

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

**Studium laboratorních metod přípravy perovskitových sloučenin pro
katalytické účely**

Bc. Veronika Krejčíková

Diplomová práce
2018

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Veronika Krejčíková**
Osobní číslo: **C16511**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Anorganická technologie**
Název tématu: **Studium laboratorních metod přípravy perovskitových sloučenin pro katalytické účely**
Zadávací katedra: **Katedra anorganické technologie**

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

Perovskitové sloučeniny nacházejí v průmyslu velmi široké uplatnění. Jedním z možných využití těchto sloučenin je příprava katalyzátorů pro vysokoteplotní rozklad N_2O . Fyzikálně-chemické vlastnosti práškových materiálů jsou dány nejen jejich chemickým složením, ale také způsobem přípravy. Ve své diplomové práci se zaměřte zejména na popis vlivu způsobu přípravy na finální vlastnosti připravených materiálů na bázi perovskitů.

1. Proveďte literární rešerši zaměřenou jednak na možnosti likvidace emisí N_2O s důrazem na vysokoteplotní rozklad a jednak na možnosti laboratorní přípravy perovskitových sloučenin.
2. Vybranými postupy v laboratoři připravte perovskitové sloučeniny $LaMnO_3$, $LaCoO_3$ a $LaNiO_3$, zhodnoťte jejich důležité fyzikálně-chemické vlastnosti a pokuste se tyto vlastnosti ovlivnit také dopováním pomocí Sr.
3. Postupy přípravy mezi sebou porovnejte z hlediska vlastností produktů a s ohledem na jejich možné uplatnění jako katalyzátorů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Petr Bělina, Ph.D.

Katedra anorganické technologie

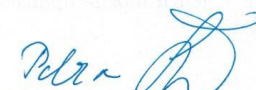
Datum zadání diplomové práce: **13. února 2018**

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



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 13. února 2018

Prohlašuji:

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

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11. 5. 2018

Bc. Veronika Krejčíková

Na tomto místě bych ráda poděkovala Ing. Petru Bělinovi, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce, cenné rady a čas mi věnovaný při jejím zpracování. Dále bych chtěla poděkovat mé rodině za podporu během studia. V neposlední řadě mé poděkování patří také kolektivu katedry.

Ráda bych dále poděkovala Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, konkrétně Ing. Galině Sádovské, Ph.D. za provedení některých měření.

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



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



ANOTACE

Práce je v teoretické části věnována především emisím oxidů dusíku, speciálně pak oxidu dusného a následné likvidaci emisí těchto oxidů pomocí dostupných technologií. Důraz je kladen na popis katalytického rozkladu oxidu dusného. Dále jsou v této práci uvedeny různé laboratorní přípravy perovskitových sloučenin. V praktické části se práce zabývá laboratorní přípravou perovskitových sloučenin (LaMnO₃, LaCoO₃, LaNiO₃ a sloučenin dopovaných stronciem) pomocí laboratorních metod (reakce v pevné fázi, příprava a termický rozklad šřavelanů a uhličitanů a srážení z vodných roztoků) s jejich následnou charakterizací za účelem zjištění jejich fyzikálně chemických vlastností (fázové složení, distribuce velikosti částic, termická stabilita, měrný povrch, odolnost vůči kyselině dusičné).

KLÍČOVÁ SLOVA

oxidy dusíku, perovskity, kyselina dusičná, LaMnO₃, LaCoO₃, LaNiO₃

TITLE

The study of perovskite compounds laboratory preparation for catalytic purposes

ANNOTATION

The theoretical part is dedicated primarily to the emission of nitrogen oxides, especially nitrous oxide, and the subsequent disposal of these oxides by means of available technologies. The emphasis is put on the description of catalytic decomposition of nitrous oxide. There are also various laboratory preparations of perovskite compounds in this work. In the practical part the thesis deals with the laboratory preparation of perovskite compounds (LaMnO₃, LaCoO₃, LaNiO₃ strontium doped compounds) using laboratory methods (solid state reaction, preparation and thermal decomposition of oxalates and carbonates) and precipitation with their subsequent characterization (phase composition, particle size distribution, thermal stability, surface area and resistance in the nitric acid) in order to find out their physical and chemical properties.

KEYWORDS

nitrogen oxides, perovskites, nitric acid, LaMnO₃, LaCoO₃, LaNiO₃

Obsah

ÚVOD.....	17
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	18
1.1 Oxidy dusíku (NO _x).....	18
1.1.1 Enviromentální problémy spojené s oxidy dusíku.....	19
1.1.2 Základní typy oxidů dusíku vznikající při spalovacích procesech.....	19
1.1.2.1 Vysokoteplotní oxidy dusíku.....	20
1.1.2.2 Promptní oxidy dusíku.....	20
1.1.2.3 Palivové oxidy dusíku.....	21
1.2 Emise oxidů dusíku a technologie vedoucí k jejich snížení.....	21
1.2.1 Možnosti snižování emisí oxidů dusíku.....	21
1.3 Množství emisí N ₂ O.....	23
1.4 Výroba kyseliny dusičné.....	23
1.4.1 Vlastnosti.....	23
1.4.2 Použití.....	23
1.5 Technologie výroby kyseliny dusičné.....	24
1.5.1 Princip výroby.....	24
1.5.1.1 Oxidace amoniaku na oxid dusnatý.....	25
1.5.1.2 Oxidace oxidu dusnatého na oxid dusičitý.....	26
1.5.1.3 Absorpce oxidu dusičitého.....	26
1.5.2 Odpady vznikající při výrobě kyseliny dusičné.....	27
1.5.3 Technologie používané ke snižování emisí oxidů dusíku při výrobě kyseliny dusičné.....	28
1.5.3.1 Optimalizace absorpčního stupně.....	28
1.5.3.2 Kombinace zachycování NO _x a oxidu dusného z koncových plynů.....	28
1.5.3.3 Přidávání peroxidu vodíku do posledního stupně absorpce.....	29
1.5.3.4 Snižování emisí během najíždění a odstavování výroby.....	29
1.6 Technologie snižování emisí oxidů dusíku ve výrobě kyseliny dusičné.....	29
1.6.1 Absorpční techniky.....	29

1.6.2	Adsorpční techniky.....	30
1.6.3	Chemické čištění.....	30
1.6.4	Selektivní katalytická redukce (SCR).....	31
1.6.5	Selektivní nekatalytická redukce (SNCR).....	32
1.6.6	Neselektivní katalytická redukce (NSCR).....	33
1.7	Opatření pro snižování emisí oxidu dusného při výrobě kyseliny dusičné.....	33
1.7.1	Primární opatření	34
1.7.1.1	Výkon katalyzátoru při oxidaci amoniaku a doba jeho životnosti.....	34
1.7.1.2	Optimalizace oxidačního stupně.....	35
1.7.1.3	Geometrická modifikace Pt-Rh katalyzátoru.....	35
1.7.1.4	Alternativní oxidační katalyzátory.....	36
1.7.2	Sekundární opatření	37
1.7.2.1	Rozklad oxidu dusného rozšířením komory reaktoru.....	37
1.7.2.2	Katalytický rozklad oxidu dusného v oxidačním reaktoru	38
1.7.3	Terciální opatření.....	39
1.7.3.1	Vysokoteplotní rozklad.....	39
1.7.3.2	Katalytický rozklad koncového plynu	39
1.7.4	Kvartérní opatření.....	40
1.7.4.1	Katalytický rozklad.....	40
1.8	Nízkoteplotní a vysokoteplotní rozklad oxidu dusného s použitím katalyzátorů.....	40
1.8.1	Rozklad oxidu dusného	40
1.8.2	Katalytický rozklad.....	41
1.8.2.1	Katalyzátory na bázi kovů	42
1.8.2.2	Katalyzátory na bázi oxidů kovů	43
1.8.2.3	Katalyzátory na bázi zeolitů	48
1.9	Laboratorní metody přípravy perovskitových sloučenin	49
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	52
2.1	Použité chemikálie	52
2.2	Použité přístroje a pomůcky.....	52

2.3	Příprava vzorků perovskitových sloučenin	53
2.3.1	Reakce v pevné fázi (keramická metoda)	53
2.3.2	Příprava a termický rozklad šřavelanů (šřavelanová metoda)	53
2.3.3	Příprava a termický rozklad uhličitanů (uhličitanová metoda)	54
2.3.4	Srážení z vodných roztoků (srážecí metoda)	54
2.4	Metody charakterizace připravených sloučenin	55
2.4.1	Rentgenová difrakční analýza	55
2.4.2	Distribuce velikosti částic	56
2.4.3	Měření vzorků pomocí skenovacího elektronového mikroskopu – SEM	56
2.4.4	Termická stabilita	56
2.4.5	Měrný povrch	57
2.4.6	Stanovení odolnosti vůči působení kyseliny dusičné	57
2.4.7	Měření katalytické aktivity u vybraných vzorků	58
2.4.8	Měření efuzivity	58
2.4.9	Měření pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS)	59
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	60
3.1	Příprava a charakterizace vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3	60
3.1.1	Příprava a fázová analýza vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3	60
3.1.2	Výsledky měření distribuce velikosti částic vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3	62
3.1.3	Výsledky měření pomocí skenovacího elektronového mikroskopu vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3	63
3.1.4	Výsledky měření termické stability vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3	70
3.1.5	Výsledky měření měrného povrchu vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3	72
3.1.6	Výsledky stanovení odolnosti vůči kyselině dusičné u vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3	74
3.1.7	Výsledky měření katalytické aktivity u vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3	76
3.1.8	Výsledky měření efuzivity u vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3	77
3.2	Příprava a charakterizace vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$	78

3.2.1	Příprava a fázová analýza vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$	79
3.2.2	Výsledky měření distribuce velikosti částic vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$	81
3.2.3	Výsledky měření termické stability vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$	82
3.2.4	Výsledky měření měrného povrchu vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$	84
3.2.5	Výsledky stanovení odolnosti vůči kyselině dusičné u vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$	86
3.3	Zhodnocení vlivu přítomnosti stroncia	87
4	ZÁVĚR	89
5	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	92
6	PŘÍLOHA – obrázková část	100
7	PŘÍLOHA – tabelární část	112

Seznam obrázků

Obrázek 1 Zdroje NO _x (z roku 2012) [2]	18
Obrázek 2 Schéma výroby kyseliny dusičné [18]	27
Obrázek 3 Princip NH ₃ – SCR [23].....	31
Obrázek 4 Rozdíl mezi tkanou a pletenou gázou - (a) tkaná gáza; (b-d) pletená gáza [17]	36
Obrázek 5 Rozklad oxidu dusného rozšířením komory reaktoru [17]	38
Obrázek 6 Schéma katalytického rozkladu oxidu dusného v oxidačním reaktoru [17] 39	
Obrázek 7 Rozdíl mezi termickým a katalytickým rozkladem oxidu dusného [28]	40
Obrázek 8 Schéma přímého rozkladu (kvartérní opatření) [17].....	40
Obrázek 9 Závislost rychlosti destrukce N ₂ O na entalpii [34]	43
Obrázek 10 Schéma difúze při keramické metodě [70]	49
Obrázek 11 Schéma zařízení na měření katalytické aktivity.....	58
Obrázek 12 Souhrn obrázků ze SEM pro vzorky LaMnO ₃ připravených různými metodami	65
Obrázek 13 Souhrn obrázků ze SEM pro vzorky LaCoO ₃ připravených různými metodami	67
Obrázek 14 Souhrn obrázků ze SEM pro vzorky LaNiO ₃ připravených různými metodami	69
Obrázek 15 Termická stabilita vzorků LaMnO ₃ připravených různými metodami	71
Obrázek 16 Termická stabilita vzorků LaCoO ₃ připravených různými metodami	71
Obrázek 17 Termická stabilita vzorků LaNiO ₃ připravených různými metodami.....	72
Obrázek 18 Porovnání stability všech vzorků	75
Obrázek 19 Katalytická aktivita vybraných perovskitových sloučenin při zatížení GHSV = 350 000 h ⁻¹	77
Obrázek 20 Termická stabilita vzorků La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃ připravených různými metodami	83
Obrázek 21 Termická stabilita vzorků La _{0,5} Sr _{0,5} CoO ₃ připravených různými metodami	83
Obrázek 22 Termická stabilita vzorků La _{0,5} Sr _{0,5} NiO ₃ připravených různými metodami	84
Obrázek 23 Porovnání stability všech vzorků obsahující stroncium.....	87
Obrázek 24 Příprava LaMnO ₃ metodou reakce v pevné fázi (2x950 °C, 2x12 h.)	100

Obrázek 25 Příprava LaMnO_3 metodou šťavelanovou (600 °C, 3 h.)	100
Obrázek 26 Příprava LaMnO_3 metodou uhličitanovou (600 °C, 3 h.)	100
Obrázek 27 Příprava LaMnO_3 metodou srážení (700 °C, 3 h.).....	101
Obrázek 28 Příprava LaCoO_3 metodou reakce v pevné fázi (2x950 °C, 2x12 h.)	101
Obrázek 29 Příprava LaCoO_3 metodou šťavelanovou (700 °C, 3 h.)	101
Obrázek 30 Příprava LaCoO_3 metodou uhličitanovou (600 °C, 3 h.).....	102
Obrázek 31 Příprava LaCoO_3 metodou srážení (700 °C, 3 h.).....	102
Obrázek 32 Příprava LaNiO_3 metodou reakce v pevné fázi (2x950 °C, 2x12 h.).....	102
Obrázek 33 Příprava LaNiO_3 metodou šťavelanovou (700 °C, 3 h.).....	103
Obrázek 34 Příprava LaNiO_3 metodou uhličitanovou (600 °C, 3 h.).....	103
Obrázek 35 Příprava LaNiO_3 metodou srážení (700 °C, 3 h.)	103
Obrázek 36 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku LaMnO_3 připraveného metodou reakce v pevné fázi	104
Obrázek 37 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku LaMnO_3 připraveného metodou šťavelanovou	104
Obrázek 38 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku LaMnO_3 připraveného metodou uhličitanovou	104
Obrázek 39 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku LaMnO_3 připraveného metodou srážení.....	105
Obrázek 40 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku LaCoO_3 připraveného metodou reakce v pevné fázi	105
Obrázek 41 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku LaNiO_3 připraveného metodou šťavelanovou	105
Obrázek 42 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ metodou reakce v pevné fázi (2x950 °C, 2x12 h.)	106
Obrázek 43 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ metodou šťavelanovou (800 °C, 3 h.)	106
Obrázek 44 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ metodou uhličitanovou (800 °C, 3 h.).....	106
Obrázek 45 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ metodou srážení (900 °C, 3 h.).....	107
Obrázek 46 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ metodou reakce v pevné fázi (2x950°C, 2x12 h.)	107
Obrázek 47 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ metodou šťavelanovou (900 °C, 3 h.).....	107
Obrázek 48 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ metodou uhličitanovou (800 °C, 3 h.).....	108
Obrázek 49 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ metodou srážení (900 °C, 3 h.)	108

Obrázek 50 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ metodou reakce v pevné fázi ($2 \times 950^\circ\text{C}$, 2×12 h.)	108
Obrázek 51 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ metodou šťavelanovou (900°C , 3 h.).....	109
Obrázek 52 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ metodou uhličitanovou (800°C , 3 h.)	109
Obrázek 53 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ metodou srážení (900°C , 3 h.)	109
Obrázek 54 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připraveného metodou reakce v pevné fázi	110
Obrázek 55 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připraveného metodou šťavelanovou	110
Obrázek 56 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připraveného metodou uhličitanovou	110
Obrázek 57 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připraveného metodou srážení.....	111

Seznam tabulek

Tabulka 1 Základní technologie snižování NO _x a jejich přibližná efektivita [9]	21
Tabulka 2 Množství emisí N ₂ O z různých zdrojů [11].....	23
Tabulka 3 Výtěžnost NO v závislosti na tlaku a teplotě [16].....	25
Tabulka 4 Dostupné technologie rozdělené podle druhu opatření [17]	34
Tabulka 5 Příprava vzorků LaMnO ₃	60
Tabulka 6 Příprava vzorků LaCoO ₃	61
Tabulka 7 Přípravy vzorků LaNiO ₃	61
Tabulka 8 Výsledky distribuce velikosti částic vzorků LaMnO ₃ připravených různými metodami	62
Tabulka 9 Výsledky distribuce velikosti částic vzorků LaCoO ₃ připravených různými metodami	63
Tabulka 10 Výsledky distribuce velikosti částic vzorků LaNiO ₃ připravených různými metodami	63
Tabulka 11 Výsledky měření měrného povrchu vzorků LaMnO ₃ připravených různými metodami	73
Tabulka 12 Výsledky měření měrného povrchu vzorků LaCoO ₃ připravených různými metodami	73
Tabulka 13 Výsledky měření měrného povrchu vzorků LaNiO ₃ připravených různými metodami	74
Tabulka 14 Výsledky rentgenové analýzy filtračních zbytků některých vzorků	76
Tabulka 15 Výsledky měření efuzivity vzorků LaMnO ₃ připravených různými metodami	77
Tabulka 16 Výsledky měření efuzivity vzorků LaCoO ₃ připravených různými metodami	78
Tabulka 17 Výsledky měření efuzivity vzorků LaNiO ₃ připravených různými metodami	78
Tabulka 18 Příprava La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃	79
Tabulka 19 Příprava La _{0,5} Sr _{0,5} CoO ₃	80
Tabulka 20 Příprava přípravy La _{0,5} Sr _{0,5} NiO ₃	80
Tabulka 21 Distribuce velikosti částic La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃ připravených různými metodami	81

Tabulka 22 Distribuce velikosti částic $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ připravených různými metodami	81
Tabulka 23 Distribuce velikosti částic $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ připravených různými metodami	82
Tabulka 24 Výsledky měření měrného povrchu u vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připravených různými metodami	85
Tabulka 25 Výsledky měření měrného povrchu u vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ připravených různými typy syntézy	85
Tabulka 26 Výsledky měření měrného povrchu u vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ připravených různými typy syntézy	86
Tabulka 27 Výsledky rentgenové analýzy filtračních zbytků některých vzorků dopovaných stronciem	87
Tabulka 28 Stanovení stability vzorku LaMnO_3 za působení kyseliny dusičné	112
Tabulka 29 Stanovení vlhkosti vzorku LaMnO_3	112
Tabulka 30 Stanovení stability vzorku LaCoO_3 za působení kyseliny dusičné	112
Tabulka 31 Stanovení vlhkosti vzorku LaCoO_3	112
Tabulka 32 Stanovení stability vzorku LaNiO_3 za působení kyseliny dusičné	113
Tabulka 33 Stanovení vlhkosti vzorku LaNiO_3	113
Tabulka 34 Stanovení stability vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ za působení kyseliny dusičné	113
Tabulka 35 Stanovení vlhkosti vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	113
Tabulka 36 Stanovení stability vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ za působení kyseliny dusičné	113
Tabulka 37 Stanovení vlhkosti vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	114
Tabulka 38 Stanovení stability vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ za působení kyseliny dusičné	114
Tabulka 39 Stanovení vlhkosti vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$	114

Seznam použitých zkratek

AAS	atomová absorpční spektrometrie
AV ČR	Akademie věd České republiky
BAT	Best Available Techniques
ČR	Česká republika
d_{10}	podíl částic (10 %) s velikostí nižší než uvedená hodnota
d_{50}	podíl částic (50 %) s velikostí nižší než uvedená hodnota
d_{90}	podíl částic (90 %) s velikostí nižší než uvedená hodnota
deN ₂ O	decomposition N ₂ O = rozklad N ₂ O
E-R	Eley-Ridealův mechanismus
GHSV	gas hourly space velocity = hodinová rychlost plynu
HEA	High Efficiency Absorption
L-H	Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus
NO _x	oxidy dusíku
NSCR	neselektivní katalytická redukce
PDF-2	krystalografická databáze
PEG	polyethylenglykol
pH	záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových iontů
ppm	parts per million
ppmv	parts per million by volume
RIR	Reference Intensity Ratio
SCR	selektivní katalytická redukce
SCS	solution combustion synthesis
SEM	skenovací elektronový mikroskop
SNCR	selektivní nekatalytická redukce
SOP	standardní operační postup
SW	software
TNT	trinitrotoluen
UK	Velká Británie (Spojené království)
USA	Spojené státy americké
UV	ultrafialové
θ	Braggův difrakční úhel

ÚVOD

S rozvojem průmyslových výroby docházelo v minulosti ke zvyšování množství emisí znečišťujících látek do ovzduší, to se týká především oxidů dusíku, ale i síry. S postupem času se začal klást důraz na snižování množství těchto odpadů odcházejících do ovzduší. Zavedením emisních limitů došlo zároveň k vytvoření technologií zajišťujících snižování množství emisí, což výrazně pomáhá zlepšit kvalitu ovzduší.

