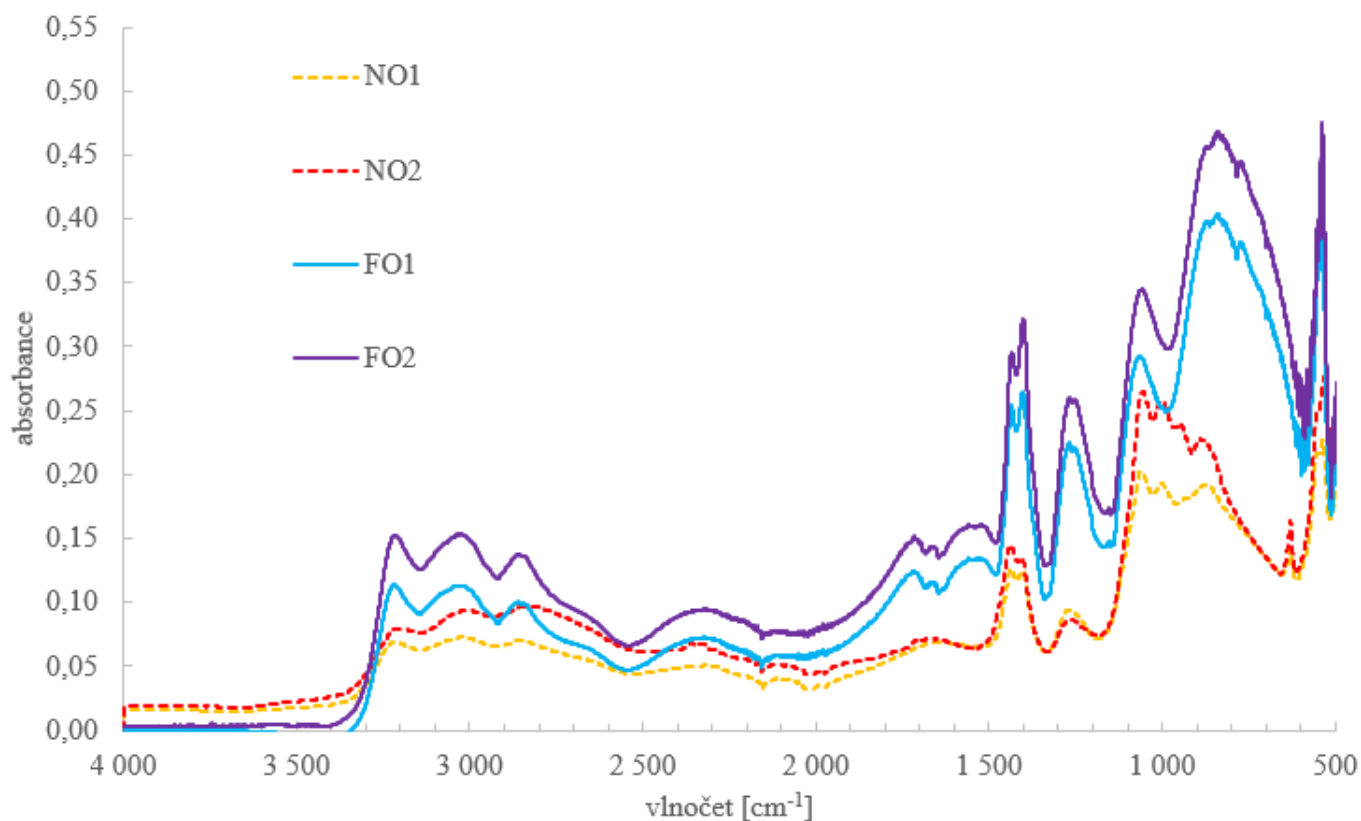
Porovnáním spekter produktu před rafinací (viz. obrázek 28 a 29) se spektry reaktantů a možných sekundárních produktů (viz. obrázky 15-20) lze pozorovat, že se v systému nachází také dihydrogenfosforečnan amonný (viz. absorpce záření v intervalu vlnočtu 1350-1475 cm^{-1}). Kvůli této sloučenině je pak také nemožné zjistit, poměr churchitu a xenotimu v produktu. Také lze pozorovat, že se rafinací odstranila část této sloučeniny ve filtračním koláči. Právě z těchto spekter lze pozorovat, že výsledným produktem po rafinaci je tak značné míře churchit. Hmotnosti produktů jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Hmotnost produktu

Vzorek	m [g]
NO1	5,4
KO1	2,0
FO1	2,6
NO2	5,0
KO2	1,9
FO2	1,8



Obrázek 28: Infračervené spektrum vzorků před rafinací, a filtračních koláčů po rafinaci



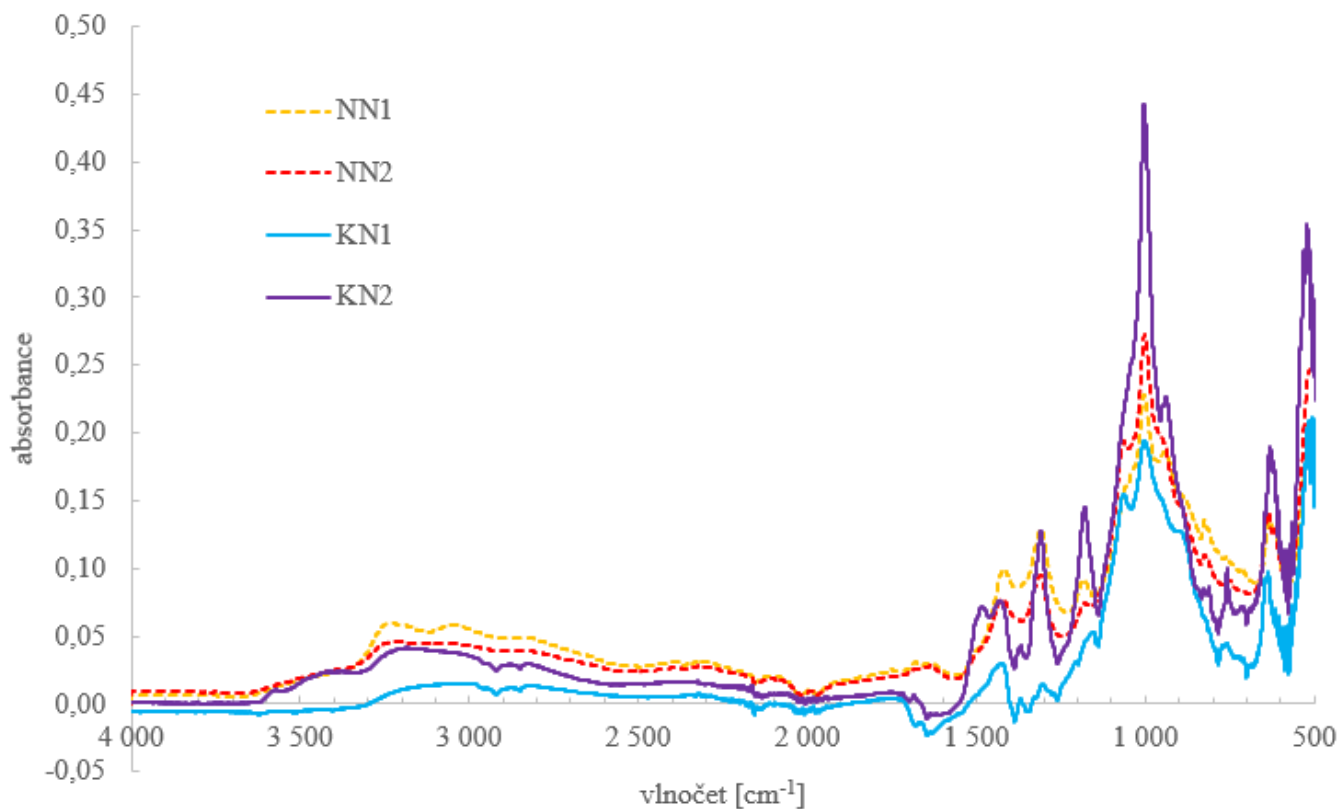
Obrázek 29: Infračervené spektrum vzorek před rafinací, a filtrátů po rafinaci

5.1.9. Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ a následní rafinace

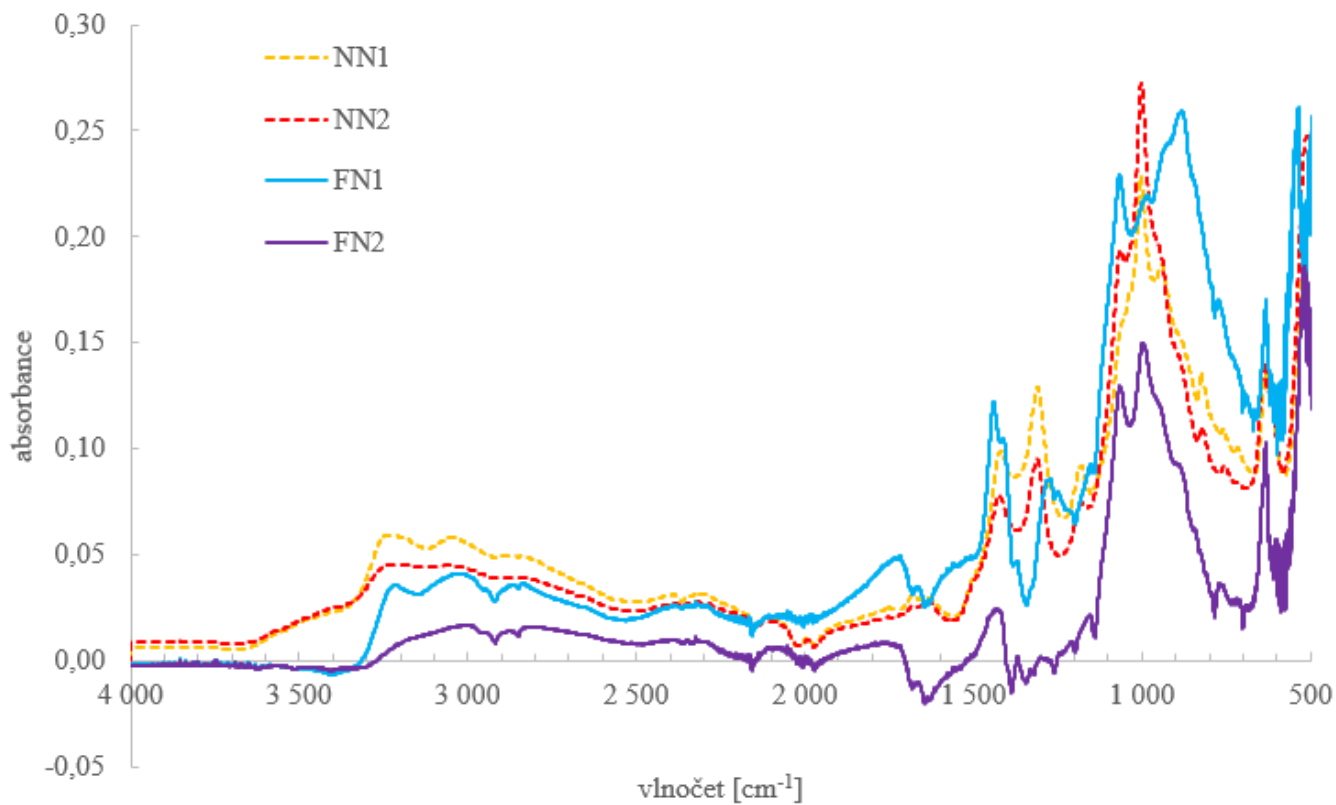
Porovnáním spekter produktu před rafinací (viz. obrázek 30 a 31) se spektry reaktantů a možných sekundárních produktů (viz. obrázky 15-20) lze pozorovat, že se v systému nachází také nezreagovaný $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (viz. absorpce záření v intervalu vlnočtu 1275-1505 cm^{-1}). Také lze pozorovat, že se rafinací odstranila část této sloučeniny ve filtračním koláči. Právě z těchto spekter lze pozorovat, že výsledným produktem po rafinaci je tak ve značné míře xenotim. Hmotnosti produktů jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Hmotnost produktu

Vzorek	m [g]
NN1	5,1
KN1	3,3
FN1	0,1
NN2	5,0
KN2	3,4
FN2	0,1



Obrázek 30: Infračervené spektrum vzorek před rafinací, a filtračních koláčů po rafinaci