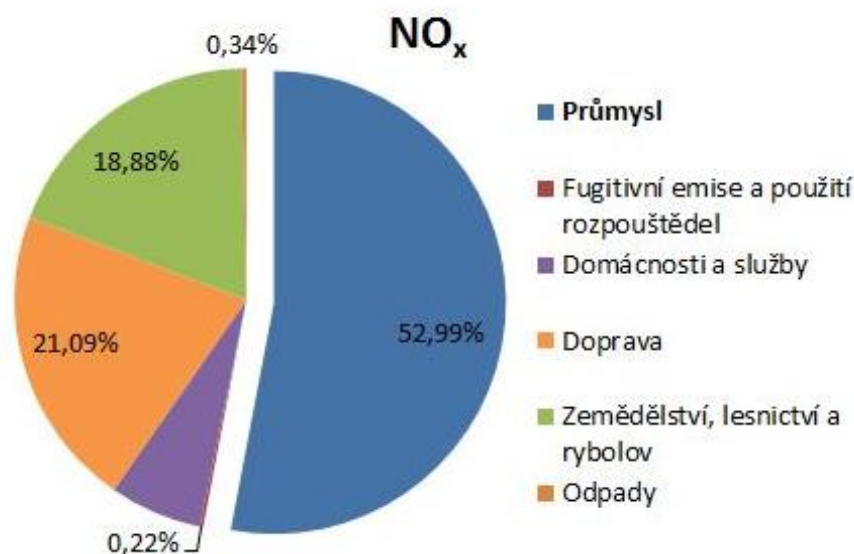
Nejvíce oxidů dusíku je generováno v oblastech dopravy, energetiky a různých průmyslových odvětví, včetně chemického. Z chemického průmyslu můžeme jmenovat např. výrobu kyseliny dusičné či adipové. V již zmiňované výrobě na kyselinu dusičnou dochází k vytváření jak NO a NO₂, tak i N₂O. Oxid dusný se zde tvoří v poměrně malém množství, jeho eliminace je však velmi důležitá. Existují opatření, díky kterým se předchází vzniku N₂O, částečně může být tento oxid odstraněn také při denitrifikaci odplynů (selektivní a neselektivní katalytická redukce oxidů dusíku), nebo jsou rozvíjeny technologie jeho rozkladu přímo v oxidačním reaktoru. Oxid dusnatý tak může být rozložen za vzniku kyslíku a dusíku na katalytické vrstvě zařazené za vrstvou platinového katalyzátoru. Pro toto uspořádání se stále hledá vhodné složení katalyzátoru. Je nutné, aby katalyzátor odolával agresivnímu prostředí, vysokým teplotám a vykazoval dostatečnou katalytickou aktivitu. A právě z tohoto důvodu se tato práce zabývá laboratorní přípravou perovskitových sloučenin a následnou charakterizací připravených látek. Mezi zjišťované vlastnosti byly v této práci zařazeny zjištění fázového složení, dále velikost částic měřená pomocí laserové difrakce a u některých vzorků byla provedena analýza pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Mezi další vlastnosti bylo zařazeno stanovení měrného povrchu, termické stability a stanovení odolnosti vůči kyselině dusičné a u některých vzorků byla provedeno měření katalytické aktivity a efuzivity.

Perovskity jsou látky obecného vzorce ABO₃, částečným nahrazením kationtu A lze ovlivnit chemické a fyzikálně-chemické vlastnosti těchto látek. Je to dáno především změnou valence a struktury nově vzniklé látky. Z tohoto důvodu se poslední část této práce věnuje dopování původních vytvořených vzorků stronciem.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Oxidy dusíku (NO_x)

Mezi oxidy dusíku (označované jako NO_x) řadíme oxid dusnatý, oxid dusičitý, ale i oxid dusný, oxid dusitý či oxid dusičný. Tyto NO_x nevznikají pouze v chemickém průmyslu např. při výrobě kyseliny dusičné, ale i při spalování paliv – ve spalovacích motorech, kotlích apod. Dalším zdrojem NO_x mohou být i různé biologické procesy v přírodě (koloběh dusíku) [1]. Hlavní zdroje emisí NO_x jsou graficky zobrazeny na obrázku 1. Tento výzkum pochází z roku 2012. V položce průmysl je zahrnuta i velkotonážní výroba kyseliny dusičné nebo kyseliny adipové. Při výrobě kyseliny adipové dokonce oxid dusný vzniká jako vedlejší produkt. Oxidy dusíku v chemickém průmyslu vznikají i v dalších výroбах např. průmyslových hnojiv, nitraci organických látek apod. Důležité je upozornit, že do průmyslu jsou zahrnuty také emise z energetiky, tedy emise vznikající při výrobě elektřiny a tepla. Doprava má druhý největší podíl na vzniku NO_x, což je samozřejmě dáno především spalováním paliva v motorech [2].



Obrázek 1 Zdroje NO_x (z roku 2012) [2]

NO_x jsou zdraví škodlivé plyny, a proto je potřeba snižovat množství, které je vypouštěno do ovzduší. Způsoby snižování emisí budou podrobněji ještě popsány v dalších kapitolách. NO_x mohou být toxické, jak pro člověka, tak i pro životní prostředí.

Oxid dusnatý se šíří dýchacím systémem člověka, a tedy nejvíce ohroženým orgánem jsou plíce [3]. Oxid dusný neboli rajský plyn se používá jako anestetický inhalační plyn. Jeho nadměrná expozice může vést k závažným zdravotním problémům, mezi které patří

především onemocnění plic, srdce či astmatické záchvaty. Krátkodobě může N_2O poškodit duševní výkonnost a ruční obratnost [4]. Oxid dusičitý je červenohnědý vysoce reaktivní plyn, který má dusivý zápach a je silným oxidačním činidlem. Je vysoce toxický a nebezpečný kvůli tomu, že může způsobovat např. plicní edém [5].

1.1.1 Enviromentální problémy spojené s oxidy dusíku

- Kyselý déšť

Všechny oxidy dusíku, ale i oxidy síry, reagují se složkami v ovzduší a vytvářejí společně kyselou dešť. Jde především o reakci, kdy oxid dusnatý z emisí reaguje se vzdušným kyslíkem na oxid dusičitý a ten pak se vzdušnou vlhkostí vytváří kyselinu dusičnou. Obdobně funguje i tvorba kyseliny sírové. A právě tyto dvě kyseliny způsobují kyselou dešť [5-6].

- Ozonová vrstva

Ozon, přítomný v horní atmosféře, je v těchto místech žádoucí, protože chrání před vysoce intenzivními UV (ultrafialovými) paprsky. Ozon, který se nachází v dolní části atmosféry, je naopak nežádoucí. Oxid dusnatý reaguje s kyslíkem, uhlovodíky a slunečním světlem za vzniku oxidu dusičitého a ozonu, který může způsobit poškození rostlin, ale i zdraví člověka, především u dětí [5].

Oxid dusný je ze všech oxidů dusíku nejméně reaktivní, ale i přesto reaguje s ozonovou vrstvou, resp. ozonem za vzniku NO_2 . Tím se podílí na vyčerpání ozonu ze stratosféry. Je to také skleníkový plyn, uvádí se, že má až 300krát vyšší dopad na globální oteplování než oxid uhličitý. Životnost oxidu dusného v atmosféře je více než 100 let. Už jeho malé množství v ovzduší, cca 300 ppm (parts per milion), dokáže ohřát Zemi o $0,1 \text{ W/m}^2$ [3, 7].

- Smog

Dalším problémem především oxidu dusičitého je jeho příspěvek ke smogu. Smog vzniká tam, kde je vysoká koncentrace znečišťujících látek a mlhy. Při kontaktu slunečního světla s tímto druhem smogu vzniká tzv. fotochemický smog [5].

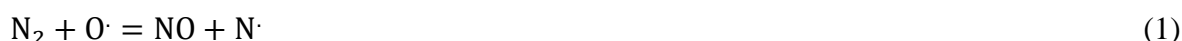
1.1.2 Základní typy oxidů dusíku vznikající při spalovacích procesech

Rozlišují se tři základní druhy NO_x vznikající při spalovacích procesech. Tyto druhy rozdělujeme podle mechanismu jejich vzniku. Jsou to [8]:

- vysokoteplotní,
- promptní,
- palivové.

1.1.2.1 Vysokoteplotní oxidy dusíku

Vysokoteplotní NO_x vznikají reakcí atmosférického dusíku při poměrně vysokých teplotách (nad 1100 °C) [5]. Na vznik těchto NO_x má vliv především teplota. Množství vznikajících NO_x pak roste s teplotou exponenciálně. Systém jejich vzniku popisuje tzv. Zeldovičův dvoustupňový mechanismus popsany rovnicemi (1-2) [8]:



K elementárním rovnicím se často přidává mechanismus vzniku vysokoteplotních NO v tzv. rozšířeném Zeldovičově mechanismu. Tento rozšířený mechanismus zvažuje i vliv kyslíkových a vodíkových radikálů na tvorbu NO [8].



Vysokoteplotní NO_x se vytvářejí během několika desítek mikrosekund. Jejich vznik je vysoce závislý především na teplotě, době styku při dané teplotě a také na koncentraci atomárního kyslíku. Reakce (1) je reakcí, která určuje rychlost. Reakce (1-2) probíhají v prostředí, kde je přebytečné množství kyslíku. Naopak reakce (3) je většinou reakcí zanedbatelnou, až na případ, kdy je plamen bohatší na palivo [8].

1.1.2.2 Promptní oxidy dusíku

Promptní NO_x vznikají reakcí atmosférického dusíku s uhlovodíkovými radikály v oblastech plamene bohatých na palivo, které následně oxidují na oxid dusnatý. Jde o velmi rychlou, ale zároveň složitou reakci [5, 8]. Tento mechanismus byl poprvé popsán Fenimorem. Hlavní rovnice popisující tento mechanismus (4-6) [8]:



Reakce (4) je dominantní a odhaduje se, že přibližně 90 % kyanovodíku se podílí na tvorbě oxidu dusnatého. Jakmile je kyanovodík vytvořen, dochází k jeho přeměně na oxid dusnatý, a to zejména v oblastech, která jsou bohatá na palivo. Uhlovodíkové zbytky zvyšují tvorbu kyanovodíku podle následujících reakcí (7-8) [8]:

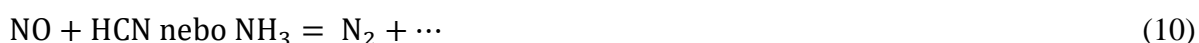




U velkých spalovacích zařízení je podíl promptních NO_x nízký oproti vysokoteplotním či palivovým NO_x [5].

1.1.2.3 Palivové oxidy dusíku

Palivové NO_x se vytváří z dusíku vázaného v palivu. Dusík, který je vázaný v palivu, se uvolňuje během procesu, který se nazývá devolatilizace. Část dusíku se převede na kyanovodík a zbývající část reaguje za vzniku amoniaku. Tyto dvě látky reagují tak, že vytvářejí oxid dusnatý nebo dusík v závislosti na podmínkách reakce, pokud je přítomná látka obsahující kyslík, tak reagují na oxid dusnatý, pokud je přítomná látka obsahující dusík, reagují na dusík. Reakce (9-10) znázorňují tento popsany průběh [8]:



1.2 Emise oxidů dusíku a technologie vedoucí k jejich snížení

V této kapitole budou popsány jednotlivé technologie, kterými lze emise oxidů dusíku snížit. Jak už bylo dříve řečeno, tak tyto emise vznikají v různých odvětvích lidské činnosti. NO_x jsou typické zejména pro dopravu, energetiku nebo chemický průmysl.

1.2.1 Možnosti snižování emisí oxidů dusíku

Před zavedením emisních limitů byly všechny typy koncových plynů vypouštěny přímo do ovzduší. Po zavedení příslušné legislativy a emisních limitů musel průmysl, ale i jiná odvětví, hledat řešení pro snižování těchto emisí do ovzduší. V tabulce 1 jsou uvedeny základní technologie, které byly vyvinuty pro snižování NO_x v průmyslovém měřítku [5].

Tabulka 1 Základní technologie snižování NO_x a jejich přibližná efektivita [9]

technologie	přibližné snížení [%]
standardní hořáky	běžný případ
nízkoemisní hořáky	60
ultra nízkoemisní hořáky	80-95
recirkulace spalin	55
selektivní nekatalytická redukce (SNCR)	40
selektivní katalytická redukce (SCR)	90-97

Snižování NO_x lze obecně rozdělit do tří základních kategorií. Můžeme je nazvat jako: předběžná opatření, změna procesu a opatření po procesu.

Předběžným opatřením [5, 10] jsou myšleny preventivní metody k minimalizaci tvorby NO_x během procesu. Při předběžném opatření se vstupní suroviny zpracovávají tak, aby se snížila tvorba NO_x . Jestliže je toto opatření aplikováno, tak jeho výhodou je, že je snazší dosáhnout požadovaného limitu. Mezi metody předběžného opatření patří např.: úprava nebo záměna paliva (nahrazení vzduchu za čistý kyslík nebo záměna paliva za zemní plyn, nevýhodou je zvýšení nákladů v obou případech) či použití přísad.

Změnou procesu [5, 10] se rozumí např.:

- snížení rychlosti spalování,
- změna teploty (čím nižší tím méně emisí),
- změna doby zdržení v různých částech spalovací komory,
- vytápění komory elektricky (nevýhoda: nákladné),
- předehřev vzduchu nebo nadbytek vzduchu,
- záměna standardních hořáků za nízkoemisní (dokáží sami řídit množství paliva a vzduchu potřebného k postupnému spalování – viz tabulka 1)
- recirkulace spalin (viz tabulka 1),
- vstříkávání ředidel (voda atd., tím se sníží teplota plamene, množství kyslíku i emisí) a mnoho dalších možností.

Opatření po procesu [5, 10] se týká následné úpravy plynů, vytvořených ve spalovací komoře. Obecně lze říci, že se většinou jedná o redukční metody. Jako redukční činidla jsou použita např. oxid uhelnatý, methan, případně jiné uhlovodíky, ale nejčastěji amoniak. Dochází k tomu, že reakcí redukčního činidla s oxidem dusnatým (nejčastější forma NO_x) dojde k jeho přeměně na dusík, který lze bez omezení vypouštět do atmosféry. Mezi tyto redukční metody patří:

- SCR – viz kapitola 1.6.4,
- SNCR – viz kapitola 1.6.5,
- metody absorpční a adsorpční – viz kapitoly 1.6.1 a 1.6.2,
- zpracování spalin pomocí elektronového paprsku nebo netermální plasmy,
- zpracování spalin bioprocesem (principem je působení denitrifikačních organismů),
- ozonová injekce (oxidace N_2O na NO_2 a jeho absorpce pomocí Na_2S na dusík),
- fotokatalytická oxidace (katalyzátor: TiO_2).

1.3 Množství emisí N₂O

Oxid dusný je plyn, který vzniká jak spalovacím procesem, tak v různých provozech používající sloučeniny obsahující dusík. Tabulka 2 shrnuje množství emisí N₂O z různých zdrojů.

Z této tabulky vyplývá, že pokud se bavíme o anorganických technologických procesech, tak nejvíce N₂O je produkováno z výroby kyseliny dusičné.

Tabulka 2 Množství emisí N₂O z různých zdrojů [11]

Zdroj	Koncentrace N ₂ O v emisích	Emisní faktor N ₂ O
Výroba kyseliny adipové	30-50 mol. %	0,3 kg N ₂ O/1 kg k. adipové
Výroba kyseliny dusičné	300-3000 ppm	2-9 kg N ₂ O/t 100% HNO ₃
Výroba glyoxalu	?	330 kg N ₂ O/1 t glyoxalu
Výroba kyseliny šťavelové	500-1500 ppm	
Mobilní spalovací procesy	0-1000 ppm	0,04-0,8 g N ₂ O/kg paliva
Spalování fosilních paliv	5-12 ppm	0,1-1,4 kg N ₂ O/TJ
Spalování ve fluidním loži	50-500 ppm	14 kg N ₂ O/TJ
Spalování odpadů	0-600 ppm	5,5-66 kg N ₂ O/1000 t odpadu
Spalování biomasy	0-600 ppm	4 kg N ₂ O/TJ
Hnojení umělými hnojivy	-	

1.4 Výroba kyseliny dusičné

1.4.1 Vlastnosti

Kyselina dusičná je v čisté formě bezbarvá kapalina, která může mít až naoranžovělé zbarvení, díky rozpuštěným oxidům dusíku. Tato jednosytná kyselina je velmi korozivní a zároveň má silné oxidační účinky. Bod varu čisté kyseliny je 83–87 °C. Molekulová hmotnost je 63,013 g/mol. Je mísitelná s vodou ve všech koncentracích, tvoří azeotrop při koncentraci 68,4 % (za normálního tlaku). V průmyslu se vyrábí většinou jako podazeotropická tzn. jako 60-68%. Samozřejmě lze vyrobit i 100% kyselinu dusičnou, avšak ji není možné vyrobit stejným technologickým postupem jako kyselinu podazeotropickou.

V České republice (ČR) se tato kyselina vyrábí např. v Pardubicích (Synthesia, a.s.), Ostravě (BorsodChem MCHZ, s.r.o.) a v Lovosicích (Lovochemie, a.s.) [12-13].

1.4.2 Použití

Kyselina dusičná je třetí nejvíce vyráběnou kyselinou na světě. Nejvíce využívána je při výrobě agrochemikálií. Dále je hojně využívána v oblasti výroby výbušnin (např. TNT – trinitrotoluen) či v metalurgii. Nemalou spotřebu kyseliny dusičné zaznamenává i organická technologie, kde je kyselina využívána jako nitrační činidlo [12-13], dále se používá jako

meziprodukt k výrobě kaprolaktamu, kyseliny adipové potřebnou pro výrobu polyamidů či dinitrotoluenu potřebného k výrobě polyuretanu [14].

1.5 Technologie výroby kyseliny dusičné

1.5.1 Princip výroby

Suroviny pro výrobu kyseliny dusičné jsou amoniak a kyslík, resp. vzduch. Z těchto dvou surovin pak vzniká primární meziprodukt oxid dusný, který se dále zpracovává na oxid dusičitý a kyselinu dusičnou.

Moderní výrobu kyseliny dusičné neboli Ostwaldův postup, můžeme z technologického hlediska rozdělit do třech základních stupňů [15]:

1. oxidace amoniaku na oxid dusnatý,
2. oxidace oxidu dusnatého na oxid dusičitý,
3. absorpce oxidu dusičitého ve vodě za vzniku kyseliny dusičné.

Jednotlivé rovnice (11-15), které vyjadřují technologický postup výroby této kyseliny, jsou uvedeny níže [13].



Účinnost jednotlivých kroků výroby kyseliny dusičné je závislá na velikosti použitého tlaku. Oxidace amoniaku bude vykazovat vyšší účinnost za nižších, kdežto oxidace oxidu dusnatého a absorpce naopak při tlacích vyšších. Proto rozeznáváme dva druhy zařízení. V praxi se můžeme setkat se zařízením, které pracuje s jedním tlakem, tzn., že jak oxidace, tak absorpce probíhají při stejných tlacích. Anebo naopak se setkáváme se zařízením, které pracuje s dvěma úrovněmi tlaků, tzn., že při oxidacích bude tlak nižší a při absorpci bude tlak vyšší.

Dle použitého tlaku se pak tyto kroky oxidace a absorpce rozdělují na procesy:

- nízkotlaké – tlak cca 1,7 barů,
- střednětlaké – tlak cca 1,7 – 6,5 barů,
- vysokotlaké – tlak cca 6,5 – 13 barů.

Moderní výrobní kyseliny dusičné, které pracují s jednotlakovým zařízením používají převážně tlaky střední až vysoké, kdežto firmy používající zařízení, které pracuje s dvěma úrovněmi tlaků, používají při oxidaci tlak střední a při absorpci tlak vysoký [16].

1.5.1.1 Oxidace amoniaku na oxid dusnatý

V prvním kroku výroby kyseliny dusičné reaguje amoniak se vzduchem za vzniku převážně oxidu dusnatého a vody (11). Poměr mezi amoniakem a vzduchem musí být udržován v rozmezí 9-12 obj. %. Je nutné pracovat pod hranicí výbušnosti směsi amoniak – vzduch, která činí přibližně 16 obj. % za normálního tlaku. Při vyšších koncentracích amoniaku také dochází k vyššímu mechanickému namáhání katalyzátoru. Ovšem ne všechny amoniak se během reakce přemění na oxid dusnatý. V malé míře vzniká i oxid dusný anebo samotný dusík. To lze popsat následujícími rovnicemi (16-17) [12, 16]:



Výtěžek reakce mezi amoniakem a kyslíkem závisí především na teplotě a tlaku reakce, jak shrnuje tabulka 3. Tvorba nežádoucího dusíku je termodynamicky více upřednostňována než tvorba chtěného oxidu dusnatého. Selektivita katalyzátoru je pro potlačení tvorby nežádoucího produktu velmi důležitá [14]. Při nižších teplotách je upřednostňována tvorba dusíku. Naopak při teplotách vyšších dochází ve větší míře k formování N_2O [17].

Tabulka 3 Výtěžnost NO v závislosti na tlaku a teplotě [16]

tlak [bar]	teplota [°C]	výtěžnost NO [%]
pod 1,7	810-850	97
1,7-6,5	850-900	96
nad 6,5	900-940	95

Z tabulky 3 sice vyplývá, že z hlediska vyššího výtěžku oxidu dusnatého je výhodnější použít nižší teplotu, ale v praxi se používá teplota vyšší (820-930 °C). Rychlost reakce by však byla za nižších teplot velmi nízká. K mírnému zvýšení výtěžku oxidu dusnatého je vhodné vést reakční směs přes více vrstev katalyzátoru [12].

Za tak vysokých teplot může docházet k rozkladu oxidu dusného na dusík a kyslík dle následující reakce (18):



Aby se tomuto rozkladu předcházelo, tak plynná směs prochází přes katalyzátor velmi rychle (doba kontaktu je přibližně 0,003 s). K tomu je třeba vyšších tlaků, i přesto že by nižší tlaky vedly k vyšším výtěžkům, jak opět uvádí tabulka 3. Snížení výtěžku je kompenzováno

zvýšenou rychlostí reakce. Mezi nezreagovaným amoniakem a oxidem dusnatým probíhají reakce (19-20) ze kterých je patrné, že dochází ke vzniku dusíku či N_2O , což má negativní dopad na konverzi amoniaku a výtěžek požadovaného NO [12].



Katalyzátorem oxidační reakce většinou bývá „pletená tkanina“ drátu z platiny (90 %) a rhodia (10 %) pro větší pevnost. Často se setkáme i se složením platina (90 %), rhodium (5 %) a palladium (5 %). Součástí reaktoru je tzv. „getter“, který má funkci zachytávače odpařené platiny vznikající vlivem vysoké teploty. Getter je schopen zachytit 60-80 % odpařené platiny a tím zamezit zejména finančním ztrátám. Poškození katalyzátoru spojené s jeho nižší životností může být způsobeno špatnou distribucí vstupních plynů na katalytických sítích či nedokonalým mícháním amoniaku a vzduchu. Horké reakční plyny se používají k výrobě páry nebo na předehřev odpadního (koncového) plynu z výroby, protože tyto plyny je nutné před zpracováním ohřát na teplotu vhodnou pro proces odstraňování NO_x (SCR atd.) Voda, která vzniká v reakcích (11), (16) a (17) kondenzuje v chladičích a poté se vede do absorpční kolony [16].

1.5.1.2 Oxidace oxidu dusnatého na oxid dusičitý

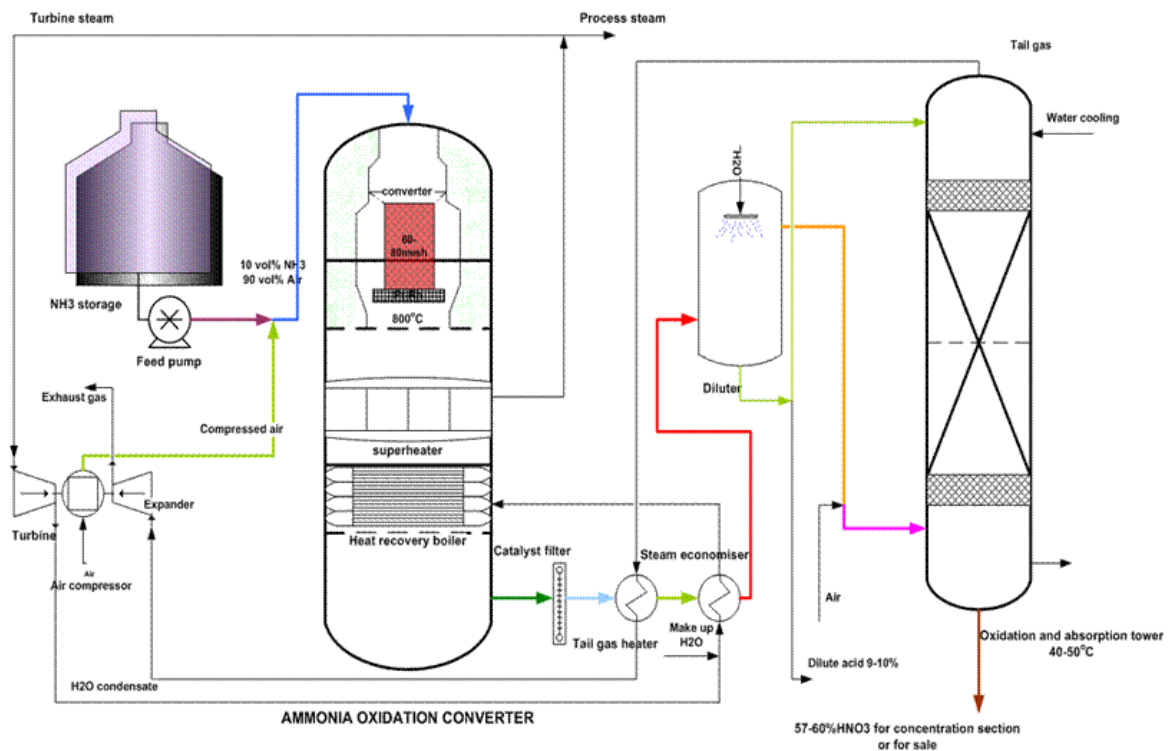
K oxidaci oxidu dusnatého se často přivádí sekundární vzduch do plynné směsi kvůli zvýšení obsahu kyslíku. Odpadní plyn, který opouští proces výroby má obsah kyslíku obvykle v rozmezí od 2-4 obj. %. Oxidace je podpořena snížením teploty zhruba k $80 \text{ }^\circ\text{C}$ z původních cca $250 \text{ }^\circ\text{C}$, tím dochází ke kondenzaci vody. Tato voda se mísí s oxidem dusnatým a dusičitým a vzniká slabá kyselina dusičná, která je vedena do procesu absorpce [13, 16].

Oxidace je reakcí exotermní, takže z hlediska principů fyzikální chemie je jasné, že vyšších výtěžků lze dosáhnout použitím nižší teploty. Většinou také platí, že čím nižší teplota, tím nižší rychlost reakce. Tato reakce je zajímavá tím, že s nižší teplotou v tomto případě roste rychlost reakce, a proto se v praxi používají teploty kolem $50\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$. Výtěžnost lze maximalizovat použitím vysokých tlaků [12-13].

1.5.1.3 Absorpce oxidu dusičitého

Absorbér je protiproudý patrový (sítová či kloboučková patra). Nahoře do kolony nevstupuje pouze čistá voda, ale i slabá produkční kyselina, která vznikla v předchozím kroku. Reakce (12) a (14) jsou mírně závislé na tlaku a teplotě. Reakce (14) je exotermní, a proto zařízení vyžaduje kontinuální chlazení. Na každém patře absorpční kolony vzniká jak

kyselina dusičná, tak kyselina dusitá. Kyselina dusitá je nestabilní a podle rovnice (15) se rozkládá zpět na oxid dusnatý, kyselinu dusičnou a vodu. Oxid dusnatý se v mezipatrovém prostoru opět oxiduje na oxid dusičitý, který se následně absorbuje na dalším patře, proto se kolona na absorpci nazývá také „oxidačně-absorpční“. Jelikož je vyrobená kyselina dusičná nažloutlá vlivem absorbovaných oxidů dusíku, tak se následně prohání vzduchem za účelem tzv. bělení. Zařízení, ve kterých probíhá čištění kyseliny dusičné, se nazývají bělicí nebo také denitrační kolony. Platí samozřejmě pravidlo, že na výslednou hodnotu koncentrace kyseliny dusičné má vliv především teplota, tlak, koncentrace oxidu dusičitého ve vstupním plynu, dále také parametry kolony (např. styčná plocha či výška absorpční kolony) [13, 16]. Na obrázku 2 je schematicky znázorněná výroba kyseliny dusičné.



Obrázek 2 Schéma výroby kyseliny dusičné [18]

1.5.2 Odpady vznikající při výrobě kyseliny dusičné

Majoritním odpadem při výrobě kyseliny dusičné jsou především odpadní plyny. V závislosti na nastavení podmínek procesu, což souvisí především s kvalitou a nastavením posledního kroku, tedy absorpce, lze pozorovat především emise oxidu dusného (300-3500 ppmv – parts per milion by volume), dusnatého i dusičitého (100-3500 ppmv). Z hlediska celého procesu lze říci, že nejvyšší emise jsou zaznamenávány vždy při novém zavedení technologie výroby kyseliny dusičné a také když dochází k odstavení a nájedzu výroby. Dalším plynným znečištěním může být malé množství plynného amoniaku. Mezi kapalné

odpady můžeme zařadit především odpadní vody obsahující kyselinu dusičnou, které je třeba před vypuštěním neutralizovat. Dále mezi odpady řadíme i mazací olej používaný k promazání rotačních stojů atd. Závažným pevným odpadem při této výrobě je samozřejmě katalyzátor, který je nutné pravidelně měnit a regenerovat, což má na starosti jeho dodavatel [16].

1.5.3 Technologie používané ke snižování emisí oxidů dusíku při výrobě kyseliny dusičné

Technologie, které snižují množství NO_x v průběhu výroby této kyseliny nazýváme jako primární opatření. Pomocí těchto technologií se snažíme minimalizovat vyprodukované množství emisí NO_x . Mezi primární opatření obecně patří úprava přímo technologie výroby kyseliny dusičné v jednotlivých krocích výroby. Technologie popsané v následujících kapitolách lze označovat jako tzv. BAT (Best Available Techniques).

1.5.3.1 Optimalizace absorpčního stupně

Absorpční stupeň je ovlivňován především pomocí tlaku, kdy je absorpce účinnější při vyšších tlacích a tím se minimalizuje množství nezachycených NO_x . Ve výrobnách se většinou udržuje tlak vyšší než tlak atmosférický.

Dále pomocí teploty, kdy proces absorpce je silně exotermní reakcí, takže z termodynamického hlediska vyplývá, že pro posun rovnováhy směrem k produktům je nutné pracovat při nižších teplotách. Směs vedená k absorpci je proto chlazena na $50\text{ }^\circ\text{C}$ i méně.

A v neposlední řadě také pomocí optimálního styku kapalné a plynné fáze, který je ovlivněn především typem a konstrukcí absorpční kolony. Závisí tedy na počtu pater, výšce kolony, vzdálenostmi mezi patry, typem přepadu či době zádrže směsi.

Existuje systém se zvýšenou absorpcí, tzn., že se instalují větší kolony než v normálních provozech, případně se do série zařadí dvě absorpční kolony. Dále byl vyvinut systém HEA (High Efficiency Absorption), který funguje tak, že lze vyrábět kyselinu dusičnou bez vzniku vedlejšího produktu oxidu dusnatého. Vlivem zvýšení obsahu kyslíku v koloně lze dosáhnout reakce mezi kyselinou dusitou a kyslíkem za vzniku pouze kyseliny dusičné [19].

1.5.3.2 Kombinace zachycování NO_x a oxidu dusného z koncových plynů

Tento typ zařízení pro odstraňování emisí je využitelný, jak pro NO_x , tak pro N_2O . Reaktor, ve kterém probíhá přeměna NO_x a N_2O na neškodné látky je zařazen ve výrobní lince mezi výměníkem na ohřev koncových plynů a turbínou. Reaktor má dvě vrstvy

katalyzátoru. V první vrstvě je umístěn katalyzátor, který katalyzuje redukci oxidu dusného na dusík a kyslík. Výhodou je v tomto případě přítomnost NO_x , neboť ty jsou schopny katalyzovat rozklad N_2O . V druhé katalytické vrstvě pak dochází k redukci NO_x . Principiálně jde o redukci pomocí amoniaku (SCR). Reaktor pracuje při teplotách 400-480 °C [19].

1.5.3.3 Přidávání peroxidu vodíku do posledního stupně absorpce

V posledním kroku výroby kyseliny dusičné může docházet k dávkování peroxidu vodíku za účelem snížení obsahu NO_x . Zároveň se koncentrace peroxidu vodíku musí udržovat na takové úrovni, aby tento typ technologie nebyl ekonomicky nevýhodný [19].

1.5.3.4 Snížování emisí během najíždění a odstavování výroby

Během najíždění a zároveň odstávky je celá výrobní kyseliny dusičné vždy v nestabilním stavu, proto dochází ke kolísání množství emisí. Na eliminaci znečištění v tomto případě existuje několik technologií. Většinou je instalován nezávislý ohřev koncových plynů kvůli optimální teplotě provozu jednotek SCR a NSCR (neselektivní katalytická redukce). Tím se zkrátí doba nečinnosti těchto jednotek. Dále sem řadíme instalování nízkoteplotních jednotek SCR, u kterých není potřeba přehřívat koncové plyny. Další možností je instalace zkrápěné kolony, NO_x vytvořené při nájezdu a odstavení výroby jsou zkrápěny pomocí hydroxidu či uhličitanu sodného případně amoniakem. Dále také možnost instalovat absorpční kolonu s tuhým sorbentem, jako je silikagel či molekulové síto [19].

1.6 Technologie snižování emisí oxidů dusíku ve výrobě kyseliny dusičné

Pokud není možné dostatečně snížit množství emisí NO_x primárními opatřeními, tak emise snižujeme pomocí technik shrnutých v této kapitole. Takovéto odstraňování můžeme nazvat sekundární, nebo také koncové technologie.

1.6.1 Absorpční techniky

Absorpční technologií je míněno pohlcení odpadních plynů z výroby do alkalického roztoku hydroxidu sodného za vzniku dusičnanů a dusitanů, které se dají dále v chemickém průmyslu zpracovávat. K absorpci se nemusí používat pouze hydroxid sodný, ale lze použít i jiné absorpční kapaliny. Po absorpci koncových plynů do hydroxidu sodného dojde ke vzniku, jak dusitanů, tak dusičnanů. Zde nastává problém v oddělení těchto dvou látek. Jelikož má dusitan sodný menší rozpustnost než dusičnan sodný, tak je možné ho oddělit krystalizací. Takto oddělený dusitan můžeme smíchat s kyselinou dusičnou za vzniku dusičnanu sodného a

oxidu dusnatého. Dusičnan sodný se dále využívá, oxid dusnatý se vrací zpátky do výroby [13].

1.6.2 Adsorpční techniky

Jednou z možností, jak odstraňovat NO_x je adsorpce na molekulových sítích. Tato metoda je známa už mnoho let, ale doposud nebyla naplno osvědčena ve velkých podnicích na výrobu kyseliny dusičné. „Pura-Siv-N“ je proces, který zaručuje snížení koncových plynů z výroby až na 50 ppm. Problémem tohoto procesu jsou především vysoké investiční náklady, ale i další problémy, které brání aplikaci této technologie v průmyslu. Tzv. „mokrý“ adsorpce, vyvinutá ve Francii měla větší úspěch, byla nainstalována ve třech jednotlakových jednotkách na výrobu kyseliny dusičné. Její princip spočívá v kontaktu většinou uhlíkového adsorbentu s koncovými plyny z výroby [20].

1.6.3 Chemické čištění

Další metodou k odstraňování koncových plynů je jejich chemické čištění. Chemické čištění je uskutečňováno pomocí různých chemických látek, jako je např. peroxid vodíku, močovina, amoniak nebo vodná suspenze uhličitanu hořečnatého. Tato metoda má hned několik nevýhod např., vysoká cena potřebná k pořízení čistící kapaliny, regenerace činidla, která je buď nákladná, anebo dokonce nemožná a s tím spojené zatěžování životního prostředí zbytečnými chemikáliemi, pokud je tedy nelze využít. A proto se tato metoda používá především v podnicích, které nevyrábějí pouze kyselinu dusičnou, ale třeba i jiné produkty u kterých můžeme jako výchozí suroviny použít tyto odpady. Ve Spojených státech amerických (USA) se používá chemické čištění koncových plynů pomocí dusičnanu amonného. Princip je jednoduchý, koncové plyny necháme projít přes čistící kapalinu (pH 7,5-8,5). Produktem je 30-50% roztok dusičnanu amonného. Zbytková úroveň NO_x se pak pohybuje kolem 200 ppm. Další možností je zkrápět peroxidem vodíku. Výhodou je, že proces je velmi rychlý, naopak nevýhodou je, že peroxid vodíku je poměrně drahý. Principem je, že NO_x reagují s peroxidem vodíku za vzniku kyseliny dusičné. Dále můžeme využít k redukci i močovinu. Tento proces se provádí při 50 °C a dochází k reakci mezi močovinou a NO_x za vzniku dusíku a oxidu uhličitého. Výhodou je, že močovina je relativně levná a dostupná [20].

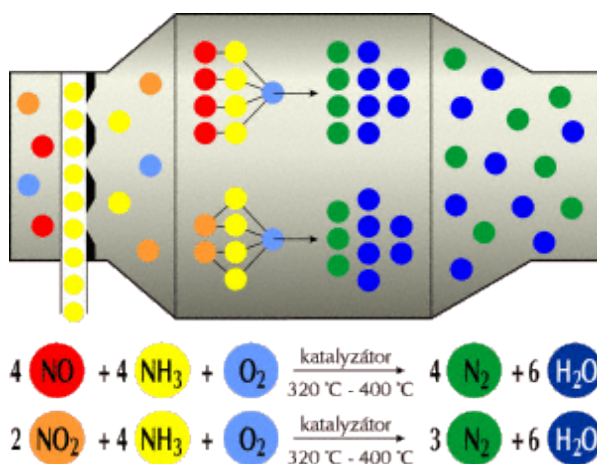
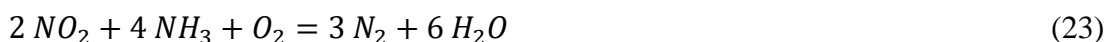
1.6.4 Selektivní katalytická redukce (SCR)

Základním principem SCR je redukce koncových plynů pomocí různých redukčních činidel na dusík a vodu. U SCR se používá k usnadnění reakce katalyzátor, i proto jsou reakční teploty nižší (200-400 °C) než u SNCR. Účinnost toho procesu se pohybuje v rozmezí 70-90 %. Naopak nevýhodou SCR jsou vysoké náklady na provoz, to se týká především ceny katalyzátoru a jeho regenerace. Celý proces probíhá v SCR reaktoru, kde dochází k mísení horkých spalin a redukčního činidla [21-22].

Rozlišujeme tři základní typy SCR:

- amoniakální – NH₃ – SCR

Jako redukční činidlo se nemusí používat jen amoniak, může být použita močovina nebo karbamát amonný. Katalyzátory jsou obvykle oxidy kovů, kovy nanesené na oxidu křemičitém, nebo materiály na bázi uhlíku nebo zeolitu. Výběr katalyzátoru souvisí zejména s provozní teplotou, regenerací a také s účinností. Jedním z nejpoužívanějších katalyzátorů je oxid vanadičny v kombinaci s oxidem molybdenovým nebo oxidem wolframovým nanesený na alumině. Nevýhodou vanadu je, že je znečišťujícím prvkem životního prostředí a obtížně se likviduje. Lze ho nahradit katalyzátory na bázi zeolitů např. Cu/ZSM-5 anebo Fe/ZSM-5. Nevýhodou použití amoniaku je, že má toxické a žíravé vlastnosti, další nevýhodou je i jeho manipulace s velkým množstvím. Nezreagovaný amoniak může odcházet do atmosféry [21]. Mechanismus lze popsat následujícími reakcemi (21-24) a pomocí obrázku 3.



Obrázek 3 Princip NH₃ – SCR [23]

- uhlovodíkové – HC – SCR

Uhlovodíková technologie SCR byla vyvinuta v návaznosti na nevýhody amoniakální SCR. Základní mechanismus lze popsat následující rovnicí (25):



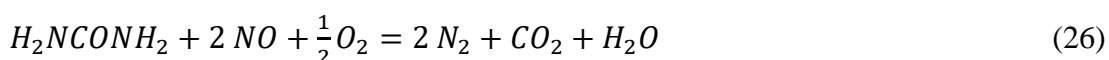
Pro tuto technologii odstraňování NO_x byly vyvinuty tři druhy katalyzátorů: oxidy kovů, iontoměničové zeolity (Cu/ZSM-5) a vzácné kovy (Pt). Příkladem katalyzátoru na bázi kovů je např. Ag/Al₂O₃, který je vysoce aktivní a hydrotermálně stabilní, jako uhlovodík byl použit propan (max. konverze při 450 °C činí 90 %), ethanol nebo aceton v kombinaci s Ag/Al₂O₃ (max. konverze při 300-530 °C činí 80 %). Mezi kovy bylo testováno palladium, platina nebo měď, nanášené na oxidu hlinitém. Dále se používají katalyzátory na bázi zeolitů Cu/ZSM-5 v kombinaci s ethylenem, propenem nebo dekanem nebo Fe/ZSM-5 v kombinaci s propanem, propenem, butanem či dekanem. Výhodou Fe/ZSM-5 oproti Cu/ZSM-5 je jeho vysoká odolnost vůči vodní páře při teplotě (250-400 °C). Ovšem typickým katalyzátorem zůstává Pt/Al₂O₃, která vykazuje s methanem nejlepší efektivitu (50-60 %) při teplotách 250-300 °C. Nevýhodou těchto kovových katalyzátorů je většinou vysoká pořizovací cena [21].

- vodíkové – H₂ – SCR

Tato technologie není v praxi příliš rozšířená a lze říci, že u ní dochází teprve k výzkumu a vývoji. Velkou výhodou zůstává, že při použití redukčního činidla vodíku lze použít velmi nízkou reakční teplotu (pod 200 °C) a navíc oproti HC-SCR je vedlejším produktem pouze voda. Velkým problémem je vysoká pořizovací cena vodíku [21].

1.6.5 Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

SNCR je proces, který funguje podobně jako SCR, tzn., že jde o redukci NO_x na dusík. Podstatným rozdílem je reakční teplota, která se většinou pohybuje v rozmezí 800-1000 °C a to z toho důvodu, že se v tomto procesu nepoužívá katalyzátor. Redukčními činidly bývají amoniak nebo močovina. Mechanismus je stejný jako v rovnicích (21-24), pro močovinu můžeme zapsat následující reakci (26) [24]:



Tato redukční činidla jsou většinou vstříkována přímo do reaktoru, resp. kotle. Účinnost SNCR souvisí především s teplotou, reakční dobou a vzájemném poměru redukčního činidla a NO_x. Pomocí SNCR lze dosáhnout snížení emisí o 30-90 %. Nevýhodou SNCR je použití většího množství amoniaku i močoviny k dosažení stejných výsledků jako u

SCR. Náklady na pořízení a provoz SNCR jsou srovnatelná se SCR, ale u SCR se navíc musí připočítat cena za katalyzátor [24].

1.6.6 Neselektivní katalytická redukce (NSCR)

Neselektivní katalytickou redukcí často nazýváme totální katalytickou redukcí. Katalyzátorem NSCR většinou bývá platina, oxid vanadičný, oxid železa nebo titan. Palivo (methan, propan atd.) potřebné k redukcí všech kyslíkatých látek (jak volných, tak vázaných v oxidech dusíku) se používá v mírném nadbytku. Vedlejším produktem NSCR je oxid uhelnatý (méně než 1000 ppm), oxid uhličitý, kyanovodík a další nespálené uhlíkaté zbytky z uhlovodíkových paliv. Palivo musí být přehříváno. Jestliže není dostatek paliva na zreagování veškerého přítomného kyslíku, tak se oxid dusičitý redukuje pouze na oxid dusnatý [20].