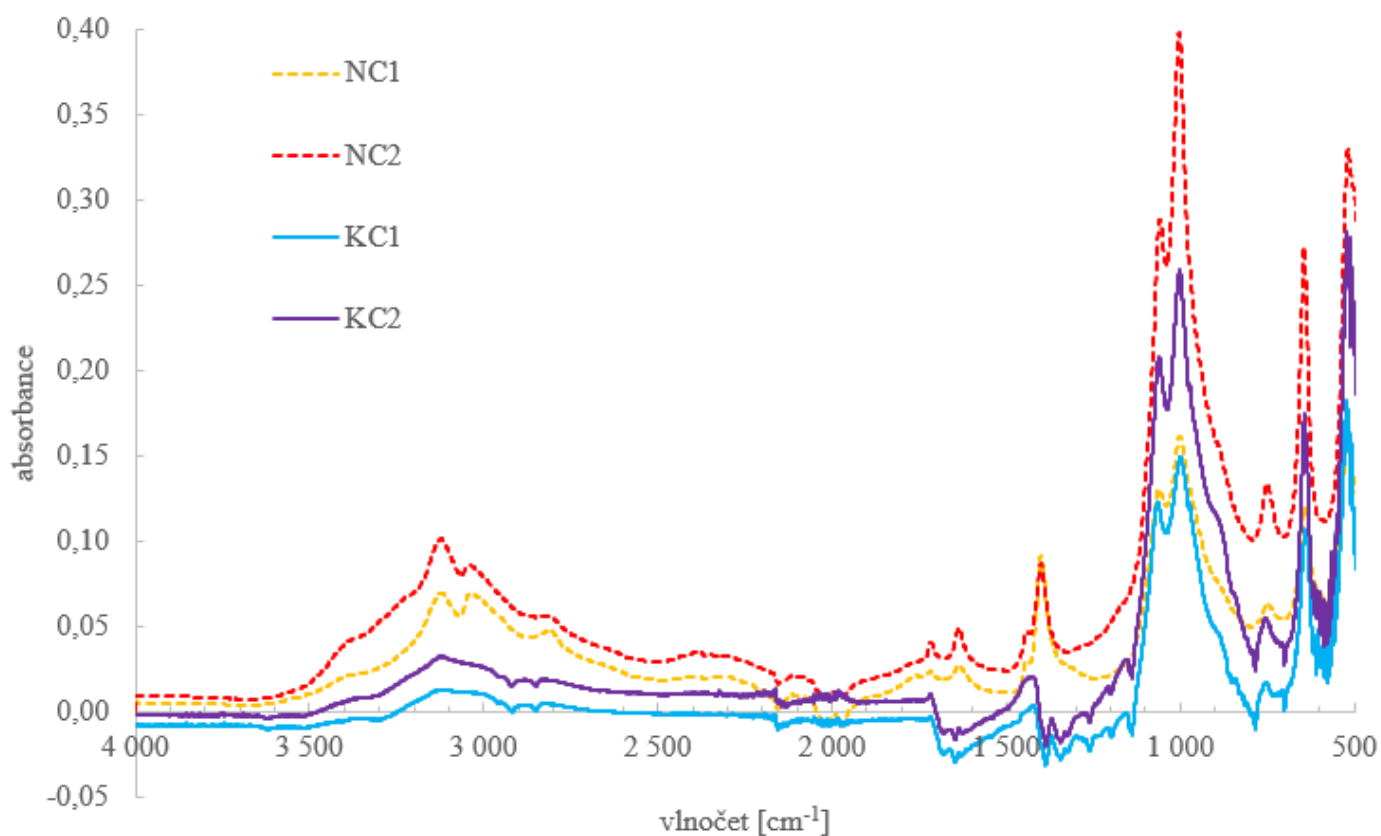
Obrázek 31: Infračervené spektrum vzorek před rafinací, a filtrátů po rafinaci

5.1.10. Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a YCl_3 a následní rafinace

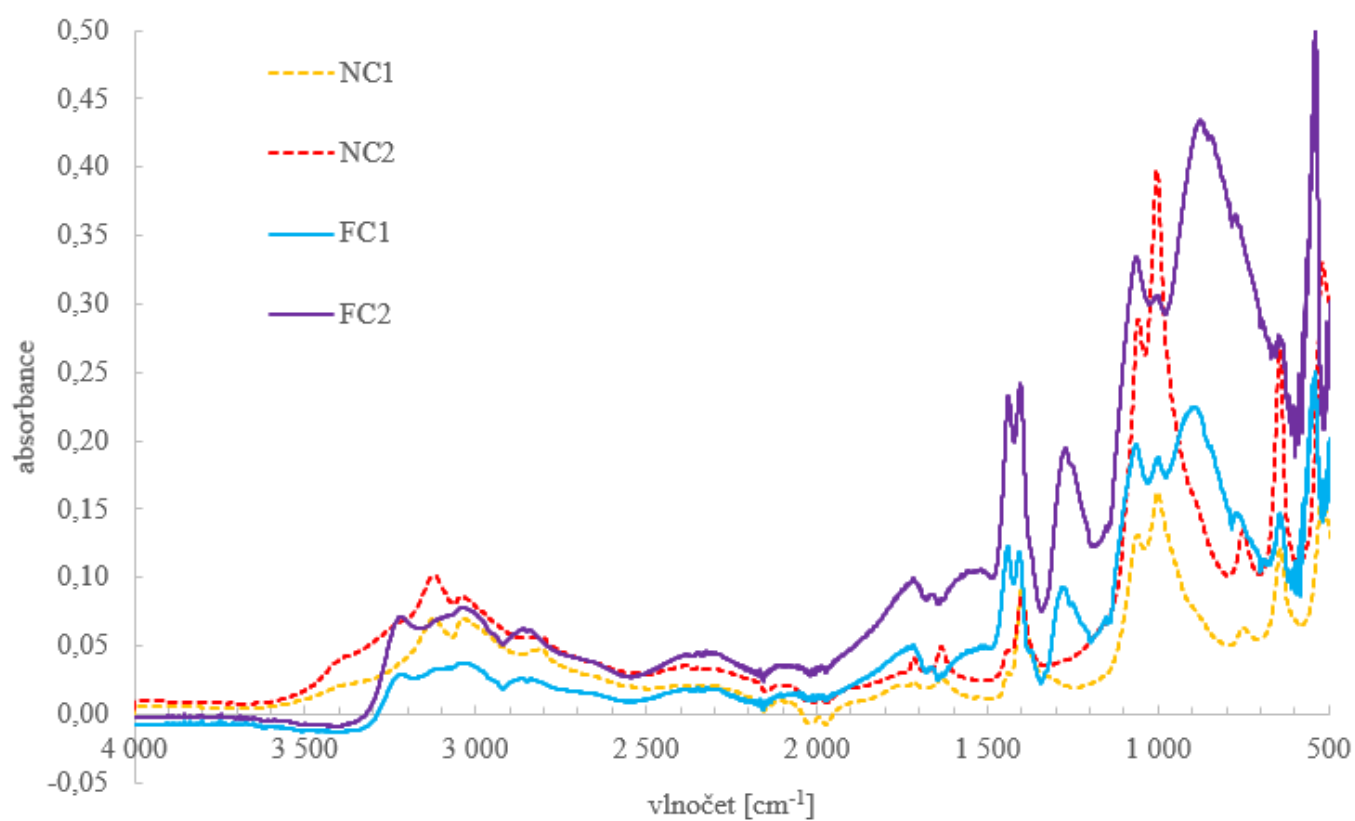
Porovnáním spekter produktu před rafinací (viz. obrázek 32 a 33) se spektry reaktantů a možných sekundárních produktů (viz. obrázky 15-20) lze pozorovat, že se v systému nachází také YCl_3 (viz. absorpce záření ve vlnočtu 1400 cm^{-1}). Také lze pozorovat, že se rafinací odstranila část této sloučeniny ve filtračním koláči. Právě z těchto spekter lze pozorovat, že výsledným produktem po rafinaci je tak ve značné míře churchit. Hmotnosti produktů jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Hmotnost produktu

Vzorek	m [g]
NC1	5,0
KC1	3,7
FC1	0,1
NC2	5,0
KC2	3,4
FC2	0,2



Obrázek 32: Infračervené spektrum vzorek před rafinací, a filtračních koláčů po rafinaci



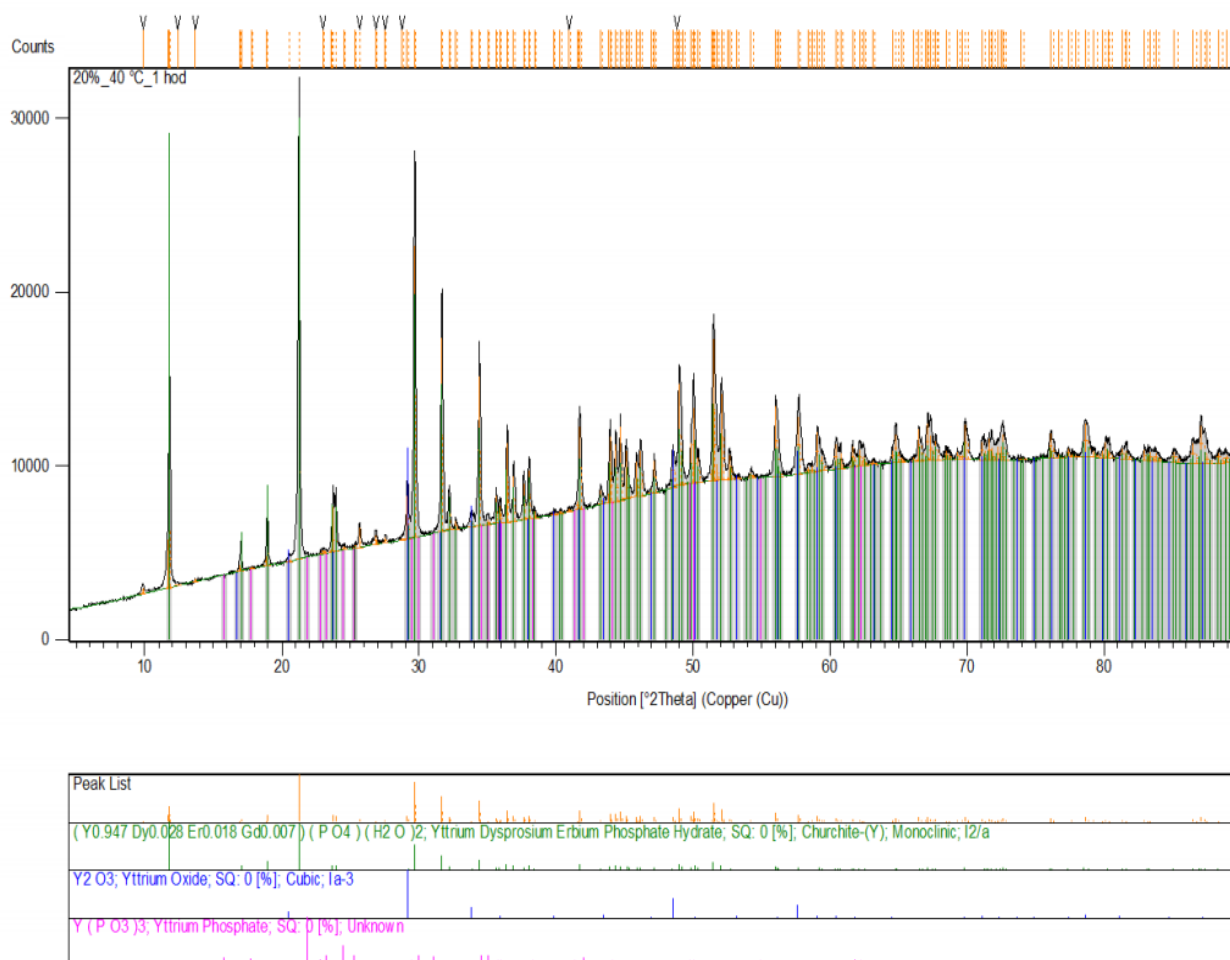
Obrázek 33: Infračervené spektrum vzorek před rafinací, a filtrátů po rafinaci

5.2. Studium vzorků pomocí práškové rentgenové difrakce

Ze získaných dat z měření na infračervené spektroskopii byly vybrány vzorky, které vykazovali největší rozdíly ve složení. Vzorky byly vybrány na analýzu pomocí XRD z důvodu identifikace eventuální fáze, které by ovlivnily slinování, tavení nebo změnu morfologie YPO_4 krystalů.