1.7 Opatření pro snižování emisí oxidu dusného při výrobě kyseliny dusičné

Oxid dusný může vznikat buď reakcí mezi amoniakem a kyslíkem, resp. vzduchem na povrchu katalyzátoru (viz rovnice (16)) nebo z reakce mezi vzniklým NO a nezreagovaným amoniakem (viz rovnice (20)). Množství emisí N_2O ovlivňují podmínky spalovacího procesu, jako jsou teplota a tlak, stav (stáří) katalyzátoru a typ hořáku. Pokud jde o mechanismus vzniku N_2O , tak lze říci, že při nižších teplotách dominuje vznik dusíku. Při zvyšování teploty dochází k adsorpci molekulárního kyslíku na povrch katalyzátoru a vytvářejí se produkty na bázi oxidů dusíku. V průmyslu převládá samozřejmě vznik NO. Pro N_2O platí, že s rostoucím časem kontaktu klesá množství N_2O , což může být vysvětleno jeho reakcí s amoniakem na povrchu katalyzátoru [17]. Byl zkoumán vliv dalších složek přítomných při spalování amoniaku na tvorbu N_2O a bylo zjištěno, že přítomnost kyanovodíku, který může vzniknout např. konverzí z amoniaku, zvyšuje koncentraci oxidu dusného [25].

Technologie pro odstraňování oxidu dusného můžeme obecně rozdělit na primární, sekundární, terciální a kvartérní opatření [17].

- Primární opatření

Toto opatření má za cíl eliminovat vznik oxidu dusného přímo v oblasti hořáků, kde dochází ke spalování amoniaku a vzduchu.

- Sekundární opatření

Při sekundárním opatření se odstraňuje oxid dusný z proudu meziproductů mezi konvektorem amoniaku a absorpční kolonou.

- Terciární opatření

Toto opatření zahrnuje odstranění oxidu dusného z koncového plynu vedeného z absorpční kolony. Nejlepší je ho odstraňovat ještě před expanzní turbínou.

- Kvartérní opatření

Konečné opatření pro odstranění oxidu dusného je vhodné provádět na konci potrubí, když odpadní plyny odcházejí z výroby. Zejména od místa expandéru po zásobník.

V následující tabulce 4 jsou uvedeny veškeré možné technologie použitelné v různých částech výroby.

Tabulka 4 Dostupné technologie rozdělené podle druhu opatření [17]

Opatření	Dostupná technologie
Primární opatření	Optimalizace oxidačního stupně
	Geometrická modifikace Pt-Rh katalyzátoru
	Alternativní oxidační katalyzátory
Sekundární opatření	Rozklad oxidu dusného rozšířením komory reaktoru
	Katalytický rozklad v hořáku (oxidačním reaktoru)
	Katalytický rozklad za hořákem
Terciální opatření	Vysokoteplotní rozklad
	NSCR
	Katalytický rozklad koncového plynu
	SCR
Kvartérní opatření	NSCR
	Katalytický rozklad
	SCR

1.7.1 Primární opatření

1.7.1.1 Výkon katalyzátoru při oxidaci amoniaku a doba jeho životnosti

Výkonnost katalyzátoru je negativně ovlivněna především těmito faktory:

- otrava katalyzátoru vlivem znečištěného vzduchu či amoniaku,
- nedostatečné smíchání vstupních surovin (amoniak a vzduch),
- špatná distribuce plynů na vrstvu katalyzátoru.

Tyto negativní vlivy mohou způsobit snížení výtěžku oxidu dusnatého až o 10 %. Aby se vyjmenované faktory minimalizovaly, lze v některých výrobnách použít magnetické filtry

k zachycení rzi. Problém s mísením vstupní směsi lze řešit pomocí statických mísičů. Samozřejmě k úpravě znečištěného vzduchu či amoniaku se nabízí zařazení více filtračních zařízení a špatná distribuce plynu je většinou řešena pomocí perforované desky nebo mřížky u hlavy hořáku. Ztráty platiny způsobují snížení mechanické pevnosti katalyzátoru a zároveň zvyšování obsahu rhodia na povrchu katalyzátoru. V praxi jsou katalytická síta vyměňována jednou za jeden až čtyři roky. Délku doby životnosti katalyzátoru ovlivňuje i přítomnost oxidu dusného. Kdyby došlo k náhlému vzrůstu koncentrace oxidu dusného, tak by to znamenalo poškození katalyzátoru. A v důsledku tohoto poškození dochází k tomu, že amoniak prochází mimo síta. I z tohoto důvodu má většina výroben zařízení pro monitoring koncentrace oxidu dusného. Těmito popsánymi kroky můžeme optimalizovat výtěžek oxidu dusnatého a minimalizovat tvorbu oxidu dusného [17, 19].

1.7.1.2 Optimalizace oxidačního stupně

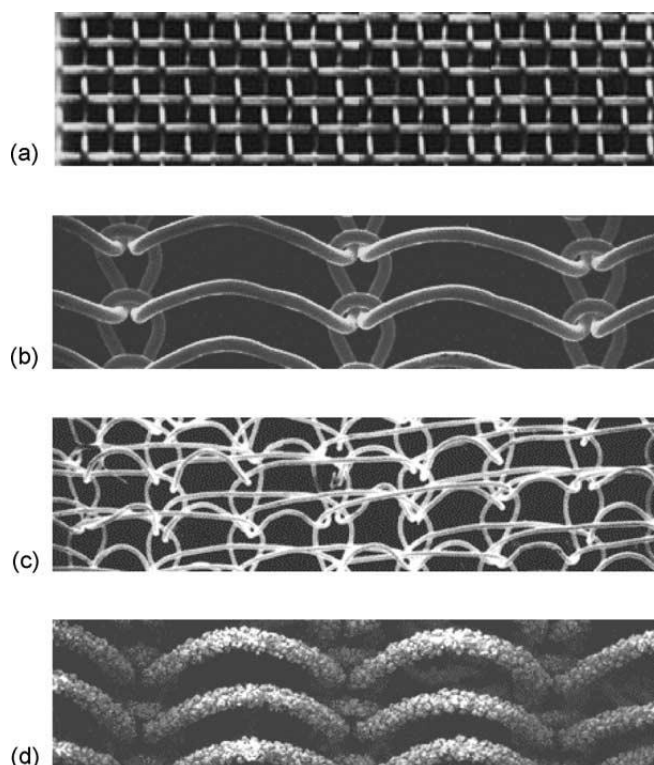
Cílem oxidačního kroku je dosáhnout co nejvyššího výtěžku oxidu dusnatého. Toho lze dosáhnout pouze minimalizací tvorby vedlejších produktů jako je oxid dusný nebo dusík. Výtěžek bude nejvyšší při optimálním poměru mezi amoniakem a vzduchem – ten by měl být v rozmezí 9,5-10,5 obj. %. Vysoký výtěžek NO je zvýhodněn nižším tlakem a optimální teplotou, která by se měla pohybovat mezi 850-900 °C.

Spalování amoniaku je jednou z nejúčinnějších katalytických reakcí vůbec. Dle stechiometrie by měla reakční směs obsahovat 14,38 % amoniaku. V praxi se ale používají poměry nižší, a to hned z několika důvodů. U nižších poměrů amoniak/vzduch dosahujeme vyšší konverze. Je známo, že amoniak/vzduch tvoří výbušnou směs. Úroveň výbušnosti klesá s tlakem. Hořáky s vysokým tlakem mohou bezpečně pracovat s 11 obj. % amoniaku, zatímco u nízkých tlaků je hodnota rovna 13,5 obj. % amoniaku. Obecně lze říci, že reakční teplota oxidačního kroku se pohybuje v rozmezí 850-950 °C. Jestliže teplota překročí 950 °C, bude se snižovat konverze, a to v důsledku vzniku většího množství dusíku. Naopak při teplotách nižších než 850 °C bude konverze nižší, protože bude vznikat více oxidu dusného. Oxid dusný je při těchto vysokých teplotách (850-950 °C) nestabilní a proto, pokud dojde k delší zadrži oxidu dusného v reaktoru, bude docházet k jeho rozkladu na dusík a kyslík. Všichni výrobci se snaží maximalizovat konverzi oxidu dusnatého. Ta je dnes omezena na max. 98 %. Zbylá 2 % lze přisuzovat vzniku dusíku a oxidu dusného [17, 19, 26].

1.7.1.3 Geometrická modifikace Pt-Rh katalyzátoru

Účinnost katalyzátoru Pt-Rh je dána také vhodnou geometrií. Uspořádání katalyzátoru do jakési gázy má vliv především na přenos tepla a hmoty, ale i na distribuci plynné směsi

kolem katalyzátoru. Trojrozměrná geometrie a vysoká pórovitost pletené gázy zajišťuje především rovnoměrný teplotní profil. Zlepšením distribuce tepla dochází i k nižším ztrátám kovu ve srovnání s tkanými gázami, to samozřejmě vede k delší době životnosti. Dále je výhodou i vyšší selektivita oxidu dusnatého a zároveň nižší produkce oxidu dusného. Mezi další výhody patří i vysoký specifický povrch, větší odolnost vůči kontaminaci či zvýšená mechanická síla. Ještě účinnější, než pletená gáza je trojrozměrná konfigurace (Multinit®) Tyto modely vykazují vyšší reakční rychlosti, než je tomu u pletených gáz. Další možnosti změny geometrie katalyzátoru jsou předmětem vývoje a výzkumu [17]. Na obrázku 4 je vidět rozdíl mezi tkanou a pletenou gázou.



Obrázek 4 Rozdíl mezi tkanou a pletenou gázou - (a) tkaná gáza; (b-d) pletená gáza [17]

1.7.1.4 Alternativní oxidační katalyzátory

Platina je jeden z nejdražších kovů, proto je snaha nahradit ji materiálem, který by byl levnější, ale zároveň stejně účinný. Často se lze setkat s novými katalyzátory na bázi oxidů. Katalyzátory na bázi oxidů mají výhodu v tom, že je lze pořídit s menšími investičními náklady. Dále vykazují delší životnost a jednodušší výrobu. Mezi alternativní oxidační katalyzátory na bázi oxidů můžeme řadit např. katalyzátory na bázi oxidu kobaltnatokolbaltitého. K tomuto oxidu lze i přidat malé množství oxidu céru nebo lanthanu jako promotoru (stabilizátoru). V laboratorním měřítku byly testovány i směsné oxidy kovů, perovskity či spinely založené na kobaltu, železu, bismutu, manganu, chromu či niklu. U

oxidu kobaltnato-kobaltitého bylo sledováno, že je odolnější než platina, a proto je možné jeho použitím dosáhnout ve výrobnách méně odstávek než v normálním provozu. Další katalyzátory, které byly studovány jsou uvedeny v kapitole 1.8. Při použití katalyzátorů na bázi oxidů je konverze rychlejší (10^{-4} s) než při použití platiny (10^{-2} s). Nevýhodou těchto katalyzátorů je nižší konverze amoniaku na oxid dusnatý (88-92 %) ve srovnání s Pt-Rh katalyzátory, kde je konverze 95-98 %. Při zvýšení teploty může také docházet k jeho snadnější deaktivaci, slinování či redukci na oxid kobaltnatý. Dalším aspektem, proč tyto katalyzátory nejsou hojně využívány, je v současnosti používaná speciální konstrukce hořáku, která je optimální právě pro platinové katalyzátory. Bylo navrženo, aby se používala kombinace obou dvou typů katalyzátorů. Tzn., že oxidový katalyzátor bude kombinován s menším množstvím platinových gás. Již v roce 1950 firma GIAP navrhla zkombinovat platinovou gásu společně s katalyzátorem na bázi chromu a železa. Poté v 90. letech 20. století stejná firma navrhla oxidový katalyzátor na bázi oxidů železa a manganu ve formě granulí nebo extrudovaného monolitu. V současnosti je systém kombinovaných katalyzátorů aplikován v mnoha provozovnách. Co se týče emisí samotného oxidu dusného, tak není prokázáno, zda kombinace dvou typů katalyzátorů má jakýkoli vliv na množství emisí oxidu dusného [17, 19].

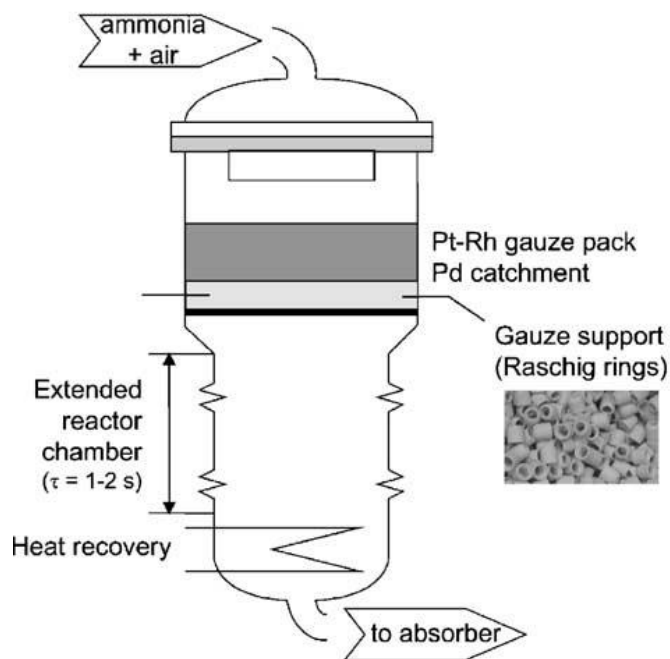
Mezi průmyslově využívané katalyzátory patří např. $\text{Co}_2\text{AlO}_4/\text{CeO}_2$ společnosti Yara International, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ firmy BASF, $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ společnosti Johnson Matthey a FeZSM-5 firmy Uhde. Perovskity mají výbornou teplotní stabilitu i za vyšších teplot, a proto jsou vhodné i pro vysokoteplotní rozklad. U těchto katalyzátorů velmi záleží, jestli jsou v amorfní nebo krystalické formě. U krystalických katalyzátorů se očekává vyšší katalytický výkon i přes značné snížení specifického povrchu [27].

1.7.2 Sekundární opatření

1.7.2.1 Rozklad oxidu dusného rozšířením komory reaktoru

Principem tohoto opatření je konstrukční změna reaktoru na spalování amoniaku. Při rozšíření, resp. prodloužení spalovacího reaktoru dojde k vysokoteplotnímu rozkladu oxidu dusného právě pouze pomocí vysokých teplot v reaktoru (850-950 °C). Plyn, který prochází reaktorem, by měl být zadržen po dobu 1-2 s. Oxid dusný je při tak vysokých teplotách nestabilní. Snížení množství oxidu dusného odpovídá 70-85 %. Nevýhodou tohoto procesu je zvýšení kapitálových nákladů zhruba o 5-6 %, protože zvýšená doba zdržení v reaktoru pro rozklad vyžaduje větší prostor mezi platinovou gásou a chladičem. Provozní náklady

zůstávají stejné. Tato technologie byla vyvinuta v norské firmě Norsk Hydro v roce 1990 [17, 19]. Na obrázku 5 je znázorněn rozšířený reaktor používaný k rozkladu oxidu dusného.

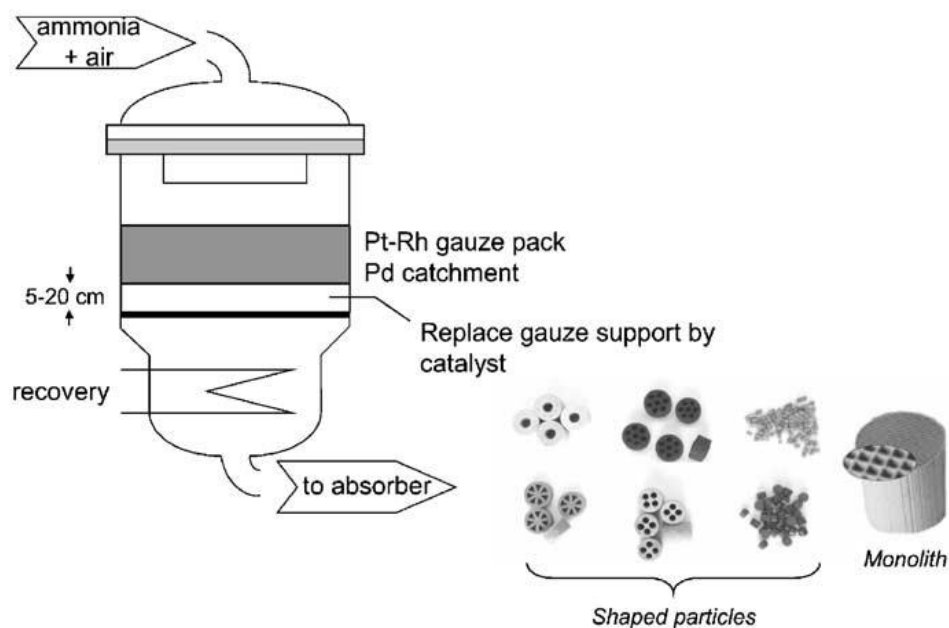


Obrázek 5 Rozklad oxidu dusného rozšířením komory reaktoru [17]

1.7.2.2 Katalytický rozklad oxidu dusného v oxidačním reaktoru

Oxid dusný je v tomto případě rozkládán selektivním katalyzátorem, který je umístěn přímo v oblasti vysokých teplot reaktoru. Za vrstvou platinových sít je umístěn katalyzátor, který urychluje rozklad oxidu dusného (viz obrázek 6). Mnoho výroben má koše, které jsou naplněny Rashigovými kroužky. Tyto kroužky by měli mít funkci opory platinových sít a vrstva katalyzátoru je pak vložena jako částečná náhrada za Rashigovy kroužky. Výhodou je zrychlení rozkladu N_2O oproti rozkladu bez použití katalyzátoru a není třeba provádět konstrukční změny reaktoru [17, 19].

Co se týče katalyzátoru, tak mezi velmi důležité parametry patří selektivita, mechanická pevnost, chemická odolnost a také cenová dostupnost. Mechanická pevnost je důležitým parametrem zejména proto, že vlivem proudění plynu je katalyzátor mechanicky namáhán a pokud by byla zrna moc jemná nebo malá a docházelo by k vzájemnému otěru, tak by mohlo dojít k vytvoření prachových částic, které by byly unášeny produktem ven. Docházelo by k zanášení produktu, ale i ke ztrátám katalyzátoru. Malé částice katalyzátoru by také způsobovaly poměrně značné tlakové ztráty, a naopak velké částice by mohly způsobit nedostatečný styk katalyzátoru a plynu [17].



Obrázek 6 Schéma katalytického rozkladu oxidu dusného v oxidačním reaktoru [17]

1.7.3 Terciální opatření

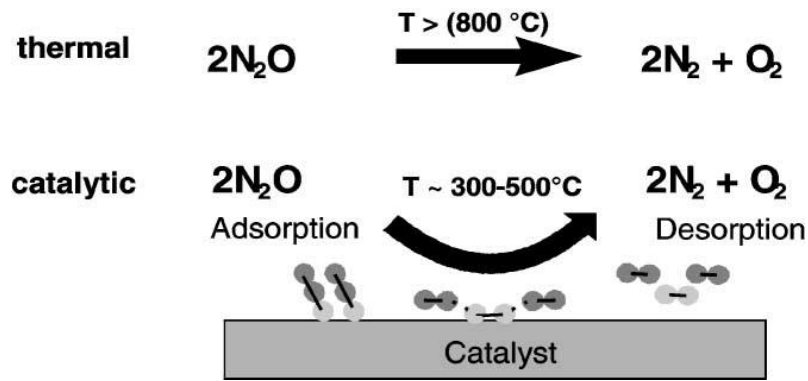
1.7.3.1 Vysokoteplotní rozklad

Tento proces je založen na zvýšení teploty v rekuperačním výměníku. Požadovaná teplota se pohybuje v rozmezí mezi 750-1000 °C, která je zajištěna vstřikováním paliva do proudu odpadního plynu. Tento proces se uplatňuje pouze v případě, když odpadní plyny obsahují nejméně 1500 ppm oxidu dusného [28]. Z uvedeného vyplývá, že tento proces je velmi finančně náročný, používá se pouze ve speciálních situacích např., pokud je možné koncový plyn smísit s jinými vysokoteplotními plyny z jiných průmyslových procesů [17].

1.7.3.2 Katalytický rozklad koncového plynu

Detailněji bude tato část popsána v další části této práce (viz kapitola 1.8).

Na následujícím obrázku 7 je dobře viditelný rozdíl mezi termickým a katalytickým rozkladem oxidu dusného. Hlavním rozdílem je především teplota reakce, která u termálního rozkladu je vyšší než 800 °C a u katalytického rozkladu se teplota pohybuje v rozmezí 300 až 500 °C, to katalytický rozklad činí výhodnějším.

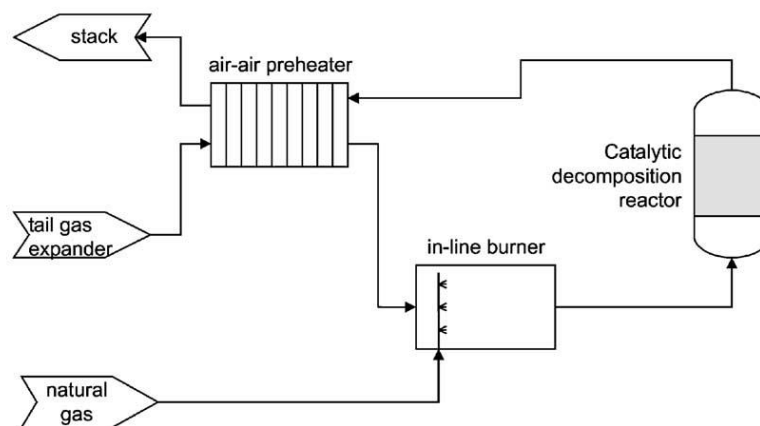


Obrázek 7 Rozdíl mezi termickým a katalytickým rozkladem oxidu dusného [28]

1.7.4 Kvartérní opatření

1.7.4.1 Katalytický rozklad

Tyto postupy (SCR a NSCR byly podrobněji popsány v kapitolách 1.6.4 a 1.6.6) jsou podmíněny predehřevem výstupního plynu, jelikož je teplota zápalu katalyzátoru v tomto případě vyšší než teplota koncového plynu. Rekuperace tepla často zajištěna díky kombinaci s dalším spalováním např. zemního plynu. Tento postup je schematicky znázorněn na obrázku 8 [17].



Obrázek 8 Schéma přímého rozkladu (kvartérní opatření) [17]

1.8 Nízkoteplotní a vysokoteplotní rozklad oxidu dusného s použitím katalyzátorů

Přímý katalytický rozklad oxidu dusnatého na dusík a kyslík se vyznačuje vysokou účinností, jednoduchostí a zároveň poměrně nízkou energetickou náročností celého procesu [29]. Díky těmto výhodám dochází v posledních letech k dalšímu výzkumu a vývoji zejména v oblasti nových katalyzátorů vhodných pro tento rozklad.

1.8.1 Rozklad oxidu dusného

Rozklad oxidu dusného probíhá dle reakce (27) na dusík a kyslík.



Tato reakce je za standardních podmínek exotermní (82 kJ/mol) a k zahájení této reakce je zapotřebí dodat teplo. V případě tohoto tepelného rozkladu je energetická bariéra pro oxid dusný asi 250 kJ/mol. Aby bylo dosaženo požadovaných reakčních podmínek je nutné plyn zahřát nad 1000 °C. Je všeobecně známo, že katalyzátor snižuje aktivační energii reakce, a proto je možné v tomto případě provádět rozklad za přítomnosti katalyzátoru už při teplotách kolem 200 °C [30].

Reakce (27) má hodnotu standardní Gibbsovy energie – 103 kJ/mol. Z této hodnoty vyplývá, že je tato reakce termodynamicky schůdná [31]. Molekula oxidu dusného se skládá z vazby N-O a N-N, je tedy jasné že dochází ke štěpení vazby N-O a ne N-N, protože tato vazba je oproti N-O velmi stabilní, což určuje řád vazby. Řád vazby pro N-O je 1,6, kdežto pro N-N je 2,7 [32].

1.8.2 Katalytický rozklad

Pokud jde o mechanismus katalytického rozkladu, tak jej můžeme vyjádřit rovnicemi (28-29). V těchto rovnicích je naznačena počáteční chemisorpce a disociace molekuly oxidu dusnatého.



Symbol * představuje aktivní místo katalyzátoru. K uzavření katalytického cyklu je navrhováno několik možných mechanismů. Prvním z nich je mechanismus podle Langmuir-Hinshelwooda (L-H) (30). Tento mechanismus je platný zejména pro katalyzátory s aktivními místy, která jsou vysoce izolovaná jednotlivými atomy (např. zeolity).



Druhým mechanismem je Eley-Ridealův mechanismus (E-R) (31-32):



Obecně lze říci, že rovnice (30) a (32) jsou mnohem pomalejší, než je reakce (29) a z tohoto tvrzení vyplývá, že tvorba kyslíku je považována jako za rychlost určující krok při katalytickém rozkladu oxidu dusnatého bez ohledu na mechanismus tvorby kyslíku [33].

Katalytický rozklad byl zkoumán na širokém spektru katalyzátorů, které jsou obecně klasifikovány do tří základních skupin. Jsou to katalyzátory na bázi vzácných kovů, oxidy

kovů a katalyzátory na bázi zeolitů. Skupina oxidů kovů byla později rozdělena detailněji na katalyzátory na bázi jednoduchých oxidů kovů a směsných oxidů kovů. Do skupiny směsných oxidů kovů můžeme zařadit perovskity, spinelové sloučeniny, sloučeniny hydrotalcitu či sloučeniny hexaaluminátů [34].

Cílem je najít pro rozklad oxidu dusného vhodný katalyzátor, který by byl stabilní a aktivní. Dalším požadavkem je, aby nereagoval s odpadními plyny, jako je oxid uhličitý, siřičitý, dále vodní pára či kyslík. Neméně významným požadavkem je i pořizovací cena katalyzátoru a provozní náklady procesu [31, 34].

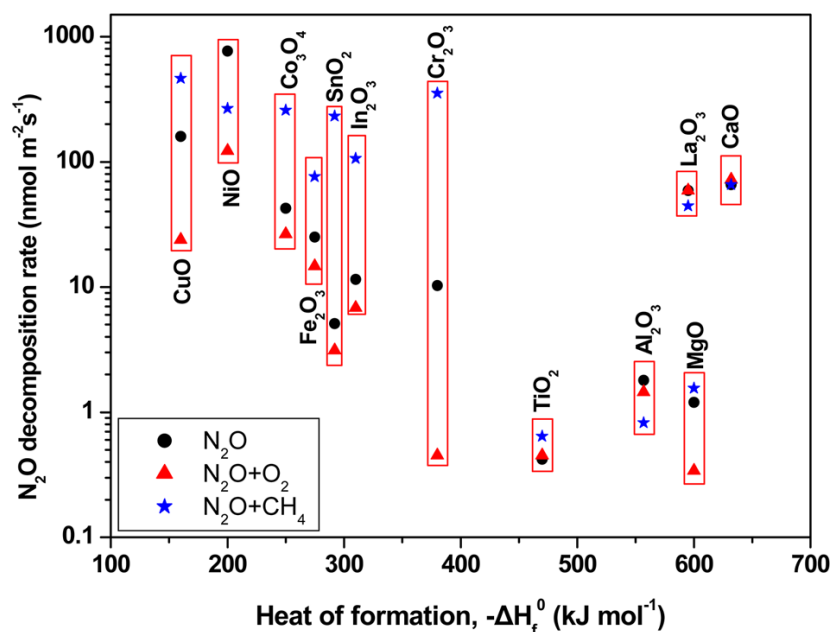
1.8.2.1 Katalyzátory na bázi kovů

Nejvíce studovaným kovem je platina. Mezi další studované kovy patří palladium, zlato, stříbro a germanium. U těchto vyjmenovaných kovů se teplota rozkladu oxidu dusnatého pohybuje kolem 380 °C [32]. Další studované kovy např. ruthenium, měď a rhodium byly nanášeny na nosičích jako je např. Al₂O₃, ZnO, CeO₂, ZrO₂, TiO₂ či SiO₂ [35]. Velmi aktivním katalyzátorem se ukázal Rh/ZnO ovšem problémem je přítomnost vody či oxidu dusičitého v systému. Tyto dvě sloučeniny způsobují výrazné zpomalení rozkladné reakce. Dalším aktivním katalyzátorem je Ru/alumina. Výhodou tohoto katalyzátoru je, že nenastává problém v případě přítomnosti vodní páry [31]. Dalším aktivním katalyzátorem v této oblasti by mohlo být i Ir/Al₂O₃, který se v současnosti již prakticky využívá pro rozklad hydrazinu, a bylo prokázáno, že by mohl být aktivní i pro rozklad oxidu dusnatého. Startovní teplota rozkladu oxidu dusnatého je v případě tohoto katalyzátoru pouze 200 °C, navíc vykazuje dlouhodobou termickou stabilitu [36]. Poměrně zajímavý výzkum provedl Carabineiro a kol., který aplikoval nanočástice Au. Účinky nanočástic zlata jako katalyzátoru v různých heterogenních reakcích (oxidace oxidu uhelnatého či oxidace dusíkatých organických sloučenin) jsou známy. Aktivita nanočástic je ovlivněna především třemi základními faktory, kterými jsou metoda syntézy, typ nosiče a velikost nanočástic. Co se týče typu nosiče, tak byly v tomto případě zkoumány především Al₂O₃, CeO₂, TiO₂ a Fe₂O₃. Obecným pravidlem je, že redukovatelné nosiče (např. Fe₂O₃) mají vyšší katalytickou aktivitu než neredukovatelné nosiče (např. Al₂O₃). To je dáno vysokou koncentrací povrchových kyslíkových defektů. Z této studie vyplynulo, že samotné nosiče mají následující katalytickou aktivitu: Fe₂O₃ > CeO₂ > ZnO > TiO₂ > Al₂O₃. V případě, že bylo aplikováno nano Au, tak se zlepšila redukce povrchového kyslíku, čímž se usnadnil redoxní mechanismus procesu deN₂O (decomposition N₂O). Tedy jako nejlepší z hlediska katalytické aktivity byl vyhodnocen nano Au/Fe₂O₃ [29].

1.8.2.2 Katalyzátory na bázi oxidů kovů

Katalyzátory na bázi jednoduchých oxidů kovů

Rozklad oxidu dusnatého za přítomnosti kyslíku nebo methanu byl podrobně zkoumán na oxidech Al_2O_3 , CaO , CuO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , NiO , SnO_2 a mnoho dalších. Z výsledků vyplynulo, že zvýšení rychlosti rozkladu bylo pozorováno při použití methanu, kde je významně urychlena redukce N_2O na dusík a kyslík. Naopak kyslík redukci potlačuje, a to díky inhibici způsobené reverzní adsorpcí atomů kyslíku. Z obrázku 9 lze vyčíst, závislost rychlosti rozkladu N_2O oxidových katalyzátorů buď s přidavkem kyslíku nebo methanu nebo bez jakéhokoli přidavku na entalpii.



Obrázek 9 Závislost rychlosti destrukce N_2O na entalpii [34]

Dále byl sledován vliv přebytku kyslíku na aktivitu některých typů oxidických katalyzátorů. Výsledkem byl vzrůst aktivity v tomto pořadí: $\text{NiO} > \text{CuO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{MnO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{CeO}_2 \sim \text{Cr}_2\text{O}_3$. Závěrem lze říci, že k tomu, aby proces katalytického rozkladu N_2O na těchto typech katalyzátorů proběhl poměrně rychle, tak je zapotřebí relativně vysoké teploty. Další výzkum a vývoj v této oblasti se zabývá především povrchovou úpravou a změnou redoxní charakteristiky na vybraných oxidech, aby bylo dosaženo vysokého výtěžku za nižších teplot [34].

Katalyzátory na bázi směsných oxidů kovů – perovskity

Obecně jsou perovskity látky, které můžeme zapsat pomocí vzorce ABX_3 nebo A_2BO_4 . Perovskit s obecným vzorcem A_2BO_4 je složen ze dvou různě se střídajících struktur ABO_3 a AO [37]. Ve vzorcích znamená písmeno A kation, který je větší a obecně to mohou být kovy vzácných zemin (La, Sm, Pr atd.), kovy alkalických zemin (Sr, Ba, Ca atd.) či samotné

alkalické kovy (Na, K atd.). Pod písmenem B jsou většinou myšleny přechodné kovy (Ni, Co, Fe atd.), které ovlivňují katalytickou aktivitu katalyzátoru. A anion X je většinou O^{2-} [34, 38]. Ion A bývá katalyticky neaktivní, nicméně ovlivňuje valenci iontu B a tím může ovlivnit především katalytické vlastnosti, i proto se často setkáváme s tím, že částečně můžeme ion A nahradit jiným prvkem, čímž dojde k vytvoření záporných či kladných míst. U perovskitových sloučenin je důležité se zmínit o tzv. Goldschmitově tolerančním faktoru. Platí podmínka, že pokud je kation A větší, než B tak perovskit vznikne. Pokud by tomu bylo naopak, tak by ke vzniku sloučeniny nedošlo. Na tuto podmínku poukazuje právě toleranční faktor, který nese informaci o struktuře sloučeniny, ale i o její stabilitě. Matematicky lze zapsat dle následujícího vztahu:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_A + r_O)}$$

kde r_A je iontový poloměr látky A a r_O je iontový poloměr kyslíku [39-40].

Katalyzátory na bázi perovskitů nachází uplatnění především pro vysokoteplotní rozklad N_2O . Tento typ katalyzátoru má své výhody, mezi které patří především dobrá tepelná stabilita, nízká cena a také dobrá katalytická aktivita. Kumar a kol. se rozhodli studovat katalyzátory na bázi $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$. Pr byl vybrán zejména proto, že doposud nebyl nikým v podobné sloučenině zkoumán a má podobné vlastnosti jako častěji využívaný La nebo Ce. Dále byl zkoumán vliv Ba na mocenství Mn a redoxní vlastnosti sloučeniny. Nejlépe obstál $Pr_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ ten dosáhl 85% konverze při rozkladu N_2O za přítomnosti NO i kyslíku při 550 °C. Potvrdilo se, že Ba má vliv na změnu redoxních vlastností. Vyšší obsah Ba (více jak 20 mol. %) vede zhoršení vlastností katalyzátoru [34, 41]. Jedním z faktorů, který ovlivňuje výkon katalytického rozkladu je např. pohyblivost kyslíku, a proto Ivanov a kol. sledovali ve své studii závislost pohyblivosti kyslíku na katalytickou aktivitu. Ve vzorku $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ byla zjištěna jak vyšší míra kyslíkové difúze, tak i vyšší míra kyslíkové výměny na povrchu. Nejlepšího výsledku hodnoty pohyblivosti kyslíku bylo dosaženo u vzorku $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$. To je dáno především strukturními vlastnostmi [34, 42]. Wu a kol. studovali dopování železa do struktury $LaCoO_3$. Pozorovali především vliv na tepelnou stabilitu a katalytické vlastnosti a zjistili, že u vzorku $LaCo_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ přítomnost železa ve struktuře snižuje aktivační energii reakce z původních 222 kJ/mol (u vzorku $LaCoO_3$) na 144 kJ/mol. Dále bylo pozorováno, že katalytické vlastnosti lze sledovat již při teplotě 525 °C [34, 43]. Ve studii od Russo a spol. byly zkoumány vzorky $LaCoO_3$, $LaCrO_3$, $LaFeO_3$ a $LaMnO_3$ pro rozklad N_2O na dusík a kyslík. Všechny vzorky byly připraveny metodou SCS (solution combustion synthesis). V této studii byl zkoumán i vliv kyslíku zejména na teplotu aktivace katalyzátoru, ta by měla

být co nejnižší. Z této studie vyplývá, že nejvhodnějším katalyzátorem pro zkoumaný rozklad byl LaCoO_3 , a to proto, že dosahoval nejlepšího výkonu z hlediska inhibice kyslíku. Rozklad nastal už při teplotách $455\text{ }^\circ\text{C}$ [38]. Dle Liu a spol. byl připraven perovskit CuCeO_3 hydrotermální metodou, který vykazoval mnohem lepší katalytickou aktivitu než CuO nebo CeO_2 . Silná interakce mezi těmito dvěma oxidy zajišťuje nejen větší specifický povrch, ale podporuje i redoxní cykly a tím usnadňuje regeneraci aktivních míst katalyzátoru [44]. Dle studie Huanga a spol. bylo zjištěno, že pokud dojde k částečnému nahrazení Fe pomocí Sn v $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, tak dojde ke snížení valence Fe, čímž bylo docíleno lepší pohyblivosti kyslíku. Tento jev má dopad na snížení aktivační energie pro rozklad N_2O z původních 241 na 178 kJ/mol a tím pádem je rozklad na $\text{BaFe}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ až čtyřikrát rychlejší než u původního vzorku [45]. Liu a kol. studovali katalytickou aktivitu NiO-CeO_2 (dále označován jako Ni_xCe_y , kde x a y jsou molární poměry). Nejlepší aktivitu vykazoval katalyzátor Ni_8Ce_1 než samotný NiO nebo CeO_2 . Ač v předchozích studiích bylo zjištěno, že NiO je mnohem aktivnější než např. CuO pro rozklad N_2O . Ni_8Ce_1 je velmi stabilní, je poměrně dobře odolný vůči přítomnosti kyslíku. Silná interakce mezi NiO a CeO_2 zvyšuje nejen specifický povrch, ale stabilizuje aktivní místa Ni^{2+} [46].

Katalyzátory na bázi směsných oxidů kovů – spinely

Spinelové sloučeniny jsou velmi slibnými katalyzátory pro oblast nízkoteplotního rozkladu N_2O (do $450\text{ }^\circ\text{C}$). Spinelové sloučeniny můžeme zapsat chemickým vzorcem AB_2O_4 . Písmeno A značí dvojmocný kation (např. Mg, Ca, Mn, Co, Ni a další) a písmeno B značí trojmocný kation (např. Cr, Fe, Co a další). Často bývá dvojmocný kation částečně nahrazen jiným dvojmocným kovem jako je např. Mn, Ni, Cu, Zn atd. Tato náhrada slouží, tak jako v předchozích případech, zejména ke změně fyzikálně-chemických vlastností [34, 47]. Z mnohých studií vyplývá, že nejúčinnějším katalyzátorem pro rozklad N_2O je takový, který obsahuje na místě B kationtu kobalt, ty většinou vykazují nejvyšší katalytickou aktivitu [34].

Mezi komerčně využívané katalyzátory patří např. Co_3O_4 , který se využívá ve výrobnách kyseliny dusičné. Co_3O_4 vykazuje nejvyšší hodnotu konverze při $850\text{ }^\circ\text{C}$. U tohoto katalyzátoru byl zkoumán vliv přítomnosti dalších plynů jako je kyslík (5 %, 10 %), oxid dusnatý a vodní pára. Z výsledků vyplývá, že všechny plyny ovlivňují, jak stav katalyzátoru, tak i samotnou reakci. Obecně lze říci, že vodní pára snižuje aktivitu katalyzátoru při jakýchkoli teplotách a u kyslíku hraje důležitou roli zejména teplota a jeho množství. Naopak z výsledků vyplývá, že přítomnost oxidu dusnatého nemá na aktivitu katalyzátoru vliv [48]. V studii od Abu-Zied a kol. byl studován vliv částečné substituce kobaltu. Často dochází

k tomu, že se část kobaltu nahradí bivalentním kationtem jako je např. Mg, Ni, Zn, a to z důvodu získání nových speciálních vlastností nebo zvýšení katalytické aktivity. Katalytická aktivita tohoto katalyzátoru je ovlivněna i metodou přípravy, teplotou kalcinace, množstvím příměsí atd. [49]. Dle studie Dou a kol. může být katalytická aktivita podpořena přidavkem Au. Zjistili, že Au/Co₃O₄ je vysoce aktivní k rozkladu N₂O i za přítomnosti kyslíku, což je to dáno především synergickým efektem mezi zlatem a kobaltem [50]. Dle studie, kterou provedl Abu-Zied a kol. byl zkoumán rozklad N₂O na Cu_xCo_{1-x}Co₂O₄ katalyzátoru. Z výsledků vyplynulo, že částečnou náhradou Co²⁺ za Cu²⁺ v Co₃O₄ došlo k výraznému zlepšení aktivity katalyzátoru. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo pomocí Cu_{0,75}Co_{0,25}Co₂O₄, který katalyzoval rozklad již při teplotě 318 °C. Bylo pozorováno, že výkon katalyzátoru je ovlivněn několika parametry, např. specifickým povrchem, přítomností amorfní nebo krystalické fáze či přítomností jiných fází (nečistot) [51]. Amrousse a spol. dokázali potvrdit to, že pokud se do struktury Fe₃O₄ začlení kationty Co, Ni, Mn či Mg, tak dojde k výraznému zlepšení výkonu procesu deN₂O. Katalyzátor Co_{0,6}Fe_{2,4}O₄ dokázal posunout teplotu rozkladu N₂O o více než 100 °C níže než původní vzorek Fe₃O₄. Pokud bychom porovnali tyto dva katalyzátory z hlediska vlivu přítomnosti vody a kyslíku na teplotu rozkladu, tak je zřejmé, že obě látky jsou inhibitory rozkladu. V porovnání je Co_{0,6}Fe_{2,4}O₄ lepší než Fe₃O₄, jak už bylo dříve uvedeno. Nicméně i přes působení těchto inhibitorů dochází k rozkladu N₂O, ale za vyšších teplot [34, 52]. Yan a kol. studovali katalytický rozklad na Zn_xCo_{1-x}Co₂O₄. Částečnou substitucí Co²⁺ za Zn²⁺ v Co₃O₄. K nejlepší katalytické aktivitě vedl vzorek Zn_{0,36}Co_{0,64}Co₂O₄. K podobnému výsledku dospěly i vzorky s Ni a Mg – Ni_{0,74}Co_{0,26}Co₂O₄ a Mg_{0,54}Co_{0,46}Co₂O₄. U vzorků Zn_xCo_{1-x}Co₂O₄ byl opět pozorován inhibiční vliv vody a kyslíku [34, 53, 54]. Feng a kol. studovali u Zn_xFe_{1-x}Fe₂O₄ vliv složení, teploty kalcinace a přidavku draslíku na katalytické vlastnosti. Nejlepší účinky měl Zn_{0,8}Fe_{0,2}Fe₂O₄ kalcinovaný při teplotě 400 °C. Tento vzorek vykazuje lepší konverzi v přítomnosti kyslíku (63,5 %) než samostatný Fe₃O₄ (54,9 %). Naopak přítomnost draslíku snížila aktivitu oproti původnímu vzorku [55]. Tento kolektiv studoval i Mg_xFe_{1-x}Fe₂O₄. Studoval stejné vlivy na katalytickou aktivitu a z těchto studií vyšel nejlépe vzorek Mg_{0,6}Fe_{0,4}Fe₂O₄ kalcinovaný při 500 °C. Dosáhl 77,4% konverze v oxidační atmosféře a 16,7% v atmosféře s kyslíkem a vodou zároveň. Opět se potvrdilo, že dopování draslíkem nezvyšuje aktivitu katalyzátoru [56]. Je známo, že MgCo₂O₄ je katalyticky aktivní, avšak Zheng a kol. se pokusili připravit ternární směsný oxid (Mg-Mn-Co), který by vykazoval ještě lepší aktivitu. Nejlepší vlastnosti měl MgMn_{0,2}Co_{1,8}O₄. Tento vzorek byl impregnován pomocí K₂CO₃, ten dosahoval ještě lepších výsledků než samotný MgMn_{0,2}Co_{1,8}O₄ [57]. Liu a kol. studovali vliv dopování Mg a Ce do struktury Co₃O₄. Z této

studie vyplývá, že $Mg_{0,025}Ce_{0,05}Co_{0,925}Co_2O_4$ by mohl dosáhnout při 250 °C 100% konverze N_2O . Jsou tři základní vysvětlení, proč je tento vzorek mnohem více aktivní než vzorek nedopovaný. Jednou z nich je, že by vliv dopování mohl mít vliv na velikost částic. S menší velikostí částic roste měrný povrch a ten v tomto případě stoupl z původních 32,5 na 111,2 m^2/g . Zadruhé by vliv dopování zlepšil redoxní vlastnosti kobaltu a poslední vysvětlením se zdá být to, že vliv dopování zlepšuje pohyblivost, a tak i koncentraci povrchových atomů kyslíku [58].