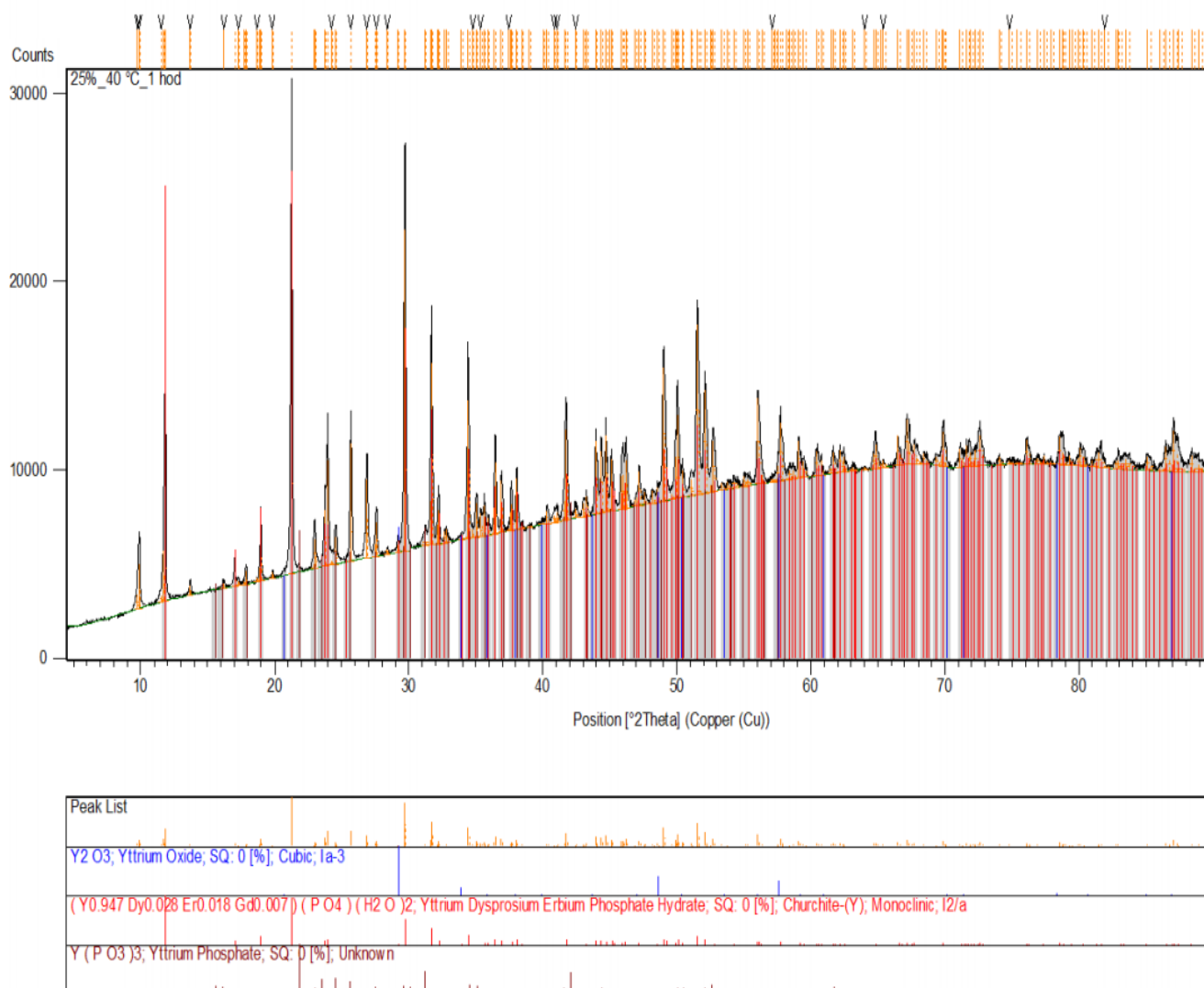
5.2.1. Za konstantního míchání při teplotě 40 °C

Byly změřeny dva vzorky připravené při teplotě reakční směsi 40 °C. Na obrázku 34 je zobrazen difraktogram vzorku (20P-40C-1H), připraveného hodinovou reakcí z kyseliny fosforečné o koncentraci 20 %. Z difraktogramu bylo zjištěno, že vzorek je z většiny tvořen monoklinickými krystaly dihydrátu fosforečnanu yttritého (největší píky při úhlech 12°, 21°, 29°, 31° a 52° 2 θ). Vzorek také obsahuje nezreagovaný Y_2O_3 (píky při úhlech 15°, 23°, 29°, 48° 2 θ), a stopové množství $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ (píky při úhlech 15°, 17°, 23°, 35° a 50° 2 θ). Vzorek také obsahuje fáze (píky při úhlech 10°, 27° a 28° 2 θ), které nebyly součástí databáze spekter.

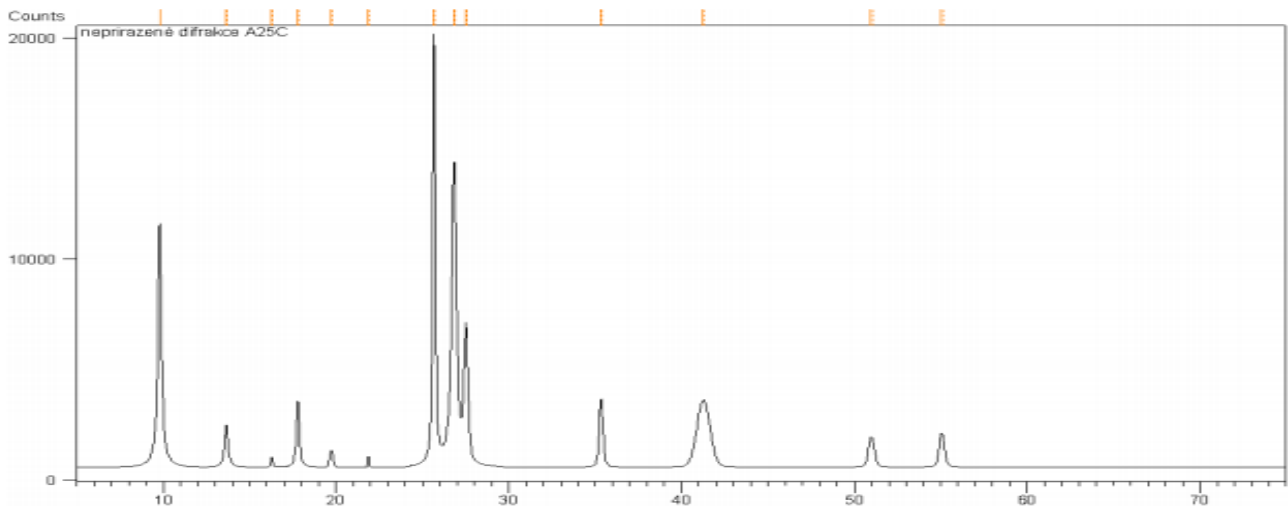


Obrázek 34: Difraktogram vzorku 20P-40C-1H

Na obrázku 35 je zobrazen difraktogram vzorku (25P-40C-1H), připraveného hodinovou reakcí z kyseliny fosforečné o koncentraci 25 %. Z difraktogramu bylo zjištěno, že vzorek je z většiny tvořen monoklinickými krystaly dihydrátu fosforečnanu yttritého (největší píky při úhlech 12°, 21°, 29°, 31°, 34° a 52° 2θ). Vzorek také obsahuje nezreagovaný Y₂O₃ (píky při úhlech 21°, 38° a 43° 2θ), a stopové množství Y(PO₃)₃ (píky při úhlech 15°, 17°, 23°, 35° a 50° 2θ). Vzorek také obsahuje fáze (píky při úhlech 10°, 13°, 27° a 28° 2θ), které nebyly součástí databáze spekter. Vzorek 25P-40C-1H obsahuje poměrově více téhle neznámé fáze, než tomu bylo u vzorku 20P-40C-1H. Neznámá fáze se shoduje s nalezenou neznámou fází v dizertační práci Ing. Jiřího Švece Ph.D (největší píky při úhlech 10°, 13°, 18°, 27°, 28°, 35° a 42° 2θ) (viz obrázek 36). [44]



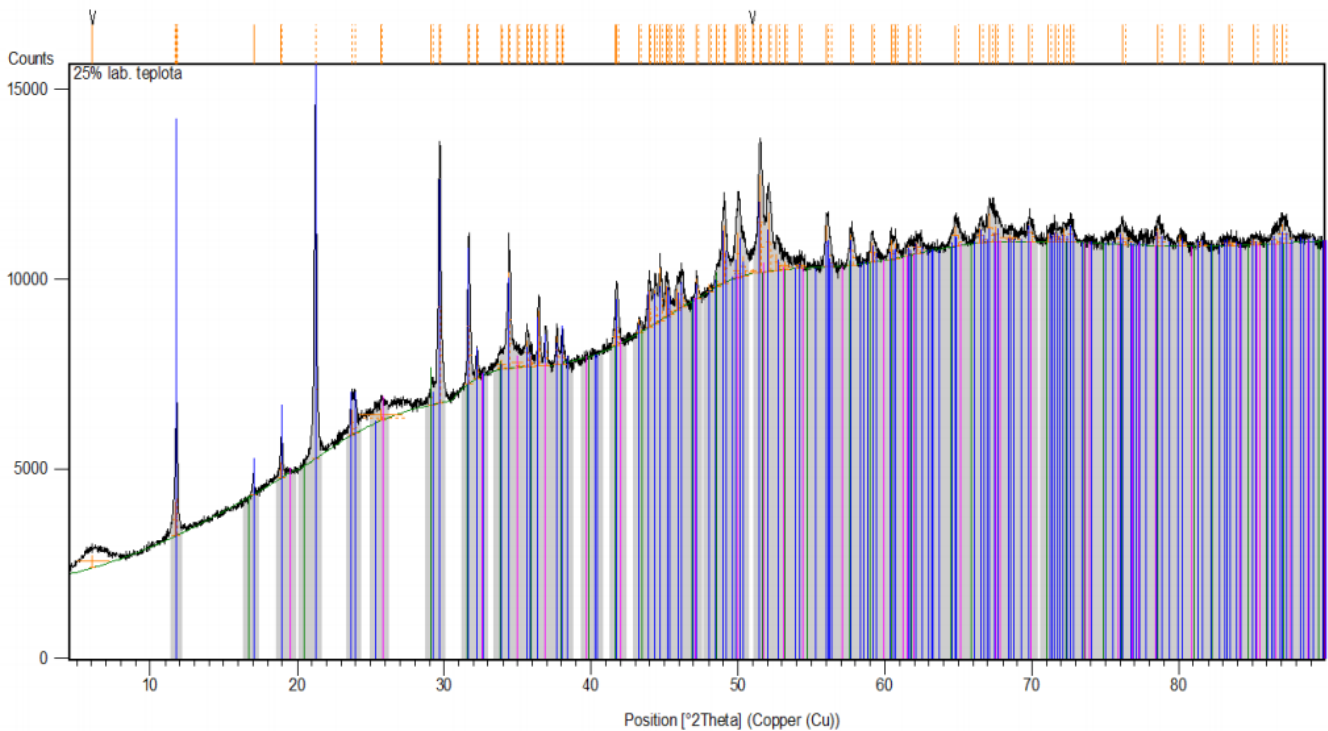
Obrázek 35: Difraktogram vzorku 25P-40C-1H



Obrázek 36: Difraktogram neznámé fáze vzniklý eliminací známých fází. [44]

5.2.2. Bez konstantního míchání

Na obrázku 37 je zobrazen difraktogram vzorku B-25P-1H. Z difraktogramu bylo zjištěno, že vzorek je z většiny tvořen monoklinickými krystaly dihydrátu fosforečnanu yttritého (největší píky při úhlu 12°, 21°, 29°, 31°, 34° a 52° 2θ). Vzorek také obsahuje nezreagovaný Y₂O₃