Katalyzátory na bázi směsných oxidů kovů – hydrotalcity

Dalším typem katalyzátorů mohou být hydrotalcitové sloučeniny, které můžeme vyjádřit pomocí vzorce: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-}] \cdot m H_2O$. Z tohoto vzorce vyplývá, že struktura je tvořena divaletními (M^{2+}) a trivalentními (M^{3+}) kationty kovů a zároveň také vyměnitelnými n-valetními anionty (A^n), které umožňují kompenzovat kladný náboj. Hodnota x nabývá většinou hodnot 0,25-0,35 [59].

V minulosti byly testovány hydrotalcity připravené srážením a následným rozkladem. Jako dvojmocné ionty byly zvoleny např. Mg, Ni, Co či Zn. Jako trojmocné ionty byly např. Al, Cr, Fe atd. Bylo zjištěno, že optimálního výsledku z hlediska deN_2O dosahuje složení Ni-Al a Co-Al dále bylo zjištěno, že vzorky Co-Mg-Al vykazují výbornou aktivitu i v přítomnosti vody a kyslíku [34, 59]. Dále byly studovány hydrotalcity na bázi $Co_4Mn_{2-x}Al_x$. Nejlepších výsledků bylo dosaženo pomocí složení Co_4MnAl , což je dáno především optimálním povrchovým množstvím kobaltu a manganu. Jakákoli minimální odchylka od stechiometrie mezi kobaltem a manganem vede ke snížení efektivity při procesu deN_2O [60]. V další studii byl sledován rozklad N_2O na hydrotalcitech typu Co-Mn-Al za přítomnosti pouze N_2O , dále směsi $N_2O + CO$, $N_2O + O_2$ a směsi $N_2O + CO + O_2$. Z výsledků vyplynulo, že přítomnost CO zvýšila konverzi N_2O . Za přítomnosti CO i kyslíku působil, CO jako neselektivní redukční činidlo inhibující snižování obsahu N_2O , a přítomnost samotného kyslíku v konečném odplynou způsobuje pokles katalytické aktivity katalyzátoru [61].

Katalyzátory na bázi směsných oxidů kovů – hexaalumináty

Hexaalumináty jsou skupinou hexagonálních hlinitanových sloučenin, které vykazují odolnost vůči teplotním šokům až do teplot 1600 °C i vůči slinování. I proto jsou řazeny do skupiny katalyzátorů pro vysokoteplotní rozklad N_2O . Hexaalumináty mohou být popsány obecným vzorcem $AB_xAl_{12-x}O_{19}$, kde A je většinou mono-, di- nebo trivalentní kation (Na, Ba, La atd.) Písmeno B značí přechodné kovy (Mn, Fe, Co, Cu, Ni atd.) nebo ionty vzácných kovů (Ir, Pd, Rh) a tyto prvky mohou částečně nahradit hliník ve struktuře hexaaluminátů.

Částečným nahrazením dochází k regulaci a změně vlastností katalyzátoru (redoxních vlastností). Kromě významu pro katalytický rozklad N_2O jsou hexaalumináty používány i pro částečnou katalytickou oxidaci methanu nebo reformování CO_2 [34, 62].

Aktivně byly testovány hexaalumináty na bázi $ABAl_{12}O_{19}$ ($A = La, Ba$ a $B = Mn, Fe$ a Ni). Jestliže byl na místě kov B přítomen kov Fe a Mn , tak bylo dosaženo aktivity nejvyšší, naopak u Ni byla aktivita ještě nižší než u samotných nesubstituovaných vzorků [63]. Další studie ukázala, že v porovnání mezi La -hexaalumináty a Ba -hexaalumináty, které jsou dopovány stejným množstvím železa, lépe obstál La -hexaaluminát, který má rychlejší kinetiku rozkladu N_2O při $500\text{ }^\circ\text{C}$ [34]. V průmyslovém měřítku byl testován i tzv. mayenit, chemicky $12\text{ CaO} \cdot 7\text{ Al}_2\text{O}_3$. Tento materiál vykazoval ve výrobě kyseliny dusičné dobrou teplotní stabilitu a vynikající účinnost, a to i za současného působení plynů ($N_2O + NO + NO_2 + O_2 + H_2O$) [64]. Santiago a kol. zjistili, že při využití uhlíkových šablon k výrobě $LaFeAl_{11}O_{19}$ dochází ke zvětšení specifického povrchu katalyzátoru a tím pádem i vyšší účinnosti procesu deN_2O , a to i za přítomnosti plynů ($N_2O + NO + O_2 + H_2O$) [65].

1.8.2.3 Katalyzátory na bázi zeolitů

Zeolity jsou vhodné pouze pro nízkoteplotní rozklad. Jsou to hlinitokřemičitany, obecně nazývané také jako molekulová síta. Obecný vzorec pro zeolity můžeme vyjádřit jako $M_{e2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot x\text{ SiO}_2 \cdot y\text{ H}_2O$, kde M_{e2} jsou jakékoli alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin, dále n je náboj tohoto kovu, písmeno x vyznačuje počet SiO_2 jednotek, obvykle 2 až 10 a písmeno y značí počet molekul vody, obvykle 2 až 7. V praxi se jako katalyzátory využívají syntetické zeolity, protože u přírodních zeolitů neznáme přesnou strukturu a tím i jejich chování. U syntetických zeolitů lze koordinovat strukturu a složení a tím pádem i katalytické vlastnosti. Výhodou zeolitových katalyzátorů je dobrá regenerace, poměrně dlouhá doba životnosti a v neposlední řadě i vysoká selektivita [66-67].

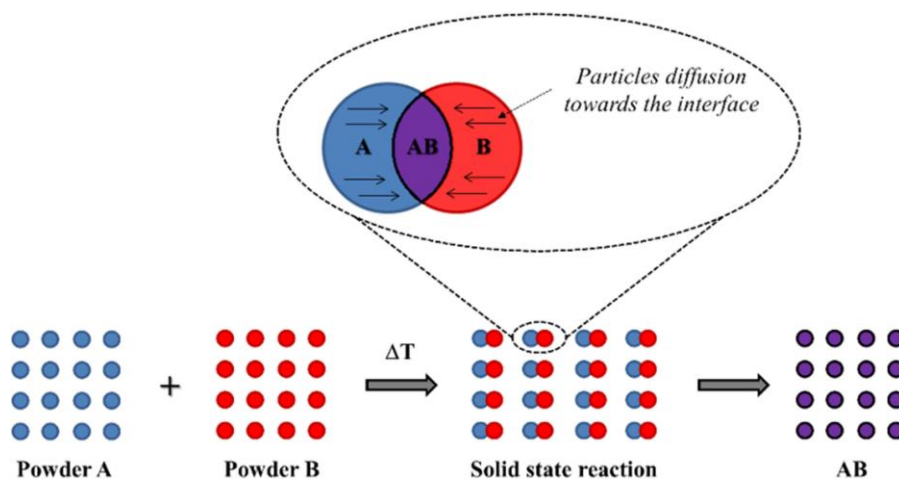
Mezi katalyzátory na bázi zeolitů, které umožňují rozklad N_2O jsou katalyzátory, obsahující železo. Známým a hojně využívaným katalyzátorem je $Fe/ZSM-5$ a $Fe/ZSM-35$. Dalšími testovanými zeolity s obsahem železa jsou Fe/FER , Fe/BEA a Fe/MFI . Výhodou Fe/FER oproti ostatním katalyzátorům jsou menší póry a mírně silnější adsorpční vlastnosti vůči N_2O [68]. Aktivním centrem nemusí být pouze železo, dalším kovem je např. měď nebo kobalt, takže mezi další studované typy zeolitů patří i $Co/ZSM-5$, Co/BEA , Co/MOR , Co/USY . Z hlediska katalytické aktivity má zeolitová struktura významný vliv. Nejlepší aktivitu vykazuje $Co/MOR > Co/BEA \sim Co/ZSM-5 > Co/USY$. Toto srovnání se dá vysvětlit tak, že ke každé zeolitové struktuře vzniká jiná sloučenina kobaltu. Např. v Co/USY jsou

přítomny spíše oxidy kobaltu, tak v ostatních typech zeolitu je Co^{2+} izolované v iontoměničových polohách a ty sami jsou pak aktivními centry pro rozklad N_2O [69].

1.9 Laboratorní metody přípravy perovskitových sloučenin

Laboratorních metod přípravy směsných oxidů je celá řada. Je všeobecně známo, že typ metody je úzce spjat s výslednými vlastnostmi vzorku. Pokud jde o syntézy katalyzátorů vždy je snahou připravit materiál, který bude mít velký specifický povrch. Všeobecně platí to, že čím menší jsou částice tím větší by měl být povrch a zároveň čím vyšší teplota výpalu a delší doba výpalu tím by měl být povrch menší.

Nejznámější a nejpoužívanější metodou je metoda reakce v pevné fázi, někdy také nazývána jako keramická metoda. Jako výchozí suroviny se používají často samotné oxidy kovů nebo uhličitany apod. Výchozí suroviny se homogenizují a poté se kalcinují při vysokých teplotách, obvykle vyšších než $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a poměrně dlouhou dobu (8-24 h i déle). Hnací silou celého procesu je difúze (viz obrázek 10). Aby byla difúze co nejrychlejší a docházelo k rychlé tvorbě meziproduktů a následně produktů, je třeba vysokých teplot. Aby byla podpořena tvorba produktu co nejdříve, používá se často před kalcinací mechanoaktivace. Předpokládá se, že částice vytvořené tímto způsobem budou mít malý povrch a velkou velikost částic ($> 1000\text{ nm}$). Výhodou je, že tato metoda je jednoduchá a reprodukovatelná ve srovnání s ostatními metodami přípravy perovskitových sloučenin [37, 40, 70].



Obrázek 10 Schéma difúze při keramické metodě [70]

Metoda, která by mohla vést k vyšším hodnotám specifického povrchu je metoda přípravy prekurzorů. Mezi prekurzory můžeme zařadit např. dusičnany, uhličitany, šťavelany, acetáty, hydroxidy atd. [71]. Následná kalcinace probíhá při teplotách $700\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ a době 2-5

hodin. Při použití organických látek a dusičnanů vznikají také NO_2 a CO_2 , které by mohli vést k tvorbě vedlejších produktů [37].

Pro zvýšení specifického povrchu produktu byly vyvinuty i další metody syntézy např. srážecí a sol-gel metody. Principem je vytvoření koloidních částic [40]. Metoda srážení je poměrně složitou metodou z hlediska udržení stálých podmínek syntézy (pH, koncentrace solí, teplota srážení apod.). Výchozí surovinou bývají soli příslušných kovů rozpuštěné ve vodě. Nejčastěji používanými srážecími činidly jsou hydroxid sodný či draselný, nebo amoniak. Vytvořená sraženina se filtruje a na filtračním papíře zůstane homogenní směs meziprojektu. Tato sraženina se následně kalcinuje, teplota kalcinace bývá v tomto případě nižší než v případě reakce v pevné fázi. V tomto případě většinou stačí volit teploty pod $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a doba kalcinace je kratší (3-6 h.) Výhodou této metody je, že je získáván homogenní produkt a vznik menších částic ($> 10\text{ nm}$) [70].

Metoda sol-gel je založena na přeměně koloidní suspenze (sol) na gel, který je následně přečištěn a kalcinován za vzniku pevné fáze [72]. Kalcinační teploty jsou v tomto případě mnohem nižší, tím pádem se dá očekávat větší specifický povrch. Pod sol-gel techniky řadíme tzv. Pechiniho metodu (citrátová metoda). V tomto případě se smíchají výchozí látky (např. dusičnany kovů) a k nim se přidává kyselina citrónová, ethylenglykol a kyselina dusičná pro nastavení pH. Po tomto kroku vzniká gel, poté dochází k zahřívání za vzniku pryskyřice a po dalším zahřívání prášek, který se následně kalcinuje za vzniku produktu [73]. Výhodou tohoto procesu je vysoká čistota konečného produktu a zároveň homogenita perovskitových sloučenin. Pechiniho metoda je atraktivní i z toho důvodu, že podmínky syntézy lze velmi snadno a dobře kontrolovat [40, 70].

Další možnou metodou přípravy perovskitových sloučenin může být glykotermální metoda, která probíhá za superkritických podmínek. Používá se zejména pro svou výbornou reprodukovatelnost a nízké environmentální dopady. Nevýhodou je vysoká cena prekurzorů a činidel [40].

Dalším typem syntézy je metoda hydrotermální, kde se jako rozpouštědlo používá voda, a nikoliv organické rozpouštědlo, jako při glykotermální metodě. Jedná se o mísení solí kovů a dalších látek, které jsou umístěny do autoklávu a vystaveny zvýšené teplotě a sníženému tlaku za vzniku krystalické pevné fáze. Produkt je centrifugován a vysušen, kalcinace většinou není potřeba. Tato technika může poskytovat produkty za velmi nízkých teplot (např. okolo $80\text{ }^\circ\text{C}$). Dochází k vytvoření produktu v jednom kroku, což je obrovskou výhodou oproti ostatním technikám. Produktem je většinou bezvodý krystalický oxid.

Nevýhodou je, že velikost částic je sice poměrně malá (> 100 nm), ale špatně kontrolovatelná [37, 40, 70, 74].

Mezi metodu syntézy, kterou lze připravit vysoce porézní perovskity patří metoda „šablon“ (template method). Je množné využívat tzv. měkkých nebo tvrdých šablon. Typ šablony je úzce spjat s výslednou texturou perovskitu. Mezi tvrdé šablony patří např. křemičitany a mezi měkké šablony pak především polymerní materiály, např. polymethylmethakrylát. Obecně se upřednostňují měkké šablony před tvrdými, zejména proto, že jsou lehce odstranitelné z konečného produktu. Tvrdé šablony jsou odstraňovány speciálním krokem po samotné syntéze. Příkladem může být oxid křemičitý, který bývá odstraňován pomocí NaOH, navíc zbytkové vedlejší produkty by mohly ovlivňovat katalytické chování finálního produktu. Porézní struktura perovskitu vlivem drastických podmínek může být i zničena. Příprava měkké šablony je oproti přípravě tvrdé šablony složitější. Další podobnou metodou pro přípravu porézních perovskitů je SCS metoda (solution combustion synthesis), kde dochází k přípravě prekurzoru pomocí solí kovů a paliva a k reakci dochází při vysoké teplotě [37].

Mezi méně časté metody přípravy perovskitů patří např. impregnace. Vodné roztoky solí se smísí s inertním nosičem a tato směs se zahřívá při určité teplotě (např. při 80 °C) a míchá kvůli homogennímu rozložení solí na nosič. Následně dochází ke kalcinaci a vzniku perovskitu. Dalšími méně používanými metodami jsou: sušení rozprašováním (spray drying), vymrazování (freeze drying) a rozprašovací pyrolýza (spray pyrolysis) [70].

Pro přípravu perovskitů je možné použít metodu mikrovlnného slinování. Při této metodě je využíváno mikrovlnného záření, kdy se teplo vytváří přímo uvnitř materiálu. Obecně dochází k rychlému ohřevu, což je výhodou oproti ostatním technikám. Další výhodou je a úspora času i energie a zároveň je to metoda šetrná k životnímu prostředí. Velikost zrn vyrobených touto metodou je $>$ než 100 nm. Výchozími surovinami jsou oxidy či anorganické soli. Teplota kalcinace se pohybuje v rozmezí 600 až 800 °C [70, 75].

Další možností je syntéza mikroemulzní. Díky reverzní mikroemulzi můžeme syntetizovat jednorozměrné produkty. Při mikroemulzi se vodný roztok disperguje v organické fázi a vytváří nanokapíčky. Velikost a morfologie těchto kapíček může být modifikována změnou reakčních podmínek (poměr vody k povrchově aktivní látce), dobou stárnutí nebo koncentrací reaktantu [76].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie

Dusičnan kobaltnatý hexahydrát 99,1%, Lach-ner s.r.o., Neratovice, ČR
Dusičnan lanthanitý hexahydrát 99,9%, Alfa Aesar, Německo
Dusičnan lanthanitý hexahydrát p.a., Sigma-Aldrich, Rakousko
Dusičnan manganatý tetrahydrát p.a., Lach-ner s.r.o., Neratovice ČR
Dusičnan nikelnatý hexahydrát 99%, Acros Organics, Německo
Dusičnan strontnatý 99%, Sigma-Aldrich, Německo
Dusičnan strontnatý čistý, Chemapol Praha, ČR
Hydroxid sodný 98%, Penta s.r.o., Chrudim, ČR
Kyselina dusičná 65% p.a., Penta s.r.o., Praha, ČR
Kyselina chlorovodíková 35% p.a., Penta s.r.o., Praha, ČR
Oxid lanthanitý 99,9%, Bochemie a. s., Bohumín, ČR
Polyethylen glykol 400, Merck, Německo
Stroncium – standardní roztok (1000 mg/1000 ml), Merck, Německo
Šťavelan sodný 99,6%, Chemapol Praha, ČR
Uhličitan manganatý >98%, Shepherd Color Company, USA
Uhličitan kobaltnatý >98%, Shepherd Color Company, USA
Uhličitan nikelnatý >98%, Shepherd Color Company, USA
Uhličitan sodný dekahydrát 100,3%, Lach-ner s.r.o., Neratovice, ČR
Uhličitan strontnatý 99,9%, Sigma-Aldrich, Itálie

2.2 Použité přístroje a pomůcky

Laboratorní mlýnek hmoždířový, Pulverisette 2, Fritsch, Německo
Laboratorní pec (do 1100 °C), Clasic CZ, s. r. o., ČR
Difraktometr Miniflex 600, Rigaku, Japonsko
Přístroj na měření vel. částic Mastersizer Modular 2000, Malvern Instruments Ltd, UK
Žárový mikroskop EM-201, Hesse Instruments, Německo
Přístroj na měření spec. povrchu NOVA 1200 E, Quantachrome Instruments, USA
Sušárna FD 53, Binder, Německo
Třepačka LT 2, Kvalier, ČR
Sušicí váhy XM60, Precisa, Švýcarsko
Analytické váhy 240A, Precisa Gravimetrics AG, Švýcarsko

Digitální byreta Titronic U/II 50 ml, Schott Instruments, Německo
Míchačka magnetická s ohřevem, Kartell TK 22, Merci, ČR
pH metr S220, Mettler Toledo, Švýcarsko
Vývěva membránová, KNF Lab.
Atomový absorpční spektrometr Avanta AA 906, GBC, Austrálie
Analyzátor tepelné vodivosti TCi, C-THERM, Kanada
Achátová třecí miska
Porcelánové vypalovací kelímky
Běžné laboratorní nádobí

2.3 Příprava vzorků perovskitových sloučenin

Studované vzorky perovskitových sloučenin byly připraveny čtyřmi různými metodami přípravy – reakcí v pevné fázi, rozkladem prekurzorů - šťavelanů či uhličitanů a srážením z vodných roztoků s následnou kalcinací. Těmito metodami byly postupně připravovány sloučeniny LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3 . Dále byly připraveny sloučeniny, kde část La byla nahrazena Sr – $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$; $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$.

2.3.1 Reakce v pevné fázi (keramická metoda)

La_2O_3 byl k přípravě vzorků nejprve kalcinován při $950\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodin z důvodu jeho nestability při skladování na vzduchu.

Dle stechiometrické rovnice byly předem vypočítány navážky MnCO_3 a La_2O_3 . Tyto navážky byly umístěny do třecí misky či laboratorního hmoždířového mlýnku a důkladně promíseny. Homogenizace byla prováděna do té doby, dokud nevyzimely ve směsi známky nehomogenity (min. 15 minut). Takto připravená směs byla vnesena do porcelánového kelímku a umístěna do pece, kde proběhla kalcinace. Po prvním výpalu byla provedena opětovná homogenizace v třecí misce a vzorky byly znova umístěny do pece k finálnímu výpalu. Teploty a doba kalcinace včetně identifikovaných fází jsou uvedeny v kapitole 3.1.1). Stejným způsobem probíhala i příprava LaCoO_3 a LaNiO_3 , kde jako výchozí suroviny byly použity CoCO_3 a NiCO_3 . V případě vzorku dopovaných stronciem byl výchozí surovinou SrCO_3 .