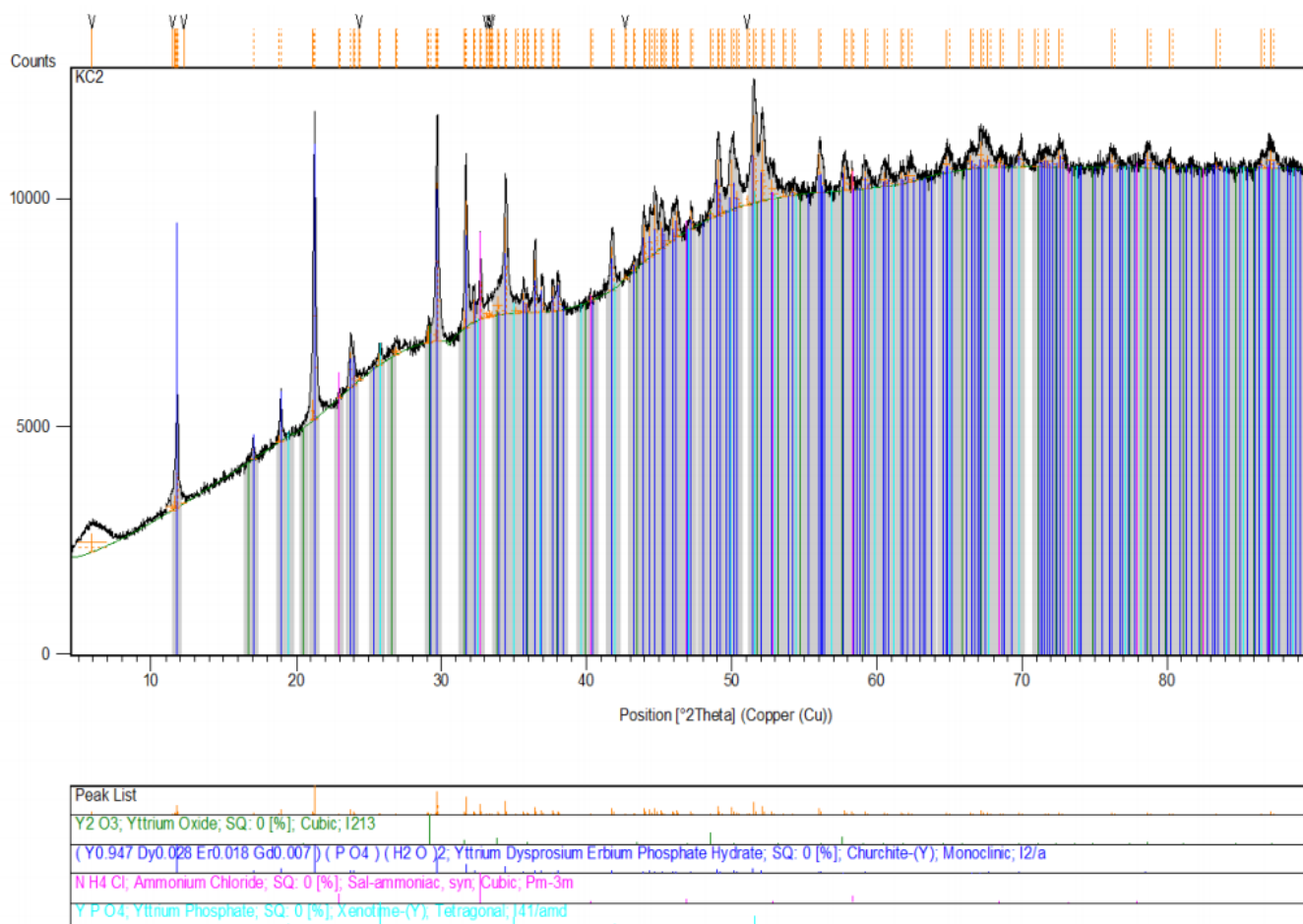
Phase	Chemical Formula	Space Group	Percentage
Y ₂ O ₃ ; Yttrium Oxide	(P O ₄) (H ₂ O) ₂	Cubic; Ia-3	3 [%]
(Y _{0.947} Dy _{0.028} Er _{0.018} Gd _{0.007}) (P O ₄) (H ₂ O) ₂	Yttrium Dysprosium Erbium Phosphate Hydrate	Monoclinic; I2/a	94 [%]
Y (P O ₄); Yttrium Phosphate	Xenotime-(Y)	Tetragonal; I41/amd	3 [%]

Obrázek 37: Difraktogram vzorku B-25P-1H

(píky při úhlech 17°, 21°, 29° a 43° 2θ), a bezvodý fosforečnan yttritý (píky při úhlech 20°, 25°, 32° a 42° 2θ). Vzorek také obsahuje fáze, které nebyly součástí databáze spekter (pík při úhlu 7° 2θ). Výrazně zdvihnuté pozadí je pravděpodobně z části ovlivněno amorfním podílem vzorku a hygroskopicitou vzorku.

5.2.3. Syntézy na bázi $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a sloučenin yttria

Byly změřeny 3 vzorky z této série vzorků, a to KO1, KN1, KC2. Všechny obsahovali fáze nezreagovaných reaktantů. KN1 a KC2 také obsahovalo fáze sekundárních produktů, a to konkrétně NH_4NO_3 pro KN1 a NH_4Cl pro KC2 (píky při úhlech 22°, 32° a 40° 2θ). Oba také obsahovali fáze tetragonálního YPO_4 a KC2 vzorek byl také tvořen monoklinickými krystaly dihydrátu fosforečnanu yttritého (píky při úhlech 20°, 25°, 32°, 36°, 42° a 50° 2θ) (viz obrázek 38). Výrazně zdvihnuté pozadí je pravděpodobně z části ovlivněno amorfním podílem vzorku a hygroskopicitou vzorku.



Obrázek 38: Difraktogram vzorku KC2

5.3. Studium vzorků pomocí skenovacího elektronového mikroskopu

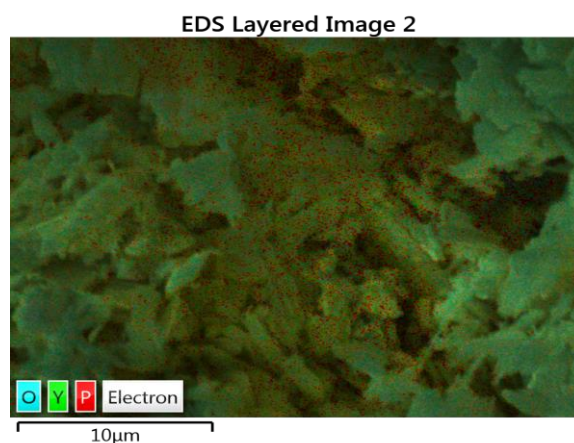
Ze získaných dat z měření na infračervené spektroskopii byly vybrány vzorky, které vykazovali největší rozdíly ve složení. Vzorky byly vybrány na analýzu pomocí SEM z důvodu identifikace tvaru a velikosti částic, co výrazně ovlivňuje slinování, tavení nebo změnu morfologie YPO_4 krystalů. Vzorky byly morfologicky velmi podobné, proto jsou níže uvedeny snímky jenom ze syntézy za konstantního míchání při teplotě 40 °C.

5.3.1. Za konstantního míchání při teplotě 40 °C

Ze získaných dat z měření na infračervené spektroskopii byl největší poměrový rozdíl anhydridu a dihydrátu získán ze syntézy při 40 °C. Vzorek 20P-40C-1H obsahoval poměrově nejvíce dihydrátu a vzorek 25P-40C-1H obsahoval poměrově nejvíce anhydridu. Na obrázku 39 je zobrazena prvková mapa vzorku 20P-40C-1H a v tabulce 5 jsou uvedeny molární poměry prvků tohoto vzorku. Molární poměr prvků P/Y ve vzorku je 1,04, což znamená, že se ve vzorku nenachází jenom čistý YPO_4 či hydrát této sloučeniny, které oba mají molární poměr P/Y 1. Na obrázcích 40 a 42 jsou zobrazeny fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu pro vzorek 20P-40C-1H, kde obrázek 40 je při 2500× zvětšení a obrázek 42 při 10000× zvětšení. Na fotografiích lze pozorovat, že vzorek je tvořen destičkovitými útvary, které mají neuspořádaný charakter. Destičky vytváří shluky, způsobené společnou krystalizací a agregáty, z důvodu sušení.

Tabulka 5: Molární poměr prvků vzorku 20P-40C-1H

Prvek	Molární zlomek [%]
O	73,44
P	13,52
Y	13,04

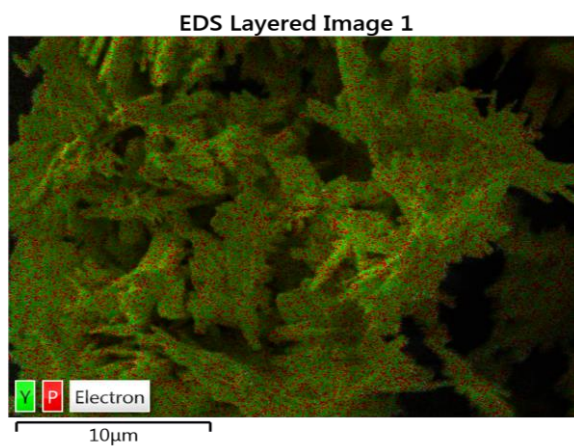


Obrázek 39: Prvková mapa vzorku 20P-40C-1H

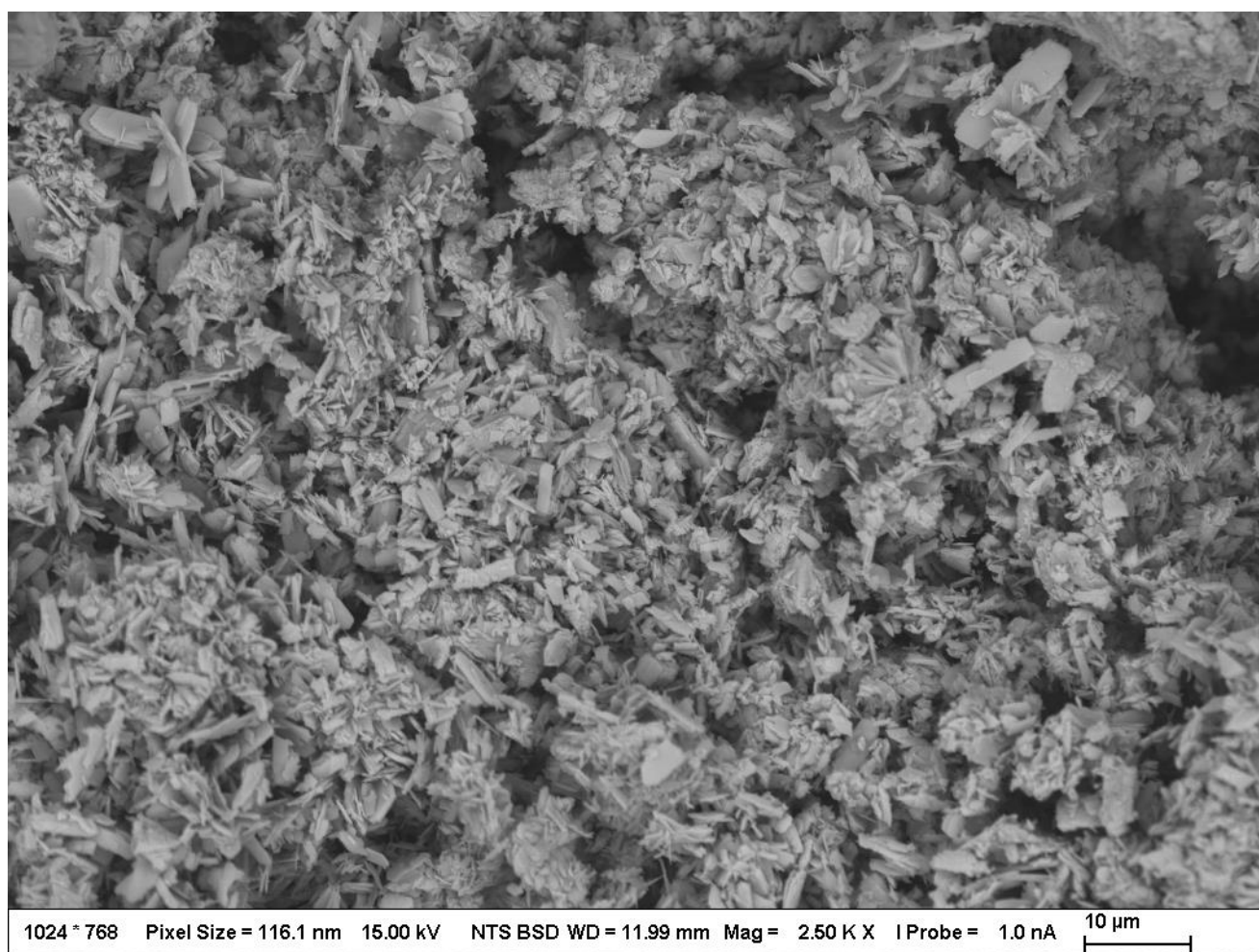
Na obrázku 41 je zobrazena prvková mapa vzorku 25P-40C-1H a v tabulce 6 jsou uvedeny molární poměry prvků tohoto vzorku. Molární poměr prvků P/Y ve vzorku je 1,04, což znamená, že se ve vzorku nenachází jenom čistý YPO_4 či hydrát této sloučeniny, které oba mají molární poměr P/Y 1. Porovnáním molárních poměrů prvků P/Y obou vzorků je rozdíl minimální. Z důvodu příliš malých částic a celkové homogenity vzorků se při zbylých vzorcích (až na už prvková mapa nevyhodnocovala. Na obrázcích 43 a 44 jsou zobrazeny fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu pro vzorek 25P-40C-1H, kde obrázek 43 je při 2500× zvětšení a obrázek 44 při 10000× zvětšení. Morfologicky se vzorky 20P-40C-1H a 25P-40C-1H příliš neliší.

Tabulka 6: Molární poměr prvků vzorku 25P-40C-1H

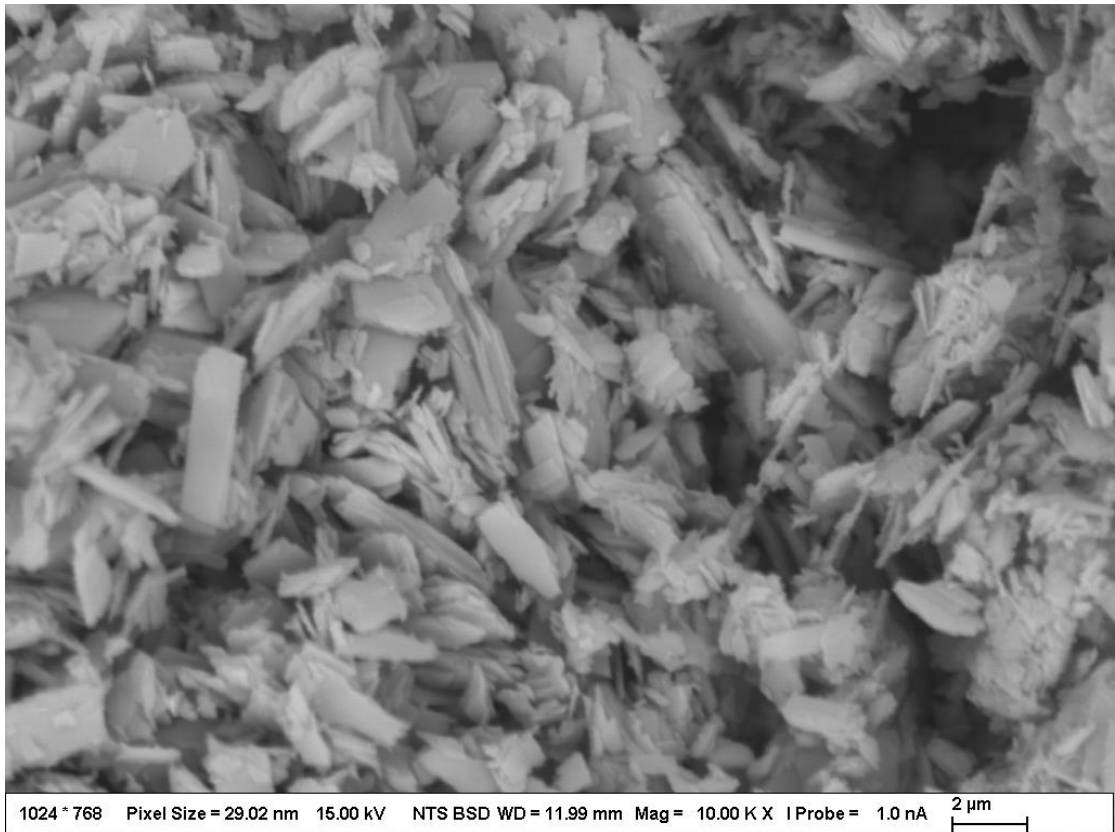
Prvek	Molární zlomek [%]
O	76,57
P	11,93
Y	11,50



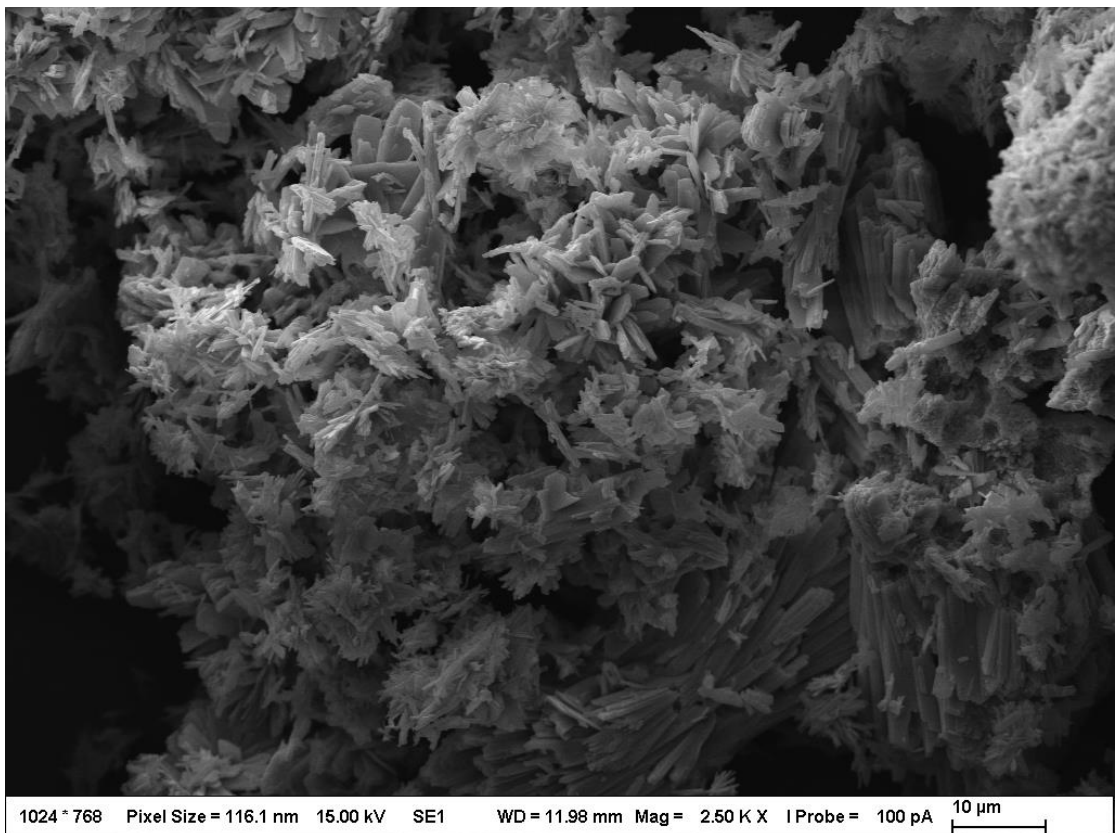
Obrázek 41: Prvková mapa vzorku 25P-40C-1H



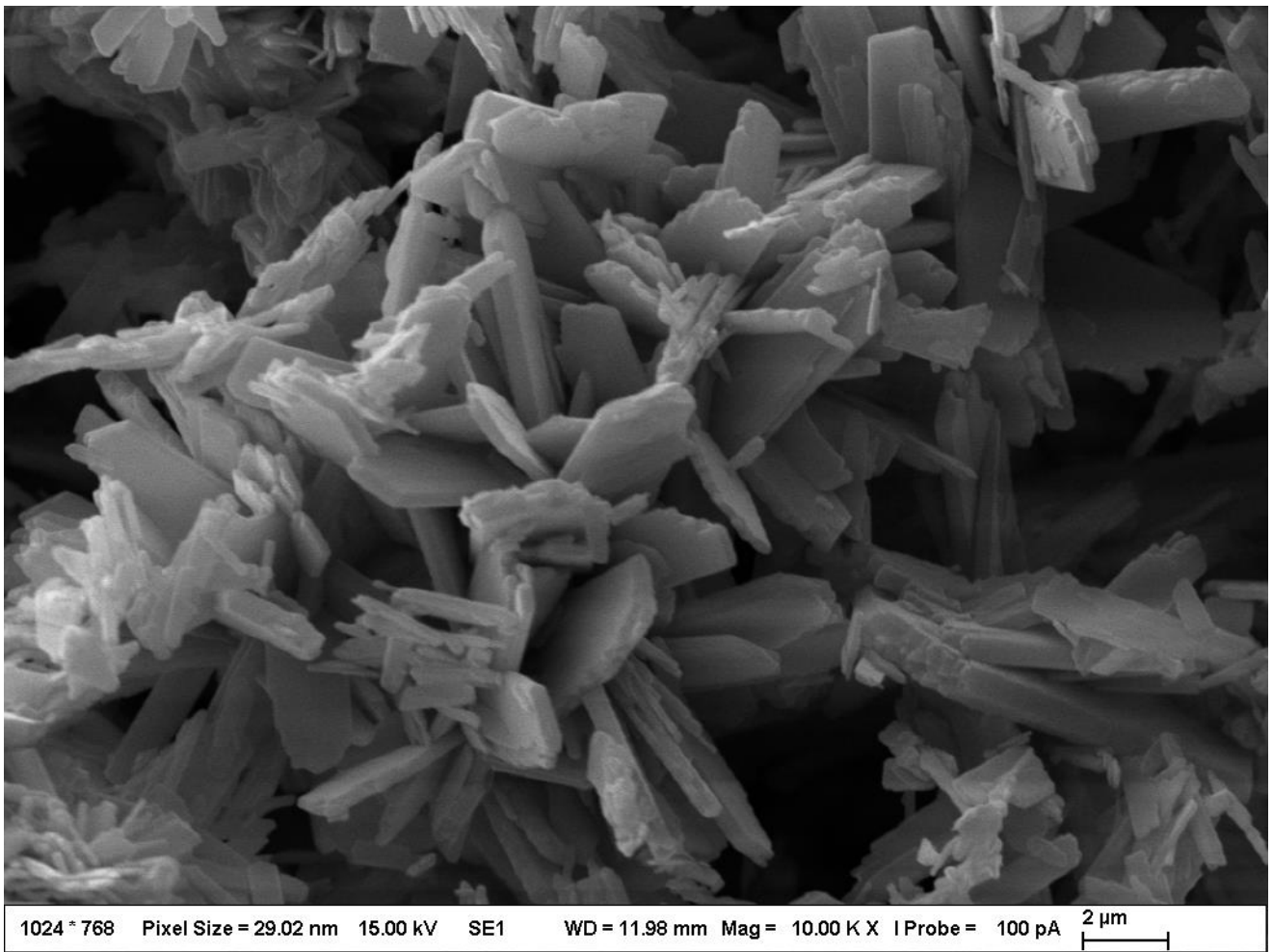
Obrázek 40: Vzorek 20P-40C-1H zvětšen 2500×



Obrázek 42: Vzorek 20P-40C-1H zvětšen 10000×



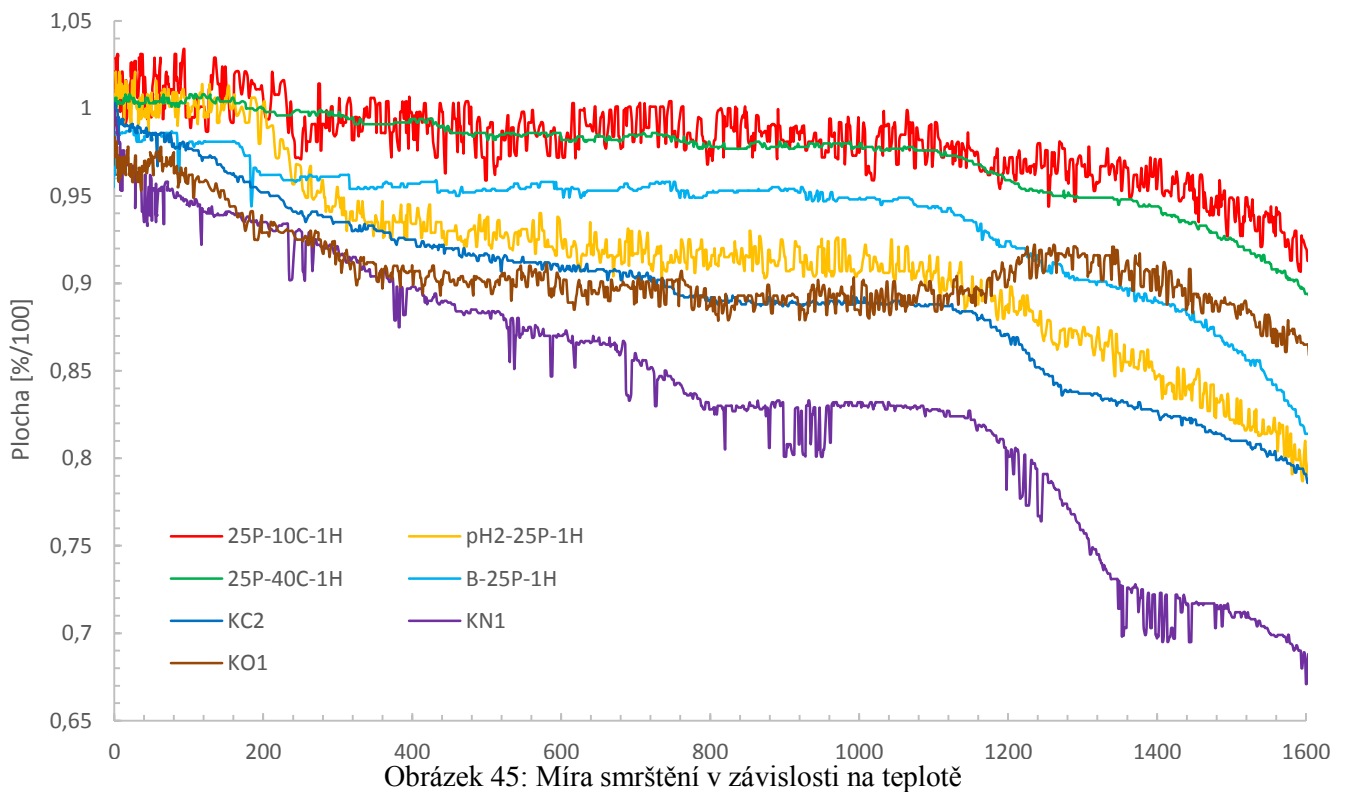
Obrázek 43: Vzorek 25P-40C-1H zvětšen 2500×