2.3.2 Příprava a termický rozklad šťavelanů (šťavelanová metoda)

Dle stechiometrických rovnic byly vypočítány navážky výchozích surovin pro přípravu jednotlivých vzorků perovskitů. Při přípravě LaMnO_3 , resp. šťavelanového

meziproduktu, se vycházelo z $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, přičemž šřavelan sodný byl použit v 15% nadbytku. Navážky těchto tří látek byly vloženy do laboratorního hmoždířového mlýnku a míseny po dobu 30 min (3x10 min). Při homogenizaci byl přidáván 50% vodný roztok polyethylenglykolu 400 (PEG) po kapkách dokud nevznikla pasta. Poté byla pasta umístěna po dobu minimálně 24 hodin na misku při laboratorní teplotě. Následně byla pasta dispergována ve vodě kvůli odstranění vodorozpustných látek, přefiltrována přes Büchnerovu nálevku, promyta horkou demineralizovanou vodou a následně vložena do sušárny při teplotě 95 °C. Vysušený meziprodukt byl rozmělněn v třecí misce a následně kalcinován. Teplota a čas kalcinace i jednotlivé identifikované fáze jsou uvedeny v kapitole 3.1.1. Stejně probíhala i příprava LaCoO_3 a LaNiO_3 a vzorků dopovaných stronciem. U experimentů byly použity $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Jako výchozí látka pro dopování stronciem byl použit $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

2.3.3 Příprava a termický rozklad uhličitanů (uhličitanová metoda)

Dle stechiometrických rovnic byly vypočítány navážky výchozích surovin pro přípravu jednotlivých typů perovskitů. Pro produkt LaMnO_3 se vycházelo z $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, přičemž uhličitan sodný dekahydrát byl přidán v 15% nadbytku. Navážky těchto tří výchozích látek byly vloženy do laboratorního hmoždířového mlýnku a míseny po dobu 30 min (3x10 min). Meziprodukt byl získán v podobě pasty díky hydrátové vodě ve výchozích surovinách. Poté byla pasta umístěna po dobu minimálně 24 hodin na misku při laboratorní teplotě. Následně byla pasta dispergována ve vodě kvůli odstranění vodorozpustných látek, přefiltrována přes Büchnerovu nálevku, promyta horkou demineralizovanou vodou a následně vložena do sušárny při teplotě 95 °C. Vysušený meziprodukt byl rozmělněn v třecí misce a následně kalcinován. Teplota a čas kalcinace i jednotlivé identifikované fáze jsou uvedeny v kapitole 3.1.1. Stejným postupem probíhala i příprava LaCoO_3 a LaNiO_3 a vzorků dopovaných stronciem. U experimentů byly použity $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Jako výchozí látka pro dopování stronciem byl použit $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

2.3.4 Srážení z vodných roztoků (srážecí metoda)

Pro přípravu LaMnO_3 byl nejprve připraven vodný roztok $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,04 M) a vodný roztok $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0,04 M) do 500 ml odměrných baněk a 5% vodný roztok NaOH jako srážedla do 1000 ml odměrné baňky. Srážení bylo prováděno pomocí dvou automatických byret, jedna byreta byla naplněna roztokem dusičnanů příslušných kovů

smíchaných do jedné zásobní lahve a druhá byreta byla naplněna roztokem NaOH. Sestava byla doplněna o pH metr.

Před samotným měřením byl pH metr kalibrován. Do připravené kádinky byla předložena demineralizovaná voda (asi 100 ml), kádinka byla umístěna na magnetické míchadlo a byly připojeny výstupy z automatických byret a pH elektroda. Nejprve byla hodnota pH upravena na hodnotu $11 \pm 0,2$. Hodnota pH roztoku byla udržována díky postupnému přidávání roztoků stále na hodnotě $11 \pm 0,2$. Po celou dobu srážení byla kádinka se vzorkem zahřívána na cca 50 °C. Po ukončení srážení byla sraženina míchána po dobu cca 45 minut. Poté byla ponechána do druhého dne v klidu, následně filtrována přes Büchnerovu nálevku, promyta horkou demineralizovanou vodou a filtrační koláč byl sušen při 95 °C v sušárně. Takto vysušený meziprodukt byl kalcinován, přičemž teplota a doba kalcinace i jednotlivé identifikované fáze jsou uvedeny v kapitole 3.1.1. Podle stejného pracovního postupu probíhala i příprava LaCoO_3 a LaNiO_3 . U této metody přípravy se vycházelo z $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ příslušného kovu. V případě přípravy vzorků dopovaných stronciem byl jako zdroj Sr použit $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Postup přípravy v tomto případě vyžaduje změnu, pH při tomto srážení bylo upravováno a udržováno při hodnotě $12,7 \pm 0,2$.

2.4 Metody charakterizace připravených sloučenin

Vzorky, jež byly připraveny dle postupů uvedených v kapitole 2.3 byly podrobeny několika metodám, které pomohly určit charakter vzorků nebo jsou důležité pro posouzení případných katalytických vlastností. Mezi tyto metody byla zařazena: fázová analýza, distribuce velikosti částic, skenovací elektronový mikroskop (SEM), termická stabilita, měrný povrch a stanovení odolnosti vůči působení kyseliny dusičné, měření efuzivity a u některých vzorků i stanovení katalytické aktivity [77-79].

2.4.1 Rentgenová difrakční analýza

U každého vzorku bylo ověřeno fázové složení pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy. Rigaku Miniflex 600 je vybaven Bragg-Brentano geometrií $\theta/2\theta$. Vzorek k měření byl umístěn na podložní sklíčko, a to bylo umístěno na příslušné místo v přístroji, následně byly nastaveny parametry měření v ovládacím PC (software Miniflex Guidance Rigaku). Byla použita Cu lampa ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, $U = 40 \text{ kV}$, $I = 15 \text{ mA}$). Byl zvolen rozsah měření 10 až 60° na ose 2θ , krok 0,02° a rychlost načítání signálu 5°/min, měření probíhalo při laboratorní teplotě. Spektrum bylo zaznamenáno ultrarychlým detektorem Dtex. Po změření vzorku bylo

pomocí softwaru (SW) PDXL 2.6 databáze ICDD PDF-2 vyhodnoceno fázové složení vzorku.

U vzorků byly určeny majoritní a minoritní fáze pomocí RIR (Reference Intensity Ratio) metody. Je to kvantitativní metoda, která se používá u práškové difrakce. Tato metoda využívá poměru referenčních intenzit mezi analytem (I) a referenčním materiálem – korundem (I_c) tzn. $RIR = I/I_c$, a je schopna přibližně určit hmotnostní podíl složky ve vzorku.

2.4.2 Distribuce velikosti částic

Distribuce velikosti částic byla stanovena na přístroji Mastersizer 2000/MU. Pro měření byl nastaven a dále používán SOP (standardní operační postup) s vyhodnocením pomocí Mieho teorie.

Do kádinky bylo odměřeno 4,8 ml roztoku $Na_4P_2O_7$ (3 g/l), dále bylo přidáno cca 800 ml demineralizované vody. Kádinka byla umístěna do dispergační jednotky, otáčky míchadla byly nastaveny na 2400 ot./min. V ovládacím SW byl spuštěn příslušný SOP, poté byl práškový vzorek nadávkován do připravené kádinky, přičemž hodnota zatmění laseru činila cca 11 %, po nadávkování byl vzorek dispergován pomocí ultrazvukového prstu po dobu 2 min. U každého vzorku proběhlo vlastní měření v průtočné cele přístroje třikrát. Distribuce velikosti částic byla vyhodnocena pomocí hodnot $d_{0,1}$, $d_{0,5}$ a $d_{0,9}$ v podobě distribuční křivky. Tyto hodnoty lze vyčíst z výsledného protokolu u každého měření. Pokud chyba měření překročila hodnotu 2 % (weighted residual), tak bylo měření opakováno.

2.4.3 Měření vzorků pomocí skenovacího elektronového mikroskopu – SEM

Vzorky $LaMnO_3$, $LaCoO_3$ a $LaNiO_3$ připravené všemi metodami přípravy byly podrobeny měření pomocí SEM. Toto měření bylo provedeno na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského Akademie věd České republiky (AV ČR) v rámci servisního měření.

Měření bylo prováděno na skenovacím elektronovém mikroskopu typu JSM-5500 LV firmy Jeol Inc., USA. Při měření bylo použito urychlovací napětí pro elektrony 20 kV, úhel dopadu elektronů na rovinu vzorku byl 90° . Obraz byl vytvořen pomocí sekundárních elektronů.

2.4.4 Termická stabilita

Termická stabilita byla měřena pomocí žárového mikroskopu s automatickou obrazovou analýzou EM-201.

Před každým měřením byla nejprve připravena standardizovaná tableta pomocí speciální tvarovací kovové destičky. Tableta byla z formy vytlačena na korundovou podložní destičku a umístěna na ploché místo na termočlátku přístroje. Poté byly v ovládacím SW nastaveny parametry měření, rychlost ohřevu 10 °C/min. a maximální teplota v peci 1200 °C. Na vzorcích byla sledována závislost změny plochy na teplotě, rozměrové změny byly snímány automaticky kamerou. Výsledkem měření je tzv. žárově mikroskopická křivka.

2.4.5 Měrný povrch

K měření specifického povrchu byl použit volumetrický přístroj Nova 1200 E (Quantachrome). Před samotným měřením bylo nutné vzorek důkladně odplynit.

Do prázdné, zvážené skleněné kyvety bylo odváženo cca 1 g vzorku na analytických vahách. Takto připravený vzorek byl umístěn do odplyňovací komory a na panelu přístroje bylo nastaveno odplyňování pomocí vakua (200 °C po dobu 4 hod.). Po odplynění byl opět vzorek zvážen a byla vypočítána přesná navážka suchého odplyněného vzorku. Kyveta s plnicí tyčinkou byla umístěna do měřicího portu. V ovládacím SW byly zadány všechny potřebné parametry – především navážka vzorku a interval relativních tlaků pro měření rozdělený do sedmi bodů a podmínky ustavení rovnováhy. Izotermy byly naměřeny pomocí adsorpce plynného dusíku při 77 K. Objem kyvety byl stanoven pomocí He. Vyhodnocení probíhalo pomocí linearizované metody BET. Pro naše účely byly sledovány hodnoty specifického povrchu, konstanty C a korelačního koeficientu. Stanovení bylo u každého vzorku prováděno minimálně dvakrát.

2.4.6 Stanovení odolnosti vůči působení kyseliny dusičné

U každého vzorku byla stanovena vlhkost na sušících vahách. Nejprve byl vzorek nadávkován na hliníkový „talířek“ umístěný ve vahách. Byla zaznamenána počáteční hmotnost a poté byla spuštěna analýza, přičemž sušení probíhalo do teploty 110 °C a do konstantní hmotnosti. Vypočtená hodnota obsahu vlhkosti byla zohledněna při výpočtu odolnosti vůči působení kyseliny dusičné.

Stanovení stability jednotlivých vzorků bylo prováděno tak, že do Erlenmayerovy baňky bylo na analytických vahách naváženo cca 0,5 g vzorku poté do ní bylo přidáno 100 ml 2% kyseliny dusičné. Uzavřená Erlenmayerova baňka byla umístěna na 1 hodinu na třepačku. Suspenze byla poté filtrována přes předem zvážený filtrační papír, který byl následně umístěn na 45 min. do sušárny při 95 °C. Následně byl filtrační papír ponechán 24 hodin při laboratorní teplotě na vzduchu a poté opět zvážen na analytických vahách. Z rozdílu

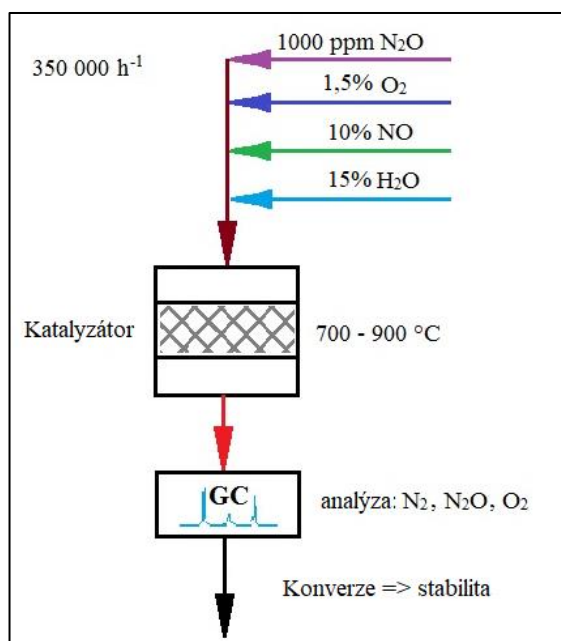
hmotností byl zjištěn hmotnostní úbytek vzorku během působení kyseliny dusičné. Doba třepání a koncentrace použité kyseliny dusičné byla zvolena z předchozích výsledků, kdy byly testovány koncentrace kyseliny dusičné 2, 5 a 10% a doby třepání 1, 2 a 3 hod.

U všech vzorků bylo stanovení opakováno třikrát, a to kvůli ověření reprodukovatelnosti výsledku. Výsledky byly zpracovány tak, že z naměřených údajů byl vypočítán hmotnostní zůstatek vyjádřený v procentech.

2.4.7 Měření katalytické aktivity u vybraných vzorků

Měřením katalytické aktivity byly podrobeny pouze některé vzorky (viz kapitola 3.1.7). Měření probíhalo za pomoci Ing. Galiny Sádovské, Ph.D. na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR.

K měření katalytické aktivity bylo použito zařízení sestavené z křemenného U-reaktoru a plynového chromatografu. Schéma zařízení je zobrazeno na obrázku 11. K měření byly použity navážky 50 až 90 mg vzorku perovskitu jejichž množství zajistilo konstantní objemové zatížení (GHSV), které činilo $350\,000\text{ h}^{-1}$. Pro měření byly použity teploty v rozmezí 600 až $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a složení výchozí směsi bylo 10 % NO, 15 % H₂O, 73 % He, 1,5 % O₂ a 1000 ppm N₂O.



Obrázek 11 Schéma zařízení na měření katalytické aktivity

2.4.8 Měření efuzivity

Pro měření efuzivity byl použit analyzátor tepelné vodivosti TCI firmy C-THERM. Byly zaznamenávány hodnoty efuzivity a teploty.

Samotné měření probíhalo tak, že na měřící nástavec byl vložen vzorek, který byl pomocí závaží přitlačen k měřicímu místu, pomocí ovládacího SW bylo spuštěno samotné měření. Bylo měřeno 5 konstantních hodnot efuzivity a k nim byla zaznamenávána přesná teplota, poté bylo měření ukončeno.

2.4.9 Měření pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS)

V případě vzorků dopovaných stronciem, konkrétně u metody srážení, výsledky rentgenové difrakční analýzy nepotvrdily ze 100 % přítomnost $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{XO}_3$, kde X = Mn, Co a Ni, resp. přesný poměr mezi La a Sr (0,5:0,5). Z tohoto důvodu byla provedena kvantitativní analýza na přítomnost Sr.

Stanovení bylo provedeno pomocí atomového absorpčního spektrometru Avanta AA 906, firmy GBC. Ze standardního roztoku stroncia o koncentraci 1000 mg/1000 ml byly připraveny kalibrační roztoky odpipetováním 1, 2, 4, 6 a 8 ml standardního roztoku do 100 ml odměrných baněk. Dále byl připraven roztok LaCl_3 odvážením 0,1 g LaCl_3 do 100 ml odměrné baňky. Do každé kalibrační baňky bylo dáno 10 ml roztoku LaCl_3 a 2 ml HCl (35%) a poté byl objem doplněn destilovanou vodou. Vzorky byly připraveny navážením cca 0,1 g na analytických vahách. Navážka byla vložena do Erlenmayerových baněk, do kterých bylo přidáno 10 ml HCl (35%). Takto připravená směs se nechala cca 10 min. povařit, a po vychladnutí byla vpravena do 100 ml odměrných baněk a objem byl doplněn destilovanou vodou. Z takto připravených roztoků bylo pipetováno 20 ml do 100 ml odměrných baněk pro měření. Pro měření byla zvolena Sr výbojka (žhavicí I = 10 mA, $\lambda = 460,7$ nm a šířka štěrbin 0,2 nm) a plamen acetylen-vzduch (průtok paliva = 2 l/min a oxidantu = 10,1 l/min). Po nastavení ovládacího SW byla nejprve proměřena kalibrační řada a poté samotné vzorky. Stanovení bylo prováděno třikrát. Výsledky stanovení byly hodnoceny metodou kalibrační křivky.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

V rámci této práce byl sledován především vliv metody přípravy na vlastnosti vybraných perovskitových sloučenin LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3 . Pro přípravu těchto sloučenin byly vybrány čtyři laboratorní metody přípravy: reakce v pevné fázi (keramická metoda), dále příprava šťavelanů a jejich následný termický rozklad (šťavelanová metoda), příprava uhličitanů a jejich následný termický rozklad (uhličitanová metoda) a srážení z vodných roztoků (srážecí metoda) s následným výpalem. Kromě výše uvedených sloučenin, byly připraveny také vzorky dopované Sr, který ve struktuře částečně nahrazoval La, byly to $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$.

3.1 Příprava a charakterizace vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3

3.1.1 Příprava a fázová analýza vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3

Cílem práce bylo připravit, pokud možno jednofázové vzorky perovskitových sloučenin. Další fáze ve vzorku by mohly ovlivnit výsledné vlastnosti připravených vzorků.

Z tabulky 5 zachycující jednotlivé identifikované fáze při přípravě vzorků LaMnO_3 vyplývá, že jednofázového složení bylo dosaženo v případě použití metody reakce v pevné fázi, a pomocí srážecí metody za podmínek uvedených v tabulce. V případě přípravy uhličitanovou metodou byla majoritní fáze LaMnO_3 doprovázena přítomností $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$. Přítomnost $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ byla pravděpodobně způsobena buď neúplným rozkladem meziprojektu nebo navázáním vzdušné vlhkosti a CO_2 k nezreagovanému La_2O_3 . U vzorku LaMnO_3 připraveného šťavelanovou metodou byla jako majoritní fáze identifikována $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$. V tomto jediném případě byla fáze LaMnO_3 identifikována jako minoritní.

Tabulka 5 Příprava vzorků LaMnO_3

způsob přípravy	teplota výpalu [°C]	čas [hod.]	majoritní fáze	minoritní fáze
reakce v pevné fázi	2x950	2x12	LaMnO_3	
šťavelanová metoda	600	3	$\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	LaMnO_3
uhličitanová metoda	600	3	LaMnO_3	$\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$
srážecí metoda	700	3	LaMnO_3	

U laboratorní přípravy vzorku LaCoO_3 bylo jednofázového složení dosaženo v případě reakce v pevné fázi, ale i uhličitanové metody, jak vyplývá z tabulky 6. Majoritní fáze LaCoO_3 bylo dosaženo pomocí všech metod přípravy. Nejvíce fází bylo identifikováno u vzorku připraveného šťavelanovou metodou. U této metody byla identifikována jako

minoritní fáze $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ společně s Co_3O_4 . U vzorku připraveného srážecí metodou byla požadovaná majoritní fáze doprovázena fází La_2O_3 . Přítomnost La_2O_3 mohla být způsobena částečným nezreagováním výchozí látky. Přítomnost Co_3O_4 mohla být způsobena tím, že se do struktury perovskitu nezabudoval veškerý kobalt, ale vytvořil v menší míře podvojný oxid. Přítomnost $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ byla pravděpodobně způsobena buď neúplným rozkladem meziprojektu nebo navázáním vzdušné vlhkosti a CO_2 k nezreagovanému La_2O_3 .

Tabulka 6 Příprava vzorků LaCoO_3

způsob přípravy	teplota výpalu [°C]	čas [hod.]	majoritní fáze	minoritní fáze
reakce v pevné fázi	2x950	2x12	LaCoO_3	
šťavelanová metoda	700	3	LaCoO_3	$\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$; Co_3O_4
uhličitanová metoda	600	3	LaCoO_3	
srážecí metoda	700	3	LaCoO_3	La_2O_3

Z tabulky 7 shrnující přípravu vzorku LaNiO_3 plyne, že byl připraven požadovaný perovskit pouze v případě metody uhličitanové a srážecí, s tím, že u metody srážecí bylo dosaženo jednofázového složení a u metody uhličitanové byla fáze LaNiO_3 doprovázena $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$. U šťavelanové metody byl, jako majoritní fáze, identifikován $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ doprovázen minoritně požadovaným perovskitem a NiO . U keramické metody nebylo vůbec docíleno požadovaného perovskitu. Za majoritní fázi byl v tomto případě považován $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ s doprovodem dvou minoritních fází uvedených v tabulce. I přestože byly vzorky připravovány stejným způsobem, tak v případě této metody přípravy nebyla získána žádaná perovskitová struktura, což bylo dáno pravděpodobně tím, že bylo preferováno uspořádání do spinelové mřížky.

Tabulka 7 Přípravy vzorků LaNiO_3

způsob přípravy	teplota výpalu [°C]	čas [hod.]	majoritní fáze	minoritní fáze
reakce v pevné fázi	2x950	2x12	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$	La_2NiO_4 ; NiO
šťavelanová metoda	700	3	$\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	NiO ; LaNiO_3
uhličitanová metoda	600	3	LaNiO_3	$\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$
srážecí metoda	700	3	LaNiO_3	

Vliv způsobu přípravy perovskitových sloučenin z hlediska fázového složení produktu je nejednoznačný. Žádný z použitých způsobů přípravy nevede vždy k jednofázovému složení produktu. V práci nebylo podrobněji studováno kvantitativní zastoupení jednotlivých fází, metoda RIR je pouze metodou přibližnou, nelze proto jednoznačně určit podíl minoritních fází ve vzorku. Lze uvažovat o zvýšení teploty výpalu, to však může vést ke ztrátě některých

zajímavých fyzikálně chemických vlastností (snížení specifického povrchu, nárůst velikosti částic apod.). Teploty výpalu byly zvoleny na základě předchozího studia. V rámci semestrální práce byly pro reakci v pevné fázi testovány teploty výpalu 800, 850, 900 a 950 °C, tuto metodu lze označit za nejnáročnější z hlediska času a vysokých teplot. Při přípravě z prekurzorů (št'avelany, uhličitan) byly testovány teploty 500, 600 a 700 °C a při přípravě srážením teploty výpalu 600 a 700 °C.