Obrázek 44: Vzorek 25P-40C-1H zvětšen 10000×

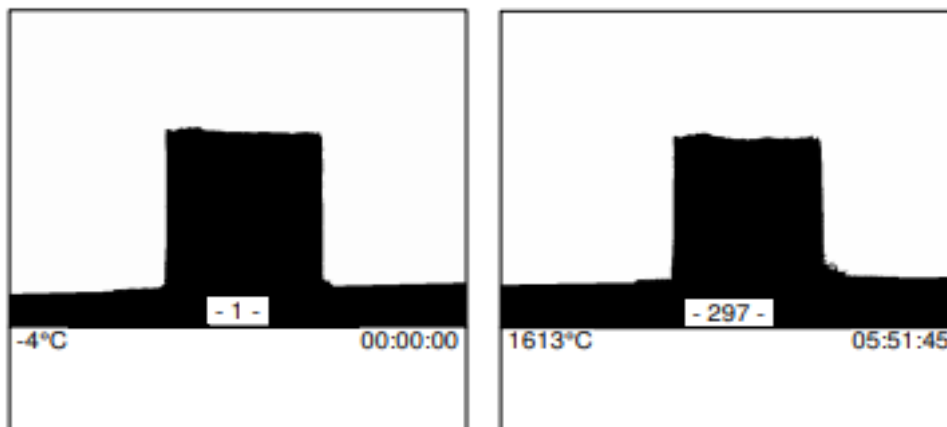
5.4. Studium vzorků pomocí žárové mikroskopie

Byla provedena analýza na žárovém mikroskopu z důvodu zjištění změn způsobených působením vysokých teplot, zejména posouzení přítomnosti pojivových či slinutých fází. Na obrázku 45 je zobrazen graf míry smrštění ploch siluet jednotlivých vzorků. U všech vzorků bylo prvních 5 % objemu pravděpodobně způsobeno dosušením vzorku, smrštění v intervalu 1050-1350 °C bylo pravděpodobně způsobeno rozkladem $Y(PO_3)_3$. U vzorcích KN1 a KC2 v teplotním intervalu 600 °C až 800 °C docházelo pravděpodobně k rozkladu sekundárních produktů.



5.4.1. Za konstantního míchání při teplotě 10 °C

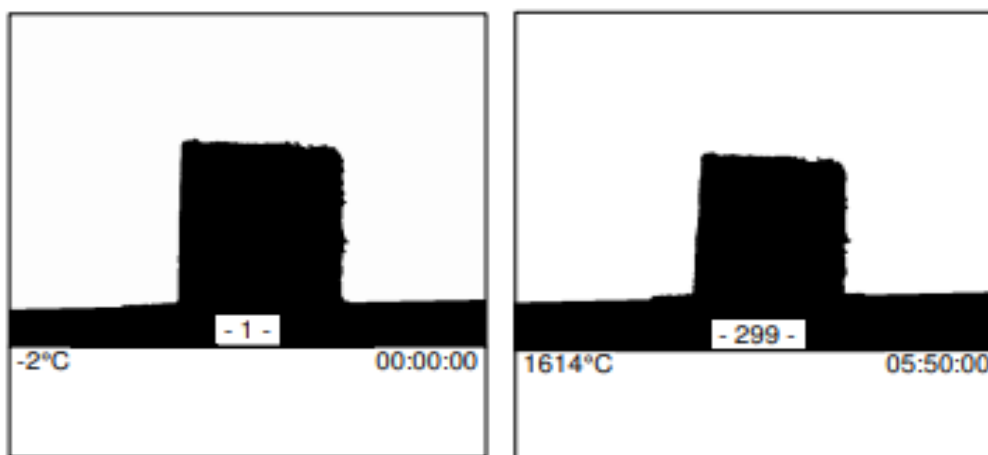
Na obrázku 46 je zobrazena fotografie ze začátku měření nalevo, a napravo na konci měření. Měřilo se rychlostí 5 °C/min z laboratorní teploty na teplotu 1613 °C. Tvar vzorku se nezměnil, nedá se říct, že by došlo ke slinování, došlo jenom ke smrštění vzorku. Z důvodu tvaru krystalů zjištěných na SEM (viz kapitola 5.3.1.) se plocha vzorku smrštila jenom na 92 % původního vzorku.



Obrázek 46: Snímky ze žárové mikroskopie pro vzorek 25P-10C-1H

5.4.2. S okyselenou vodou na ředění H₃PO₄ s pH 2,2

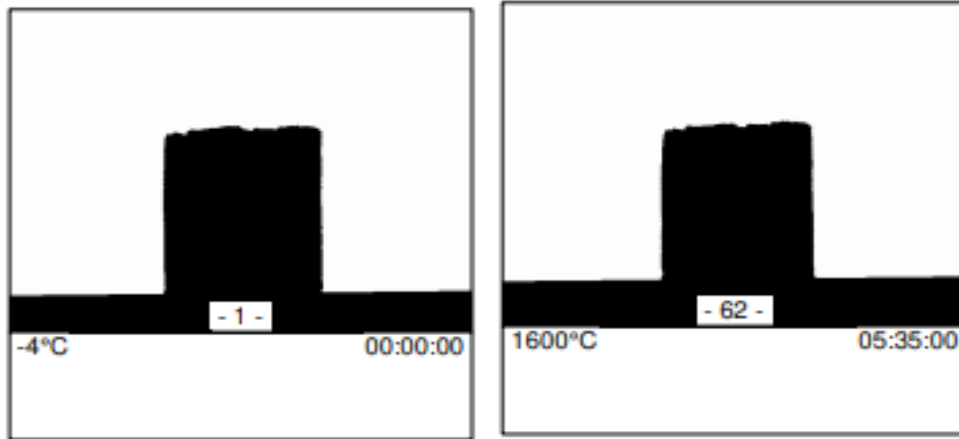
Na obrázku 47 je zobrazena fotografie ze začátku měření nalevo, a napravo na konci měření. Měřilo se rychlostí 5 °C/min z laboratorní teploty na teplotu 1614 °C. Tvar vzorku se nezměnil, nedá se říct, že by došlo ke slinování, došlo jenom ke smrštění vzorku. Z důvodu velikostně jednodušších krystalů zjištěných na SEM (viz kapitola 5.3.2.) se plocha vzorku smrštila na 78 % původního vzorku, tedy smrštil se více než tomu bylo u vzorku 25P-10C-1H.



Obrázek 47: Snímky ze žárové mikroskopie pro vzorek pH2-25P-1H

5.4.3. Za konstantního míchání při teplotě 40 °C

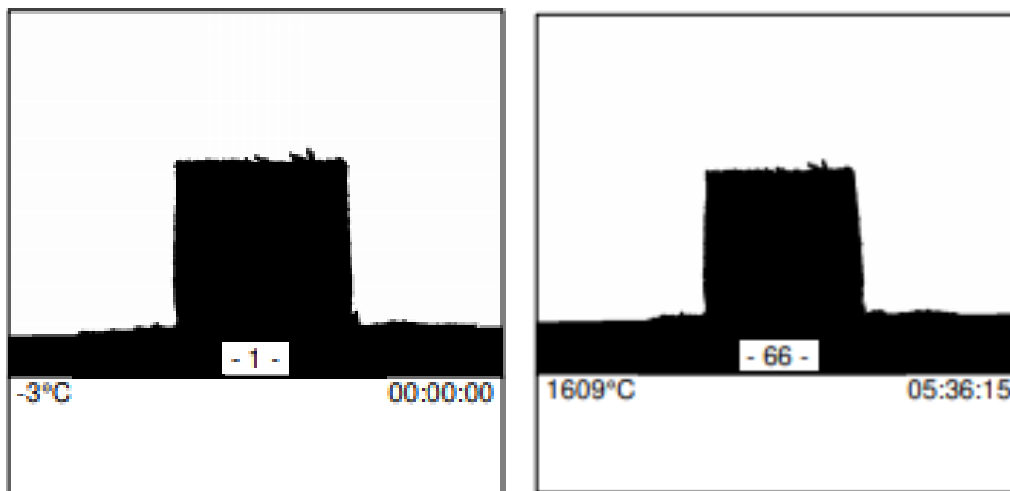
Na obrázku 48 je zobrazena fotografie ze začátku měření nalevo, a napravo na konci měření. Měřilo se rychlostí 5 °C/min z laboratorní teploty na teplotu 1600 °C. Tvar vzorku se nezměnil, nedá se říct, že by došlo ke slinování, došlo jenom ke smrštění vzorku. Z důvodu tvaru krystalů zjištěných na SEM (viz kapitola 5.3.3.) se plocha vzorku smrštila jenom na 89 % původního vzorku.



Obrázek 48: Snímky ze žárové mikroskopie pro vzorek 25P-40C-1H

5.4.4. Bez konstantního míchání

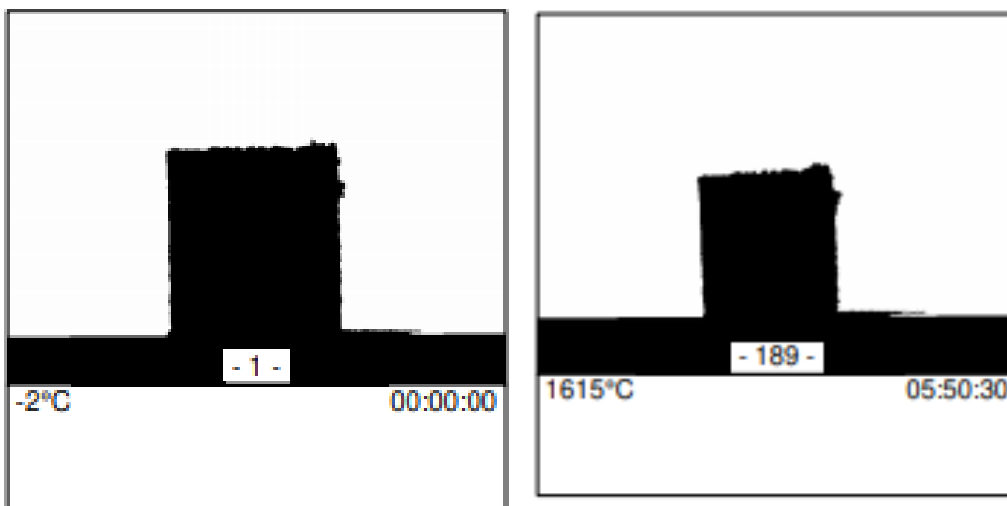
Na obrázku 49 je zobrazena fotografie ze začátku měření nalevo, a napravo na konci měření. Měřilo se rychlostí 5 °C/min z laboratorní teploty na teplotu 1609 °C. Tvar vzorku se nezměnil, nedá se říct, že by došlo ke slinování, došlo jenom ke smrštění vzorku. Z důvodu velikostně jednotnějších krystalů zjištěných na SEM (viz kapitola 5.3.4.) se plocha vzorku smrštila na 76 % původního vzorku.



Obrázek 49: Snímky ze žárové mikroskopie pro vzorek B-25P-1H

5.4.5. Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ a následní rafinace

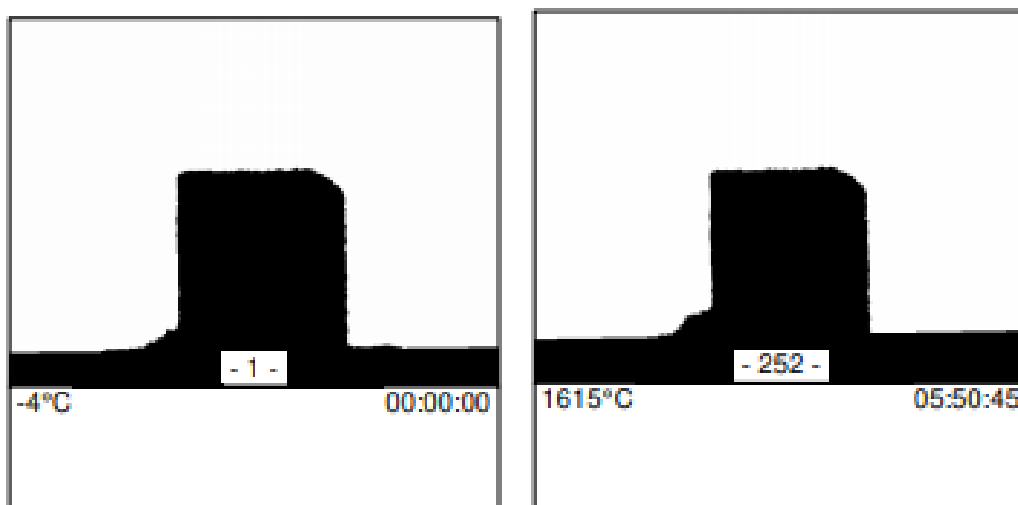
Na obrázku 50 je zobrazena fotografie ze začátku měření nalevo, a napravo na konci měření. Měřilo se rychlostí $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ z laboratorní teploty na teplotu $1615\text{ }^\circ\text{C}$. Tvar vzorku se nezměnil, nedá se říct, že by došlo ke slinování, došlo jenom ke smrštění vzorku. Plocha vzorku se smrštila na 68 % původního vzorku. Největší smrštění nastalo v intervalu teplot $1050\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$ což pravděpodobně odpovídá rozkladu $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ a začátku slinovacího procesu.



Obrázek 50: Snímky ze žárové mikroskopie pro vzorek KN1

5.4.6. Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a Y_2O_3 a následní rafinace

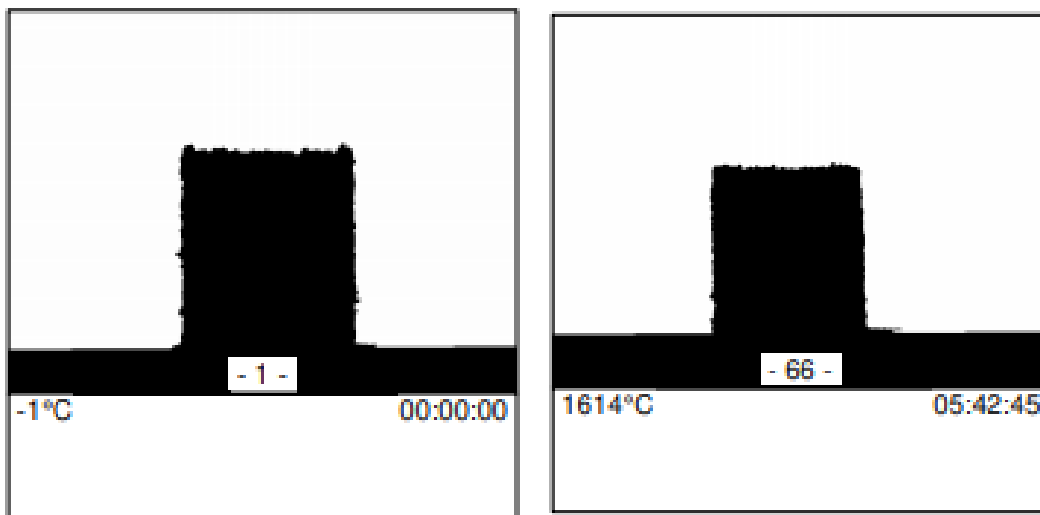
Na obrázku 51 je zobrazena fotografie ze začátku měření nalevo, a napravo na konci měření. Měřilo se rychlostí $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ z laboratorní teploty na teplotu $1615\text{ }^\circ\text{C}$. Tvar vzorku se nezměnil, nedá se říct, že by došlo ke slinování, došlo jenom ke smrštění vzorku. Plocha vzorku se smrštila na 86 % původního vzorku.



Obrázek 51: Snímky ze žárové mikroskopie pro vzorek KO1

5.4.7. Za použití $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a YCl_3 a následní rafinace

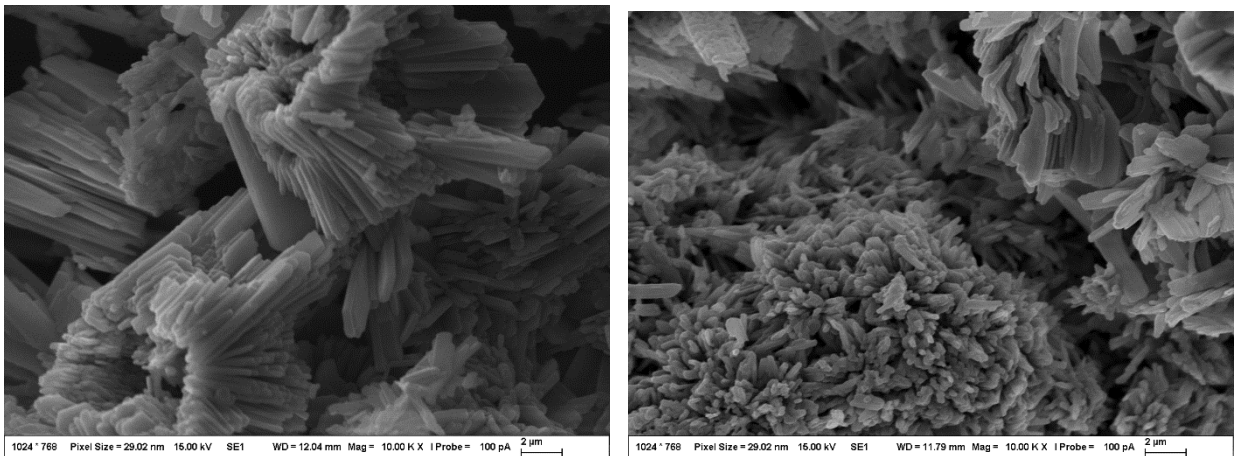
Na obrázku 52 je zobrazena fotografie ze začátku měření nalevo, a napravo na konci měření. Měřilo se rychlostí $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ z laboratorní teploty na teplotu $1614\text{ }^\circ\text{C}$. Tvar vzorku se nezměnil, nedá se říct, že by došlo ke slinování, došlo jenom ke smrštění vzorku. Plocha vzorku se smrštila na 88 % původního vzorku.



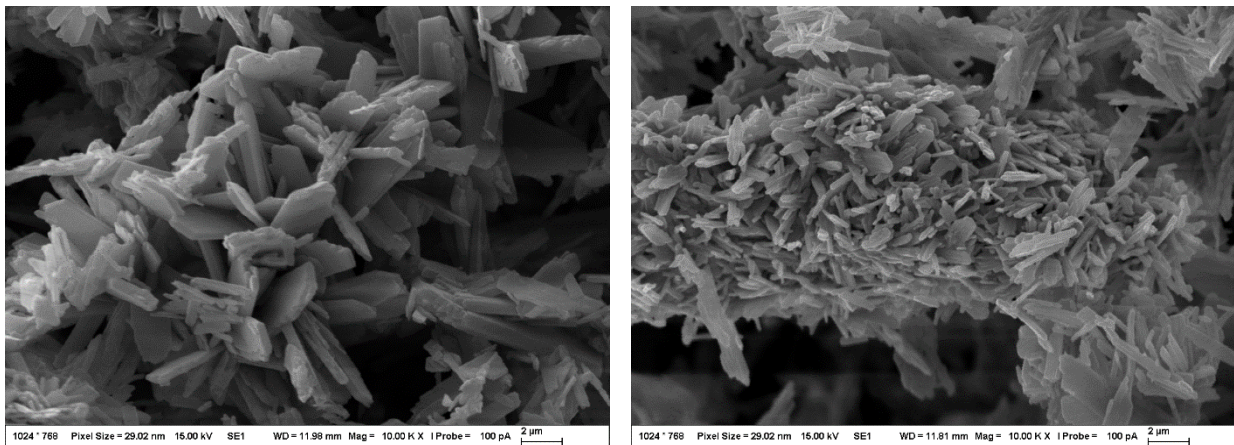
Obrázek 52: Snímky ze žárové mikroskopie pro vzorek KC2

5.5. Studium vzorků po výpalu pomocí skenovacího elektronového mikroskopu

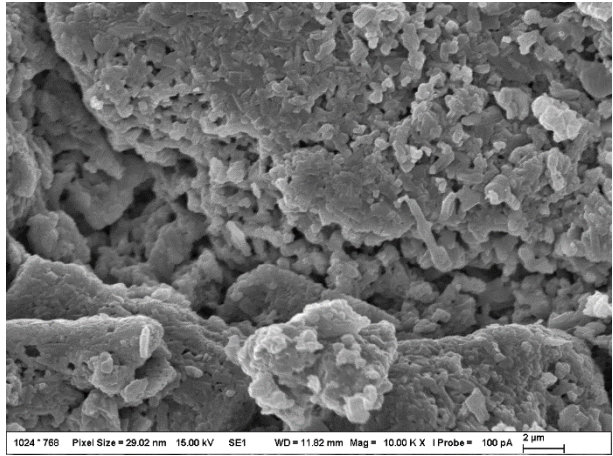
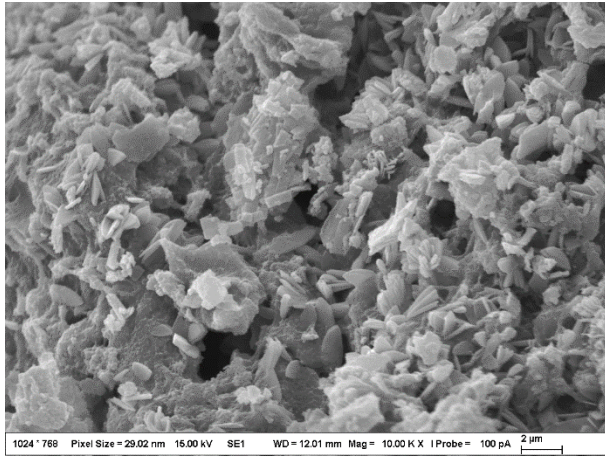
Vzorky, které byly podrobeny měření na žárovém mikroskopu (viz kapitola 5.4.), byly následně měřeny na elektronovém mikroskopu pro zjištění vlivu výpalu na povrch vzorku. Na obrázku 53 je možné pozorovat krystalky vzorku 25P-10C-1H před (vlevo) a po (vpravo) výpalu, krystalky se mírně smrštily. Lze také pozorovat počátek slinutí. Tavenina, či přítomnosti jiných (ideálně pojivových) fází mezi původními krystaly vzorku nebyly pozorovány. Podobný jev lze pozorovat i na krystalcích vzorku 25P-40C-1H (viz obrázek 54). Na vzorcích KN1 (viz obrázek 55) a B-25P-1H (viz obrázek 56) lze výše popsané jevy pozorovat ve větší míře, ale stále se nedá říct že by došlo ke slinutí.



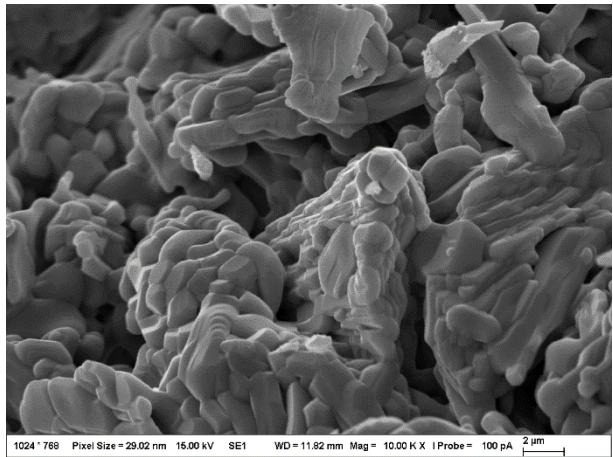
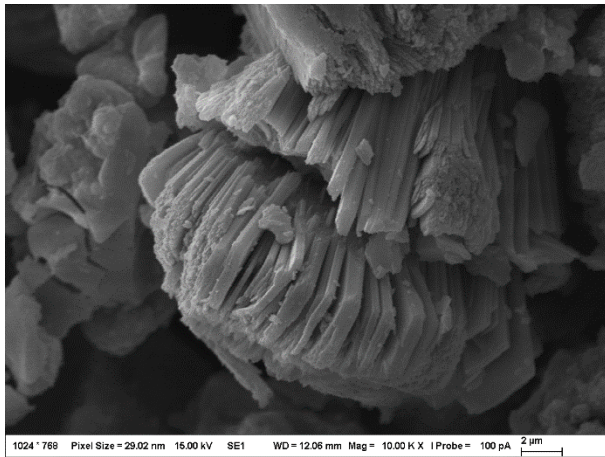
Obrázek 53: Vzorek 25P-10C-1H před (vlevo) a po (vpravo) měření na žárovém mikroskopu



Obrázek 54: Vzorek 25P-40C-1H před (vlevo) a po (vpravo) měření na žárovém mikroskopu



Obrázek 55: Vzorek KN1 před (vlevo) a po (vpravo) měření na žárovém mikroskopu



Obrázek 56: Vzorek B-25P-1H před (vlevo) a po (vpravo) měření na žárovém mikroskopu

6. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo syntetizovat fosfátové pojivo na bázi Y_2O_3 - P_2O_5 - H_2O . Nejprve byla udělána literární rešerše dané problematiky a následně byly vybrány a upraveny syntézy pro výrobu CBPC a upraveny za cílem podpoření vzniku kyselého fosfátu.

Analýzou na infračervené spektrometrii bylo prokázáno, že vzorky vzniklé syntézou z H_3PO_4 a Y_2O_3 byly výhradně tvořeny z YPO_4 , ve formě anhydridu, či hydrátu. Z tohoto důvodu byly vyzkoušeny i jiné reaktanty. Ze všech syntéz byl největší poměrový rozdíl mezi anhydridem a dihydrátem získán ze syntézy při 40 °C. A to konkrétně vzorek 20P-40C-1H obsahoval poměrově nejvíce dihydrátu a vzorek 25P-40C-1H obsahoval poměrově nejvíce anhydridu. Právě proto byly tyto vzorky vybrány na další analýzy. Z dalších typů syntéz byl vždy vybrán jenom jeden vzorek na další analýzy.

Každý vybraný vzorek byl podle měření na XRD databázi tvořen z větší části $YPO_4 \cdot 2H_2O$ a malým množstvím nezreagovaných reaktantů a stopovým množstvím $Y(PO_3)_3$. Bylo také zjištěno, že vzorky obsahovali také fáze, které nebyly součástí databáze. Vzorky B-25P-1H, KN1 a KC2 měli výrazně zvýšené pozadí, co bylo pravděpodobně z části ovlivněno amorfním podílem a hygroskopicitou vzorku.

Ze skenovacího elektronového mikroskopu byly vyhotoveny snímky morfologie povrchu vzorků a prvkové mapy. Bylo zjištěno, že všechny vzorky byly z větší míry tvořeny destičkovitými útvary. Tyto útvary tvořili agregáty. Lišila se distribuce velikostí těchto destiček. Na vzorku KN1 bylo možné také sledovat různé typy krystalů, a to konkrétně velké hladké částice spolu i s menšími destičkovitými. Tyto krystalky byly pravděpodobně odlišné modifikace fosforečnanu yttritého. Z prvkové mapy byl zjištěn poměr P/Y ve vzorkách, který byl jenom o něco větší než jedna, teda nedá se říct, že by ve vzorku byl obsažen větší poměr kondenzovaných fosfátů.

Měření na žárovém mikroskopu byl zjištěno u všech mírné smrštění. Přítomnost taveniny, či pojivových fází mezi původními krystaly vzorku nebyly pozorovány. Nedá se tedy říct, že by proběhlo slinování, nýbrž jeho počátek, co bylo následně potvrzeno měřením na SEM po tomto výpalu.

Použitými syntézami a jejich modifikacemi se nepodařilo připravit $Y(H_2PO_4)_3$ protože yttrium bylo příliš zásadité, tedy došlo k plné neutralizaci kyseliny fosforečné za vzniku YPO_4 . Měření pomocí XRD byl prokázán vznik nové krystalické fáze, ale její přítomností se ve vzorcích podrobených výpalu neprojevil výrazný vliv na slinování nebo jiné pojení krystalů a částic hlavních produktů syntéz.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Binding agent, Designing Buildings Wiki: Share your construction industry knowledge [online]. Velká Británie: Designing Buildings Limited [cit. 2020-03-26]. Dostupné z: https://www.designingbuildings.co.uk/wiki/Binding_agent
- [2] Gonçalves, M. C., & Margarido, F. (Eds.). (2015). Materials for Construction and Civil Engineering. doi:10.1007/978-3-319-08236-3
- [3] WAGH, Arun S. Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications. 1st ed. Oxford: Elsevier, 2004, 283 s. ISBN 00-804-4505-5.
- [4] ČSN EN 197-1 (722101), 2001. Cement: Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití.
- [5] Kale, H. V. (1978). Binders Used in Ceramic Industry. Transactions of the Indian Ceramic Society, 37(2), 60–64. doi:10.1080/0371750x.1978.10840672
- [6] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. Technologie keramiky. 1. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900-8606-3.
- [7] CURTIS, C. E. (1957). Properties of Yttrium Oxide Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 40(8), 274–278. doi:10.1111/j.1151-2916.1957.tb12619.x
- [8] Haynes, William M., ed. (2011). CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd ed.). CRC Press. p. 4.99. ISBN 978-1439855119.
- [9] TOMŠŮ, František a Štefan PALČO. Žárovzporné materiály, Díl IV: Netvarové žárovzporné materiály. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2009. s. 11. ISBN 978-80-02-02170-4. Dostupné také z: <https://kramerius-vs.mzk.cz/uuid/uuid:2adfad80-e570-11e8-9984-005056825209>
- [10] Topley, B. (1949). The condensed phosphates. Quarterly Reviews, Chemical Society, 3(4), 345. doi:10.1039/qr9490300345
- [11] The Effects of pH on Solubility. The LibreTexts [online]. California, USA [cit. 2020-01-29]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Principles_of_Modern_Chemistry_\(Oxtoby_et_al.\)/UNIT_4%3A_EQUILIBRIUM_IN_CHEMICAL_REACTIONS/16%3A_Solubility_and_Precipitation_Equilibria/16.4%3A_The_Effects_of_pH_on_Solubility](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Principles_of_Modern_Chemistry_(Oxtoby_et_al.)/UNIT_4%3A_EQUILIBRIUM_IN_CHEMICAL_REACTIONS/16%3A_Solubility_and_Precipitation_Equilibria/16.4%3A_The_Effects_of_pH_on_Solubility)

- [12] Phosphorus. Royal Society of Chemistry: Periodic Table [online]. Velká Británie [cit. 2019-12-18]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/15/phosphorus>
- [13] The Element Phosphorus. Jefferson Lab [online]. [cit. 2019-12-18]. Dostupné z: <https://education.jlab.org/itselemental/ele015.html>
- [14] Speight, J. G. (2017). Industrial Inorganic Chemistry. Environmental Inorganic Chemistry for Engineers, 111–169. doi:10.1016/b978-0-12-849891-0.00003-5
- [15] MAHAJAN, Subhash. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Spojené království: Pergamon, 2001. ISBN 9780080523583.
- [16] Wagh, A. S. (2013). Recent Progress in Chemically Bonded Phosphate Ceramics. ISRN Ceramics, 2013, 1–20. doi:10.1155/2013/983731
- [17] Wagh, A. S., & Jeong, S. Y. (2003). Chemically Bonded Phosphate Ceramics: III, Reduction Mechanism and Its Application to Iron Phosphate Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 86(11), 1850–1855. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03571.x
- [18] Aluminum: CHEMICAL ELEMENT. ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA [online]. [cit. 2020-01-21]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/aluminum>
- [19] Alumina: CHEMICAL ELEMENT. ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA [online]. [cit. 2020-01-21]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/alumina>
- [20] Yttrium: CHEMICAL ELEMENT. ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA [online]. [cit. 2020-01-21]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/yttrium>
- [21] Yttrium Oxide (Y₂O₃) Nanoparticles: Properties, Applications [online]. 2013 [cit. 2020-01-22]. Dostupné z: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3345>
- [22] Xu, F. M., Zhang, Z. J., Shi, X. L., Tan, Y., & Yang, J. M. (2011). Effects of adding yttrium nitrate on the mechanical properties of hot-pressed AlN ceramics. Journal of Alloys and Compounds, 509(35), 8688–8691. doi:10.1016/j.jallcom.2011.05.110
- [23] HLAVÁČ, Jan. Základy technologie silikátů. Praha: SNTL, 1981. s. 493. Dostupné také z: <https://kramerius-vs.mzk.cz/uuid/uuid:d7a7d870-fd81-11e8-9210-5ef3fc9bb22f>
- [24] Li, Y., Chen, G., Zhu, S. et al. Preparation of an aluminium phosphate binder and its influence on the bonding strength of coating. Bull Mater Sci **42**, 200 (2019). <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1912-3>

- [25] Borovkova, L. B., Lukin, E. S., Poluboyarinov, D. N., & Sapozhnikova, E. B. (1970). Sintering and properties of yttrium oxide ceramics. *Refractories*, 11(11-12), 717–722. doi:10.1007/bf01290589
- [26] Hetherington, C. J., Jercinovic, M. J., Williams, M. L., & Mahan, K. (2008). Understanding geologic processes with xenotime: Composition, chronology, and a protocol for electron probe microanalysis. *Chemical Geology*, 254(3-4), 133–147. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.05.020
- [27] Ludmila S. Ivashkevich, Alexander S. Lyakhov a Anatoly F. Selevich. PREPARATION AND STRUCTURE OF THE YTTRIUM PHOSPHATE DIHYDRATE $YPO_4 \cdot 2H_2O$. *Phosphorus Research Bulletin*. 2013, , 045-050. DOI: 10.3363/prb.28.45.
- [28] Mindat [online], 1993. Hudson Institute of Mineralogy [cit. 2020-06-14]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/>
- [29] Mindat [online], 1997. Hershel Friedman and Minerals.net [cit. 2020-06-14]. Dostupné z: <https://www.minerals.net/>
- [30] Frost, R. L., López, A., Scholz, R., Xi, Y., & Filho, M. C. (2014). A vibrational spectroscopic study of the phosphate mineral churchite (REE)(PO_4) $\cdot 2H_2O$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 127, 429–433. doi:10.1016/j.saa.2014.02.100
- [31] Bamzai, K. K., Kachroo, N., Singh, V., & Verma, S. (2013). Synthesis, Characterization, and Thermal Decomposition of Pure and Dysprosium Doped Yttrium Phosphate System. *Journal of Materials*, 2013, 1–8. doi:10.1155/2013/359514
- [32] Yan, B., & Xiao, X. (2010). Hydrothermal Synthesis, Microstructure and Photoluminescence of Eu^{3+} -Doped Mixed Rare Earth Nano-Orthophosphates. *Nanoscale Research Letters*, 5(12), 1962–1969. doi:10.1007/s11671-010-9733-8
- [33] Briche, S., Zambon, D., Boyer, D., Chadeyron, G., & Mahiou, R. (2006). Sol–gel derived $Y(PO_3)_3$ polyphosphate: Synthesis and characterization. *Optical Materials*, 28(6-7), 615–620. doi:10.1016/j.optmat.2005.09.029
- [34] JANČÁŘOVÁ, Irena, Luděk JANČÁŘ a Mendelova zemědělská a lesnická univerzita. *Analytická chemie*. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2003. s. 144. ISBN 80-7157-647-6. Dostupné také z: <http://www.digitalniknihovna.cz/mzk/uuid/uuid:2c268870-b412-11e2-8c63-5ef3fc9ae867>

- [35] Jacox, M. E., & Thompson Guest researcher, National, W. E. (2005). Infrared spectrum of the $\text{NH}_4\text{-dn}^+$ cation trapped in solid neon. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(5), 768. doi:10.1039/b414641g
- [36] Klähn, M., Mathias, G., Kötting, C., Nonella, M., Schlitter, J., Gerwert, K., & Tavan, P. (2004). IR Spectra of Phosphate Ions in Aqueous Solution: Predictions of a DFT/MM Approach Compared with Observations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(29), 6186–6194. doi:10.1021/jp048617g
- [37] Nasikas, Nektarios & Drakopoulos, V. & Sen, Sabyasachi & Papatheodorou, George. (2011). Vibrational Modes and the Boson Peak of $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 52.
- [38] Kumar Trivedi, M. (2015). Fourier Transform Infrared and Ultraviolet-Visible Spectroscopic Characterization of Ammonium Acetate and Ammonium Chloride: An Impact of Biofield Treatment. *Modern Chemistry & Applications*, 03(03). doi:10.4172/2329-6798.1000163
- [39] Kawaguchi, K., Ishiwata, T., Hirota, E., & Tanaka, I. (1998). Infrared spectroscopy of the NO_3 radical. *Chemical Physics*, 231(2-3), 193–198. doi:10.1016/s0301-0104(97)00386-8
- [40] Tayal, V. P., Srivastava, B. K., Khandelwal, D. P., & Bist, H. D. (1980). Librational Modes of Crystal Water in Hydrated Solids. *Applied Spectroscopy Reviews*, 16(1), 43–134. doi:10.1080/05704928008081709
- [41] Patel, J. P., & Parsania, P. H. (2018). Characterization, testing, and reinforcing materials of biodegradable composites. *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*, 55–79. doi:10.1016/b978-0-08-100970-3.00003-1
- [42] Methods for Assessing Surface Cleanliness. (2019). *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, Volume 12, 23–105. doi:10.1016/b978-0-12-816081-7.00003-6
- [43] Omid, M., Fatehinya, A., Farahani, M., Akbari, Z., Shahmoradi, S., Yazdian, F., ... Vashae, D. (2017). Characterization of biomaterials. *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*, 97–115. doi:10.1016/b978-0-08-100961-1.00007-4
- [44] ŠVEC, J. Fosfátová pojiva v žárovzdušné aplikaci. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 115 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.