Výsledky rentgenové analýzy jsou uvedeny na obrázcích č. 24-35 v příloze (kapitola 6).

3.1.2 Výsledky měření distribuce velikosti částic vzorků LaMnO₃, LaCoO₃ a LaNiO₃

Jak bylo popsáno v kapitole 2.4.2, tak distribuce velikosti částic byla hodnocena laserovou difrakcí a pomocí Mieho teorie. Do tabulek byly zaznamenány hodnoty d_{10} , d_{50} a d_{90} . Velikost připravených částic, jejich morfologie a specifický povrch byly vzájemně porovnány.

Tabulka 8 shrnuje výsledky měření distribuce velikosti částic u vzorků LaMnO₃ v závislosti na metodě přípravy. V tomto případě lze říci, že rozmezí hodnot d_{50} se pohybovalo od 5,55 do 20,19 μm . Nejmenších částic, z hlediska střední hodnoty d_{50} , bylo dosaženo u vzorku připraveného uhličitanovou metodou. Naopak největší částice byly naměřeny u vzorku připraveného srážecí metodou, interval dosažených velikostí byl v tomto případě nejširší, tzn. že ve vzorcích se vyskytovaly částice velmi malé ale i naopak velmi rozměrné. Měření distribuce velikosti částic u metody srážení mohlo být zatíženo větší chybou než v předchozích třech případech. Bylo to dáno především tím, že po nadávkování vzorku byl spuštěn ultrazvuk používaný k dispergaci, který způsoboval neustálé rozbíjení aglomerátů, na což lze usoudit ze zvyšujícího se zatemnění laserového paprsku (na detektory přístroje dopadá menší podíl záření). Dispergaci tedy nelze považovat za dokonalou, z tohoto důvodu byly tyto vzorky proměřeny pomocí SEM.

Tabulka 8 Výsledky distribuce velikosti částic vzorků LaMnO₃ připravených různými metodami

způsob přípravy	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
reakce v pevné fázi	2,43	6,04	24,43
št'avelanová metoda	3,25	11,68	30,28
uhličitanová metoda	1,20	5,55	19,54
srážecí metoda	0,36	20,19	51,11

V případě vzorků LaCoO₃, jak shrnuje tabulka 9 bylo rozmezí hodnot d_{50} od 0,87 do 10,22 μm . U vzorku připraveného metodou srážení byly získány částice o střední velikosti

$d_{50} = 0,87 \mu\text{m}$, V případě vzorku připraveného šťavelanovou metodou bylo dosaženo naopak největších částic. Měření distribuce velikosti částic u metody srážení mohlo být zatíženo větší chybou než v ostatních případech z důvodů uvedených výše.

Tabulka 9 Výsledky distribuce velikosti částic vzorků LaCoO_3 připravených různými metodami

způsob přípravy	$d_{10} [\mu\text{m}]$	$d_{50} [\mu\text{m}]$	$d_{90} [\mu\text{m}]$
reakce v pevné fázi	1,96	4,9	19,63
šťavelanová metoda	1,88	10,22	38,33
uhličitanová metoda	0,51	8,74	37,31
srážecí metoda	0,10	0,87	11,77

V tabulce 10 zachycující distribuci velikosti částic vzorků LaNiO_3 se rozmezí středních hodnot d_{50} pohybovalo od 4,03 do 28,42 μm . Největší velikosti částic, z hlediska střední hodnoty d_{50} , bylo dosaženo v případě vzorku připraveného pomocí srážení, naopak nejnižší střední hodnota d_{50} byla naměřena u vzorku připraveného uhličitanovou metodou. Měření distribuce velikosti částic u metody srážení mohlo být zatíženo větší chybou než v předchozích třech případech z důvodů uvedených výše.

Tabulka 10 Výsledky distribuce velikosti částic vzorků LaNiO_3 připravených různými metodami

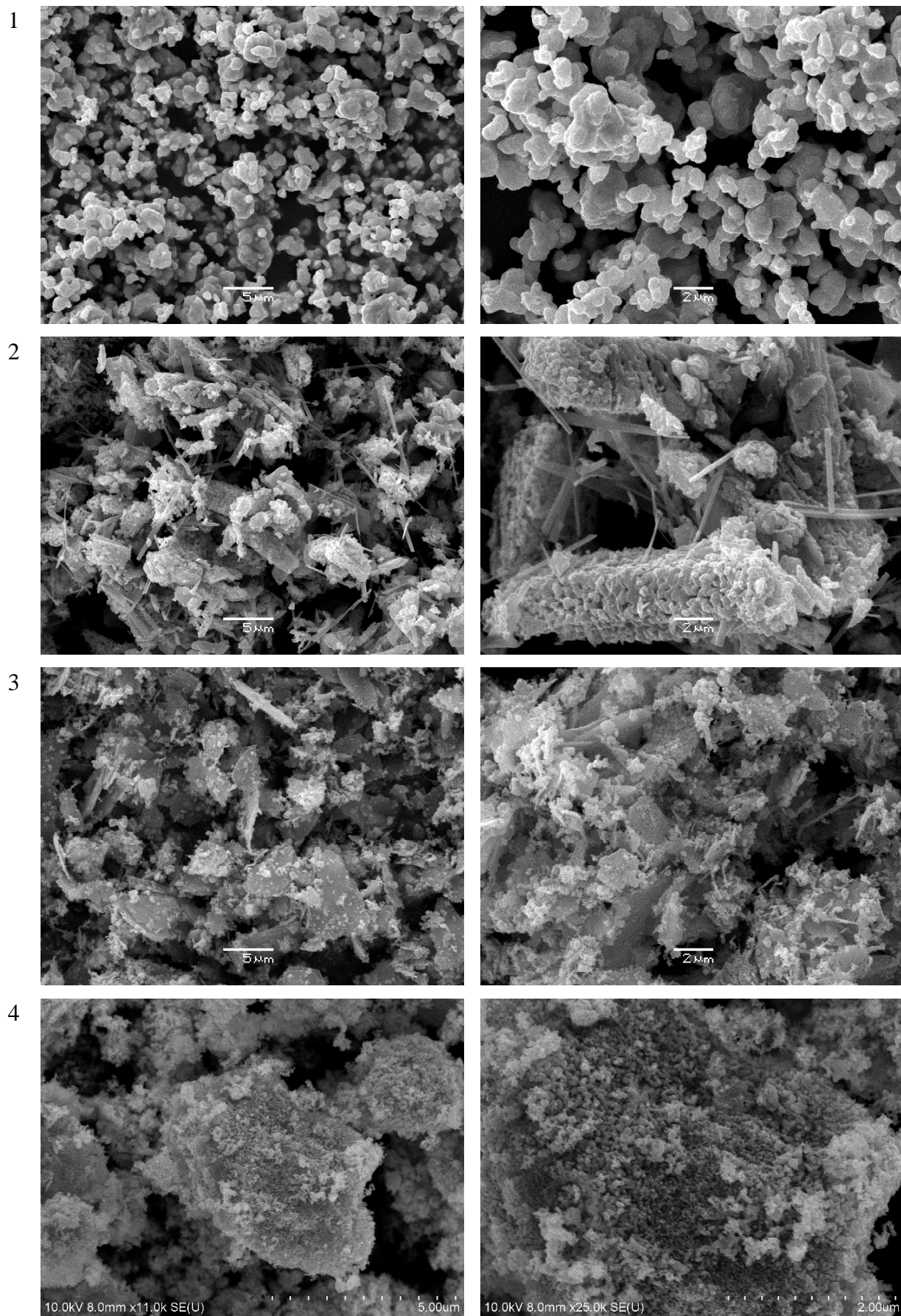
způsob přípravy	$d_{10} [\mu\text{m}]$	$d_{50} [\mu\text{m}]$	$d_{90} [\mu\text{m}]$
reakce v pevné fázi	2,50	8,07	36,54
šťavelanová metoda	2,00	10,47	32,62
uhličitanová metoda	0,14	4,30	23,02
srážecí metoda	2,48	28,42	87,65

Z dosažených výsledků lze usuzovat, že na velikost připravených částic má vliv nejen způsob přípravy, ale také složení vzorku. Z uvedených důvodů nelze dostatečně kvalitně popsat velikost částic u metody srážení, jelikož dispergací pomocí ultrazvuku nebylo dosaženo ustáleného stavu. U ostatních metod lze konstatovat, že vyšších hodnot z hlediska velikosti částic je dosahováno šťavelanovou metodou. Dle literárních údajů by metody přípravy prekurzorů měly vést naopak k nejmenším částicím, což se měřením pomocí laserové difrakce nepotvrdilo. Z tohoto důvodu je diskutována velikost částic v souvislosti s mikroskopickými technikami v následující kapitole 3.1.3.

3.1.3 Výsledky měření pomocí skenovacího elektronového mikroskopu vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3

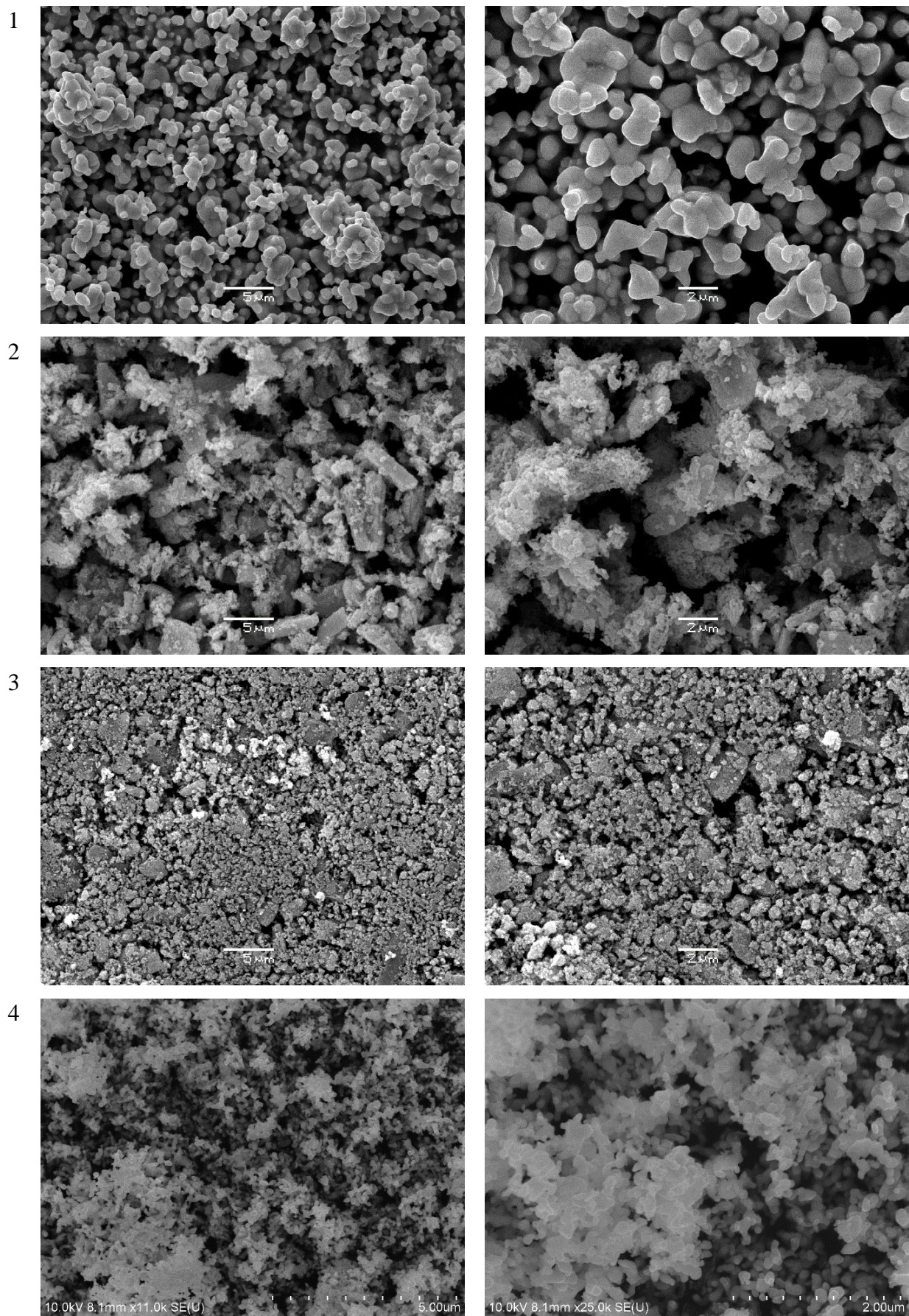
Vzorky byly proměřeny pomocí SEM, a to zejména z důvodu zjištění morfologie a velikosti částic či přítomnosti shluků. Jednotlivé obrázky jsou označeny čísly 1 až 4, je to označení metody přípravy jednotlivých vzorků: 1 – reakce v pevné fázi, 2 – šťavelanová metoda, 3 – uhličitanová metoda a 4 – srážecí metoda.

Z obrázku 12 (vzorek LaMnO_3) je patné, že částice s poměrně pravidelnou strukturou byly zjištěny u vzorku připraveného reakcí v pevné fázi. V tomto případě bylo pozorováno, že částice měly tvar objemných „koulí“ a vzorek vykazoval poměrně homogenní charakter. Z obrázku lze usuzovat na pevně spojené aglomeráty, které pravděpodobně nepodléhají rozrušování způsobené ultrazvukem. Zatímco velikost primárních částic lze odhadnout na 1 až 2 μm , velikost aglomerátu je okolo 4 až 8 μm , což je v dobré shodě s měřením distribuce velikosti částic laserovou difrakcí. Pro vzorek, který byl připraven šřavelanovou metodou je charakteristické, že částice byly z části jehlicovitého tvaru (primární částice) a z části byl vzorek tvořen aglomeráty, které byly uspořádány do kvádrů s jedním výrazně delším rozměrem. Tyto aglomeráty byly tvořeny částicemi o velikosti desítek nm. Jehlice pak vykazovaly šířku ve stovkách nanometrů a délku v jednotkách mikrometrů a větší. Takovýto tvar částic je pro měření pomocí laserové difrakce zcela nevhodný, neboť velikost je zde vyjádřena jako velikost ekvivalentní koule. Potvrzen a vysvětlen byl tedy i poměrně velký interval velikostí částic naměřený laserovou difrakcí. U vzorku připraveného uhličitanovou metodou byl identifikován tvar částic destičkový, vzorek měl nehomogenní charakter a tvořil shluky. Na povrchu destiček byly pak rozptýleny velmi malé částice. U vzorku připraveného metodou srážení byly částice slepeny do shluků, i proto bylo měření částic zatíženo chybou. Po přiblížení těchto shluků bylo patné, že byly částice tvořeny nepravidelnými kulovými částicemi o velikosti v měřítku nanometrů.



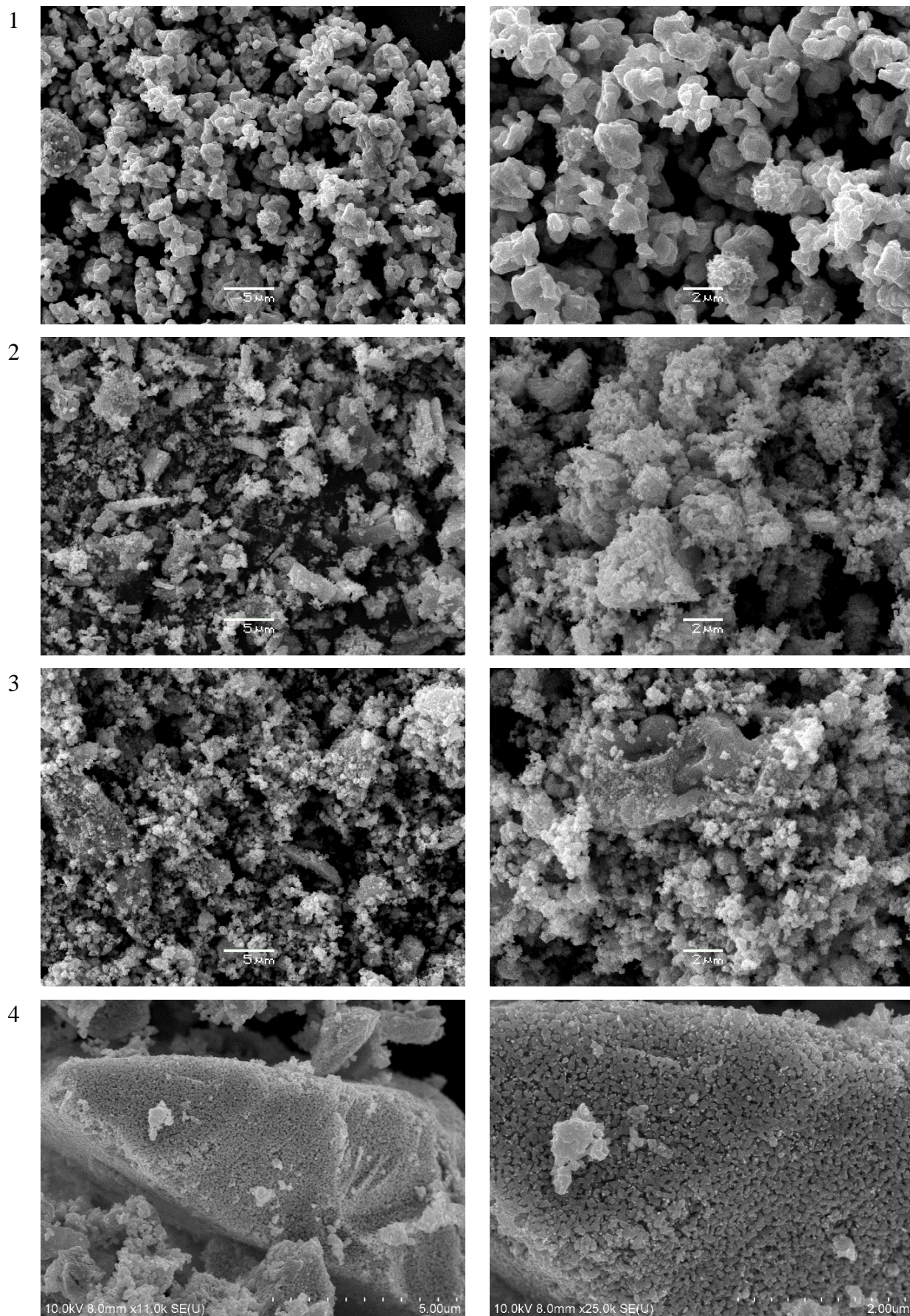
Obrázek 12 Souhrn obrázků ze SEM pro vzorky LaMnO_3 připravených různými metodami

Obrázek 13 zachycuje SEM snímky vzorků LaCoO_3 . V případě vzorku, který byl připraven keramickou metodou byly pozorovány kulovité částice spojené do shluků, velikost primárních částic byla odhadnuta v rozmezí mezi 1 až 5 μm , velikost shluků je větší. Situace je podobná jako v případě vzorku s manganem. Tento vzorek byl vyhodnocen jako poměrně homogenní, co se týče tvaru, ale i velikosti částic. Vzorek připravený štávelanovou metodou byl zhodnocen jako nehomogenní s různými tvary a velikostmi částic. Kvádry s výrazně delší jednou stranou a její velikostí vyšší než 5 μm byly doprovázeny shluky velmi malých částic o velikosti jednotek až desítek nanometrů. Poměrně velké částice byly v tomto případě identifikovány i laserovou difrakcí, fotografie ze SEM tuto skutečnost potvrzují. Vzorek připravený uhličitanovou metodou byl tvořen malými i většími částicemi nepravidelného tvaru. Zda byly tyto částice shlukem částic menších nebylo prokázáno. Široká distribuce velikosti od stovek nanometrů po desítky mikrometrů byla prokázána i měřením pomocí laserové difrakce. U posledního vzorku LaCoO_3 byl pozorován charakter pravidelných objemných kulovitých částic o velikosti desítek až stovek nanometrů spojených do rozměrných shluků s těžko identifikovatelnou velikostí.



Obrázek 13 Souhrn obrázků ze SEM pro vzorky LaCoO_3 připravených různými metodami

Obrázek 14 znázorňuje vzorky LaNiO_3 připravené všemi čtyřmi metodami přípravy. Vzorek, který byl připraven reakcí v pevné fázi měl opět homogenní charakter s kulovitým tvarem primárních částic o velikosti jednotek mikrometrů. Bylo pozorováno, že částice tvořící tento vzorek byly spojeny do shluků o velikosti v řádech jednotek až desítek μm . Vzorky připravené šřavelanovou metodou i v tomto případě vykazují dva typy částic, opět se jedná o tvar kvádrů s větší velikostí, které jsou doprovázeny velmi malými částicemi. V případě vzorku LaNiO_3 připraveného uhličitanovou metodou lze pozorovat opět výskyt destiček, pravděpodobně však v menším množství, než tomu bylo v případě LaMnO_3 . Převažujícími jsou tedy velmi malé částice s velikostí přibližně stovek nanometrů spojené do větších shluků. Poslední vzorek, který byl připraven metodou srážení byl specifický přítomností shluku o velikosti několika desítek μm , který byl tvořen kulovitými primárními částicemi o velikosti desítek nm. Shluky byly v tomto případě poměrně pevné, resp. rozdužovaly se vlivem ultrazvuku velmi pomalu i proto byla zaznamenána chyba v měření velikosti toho vzorku pomocí Mastersizeru 2000.



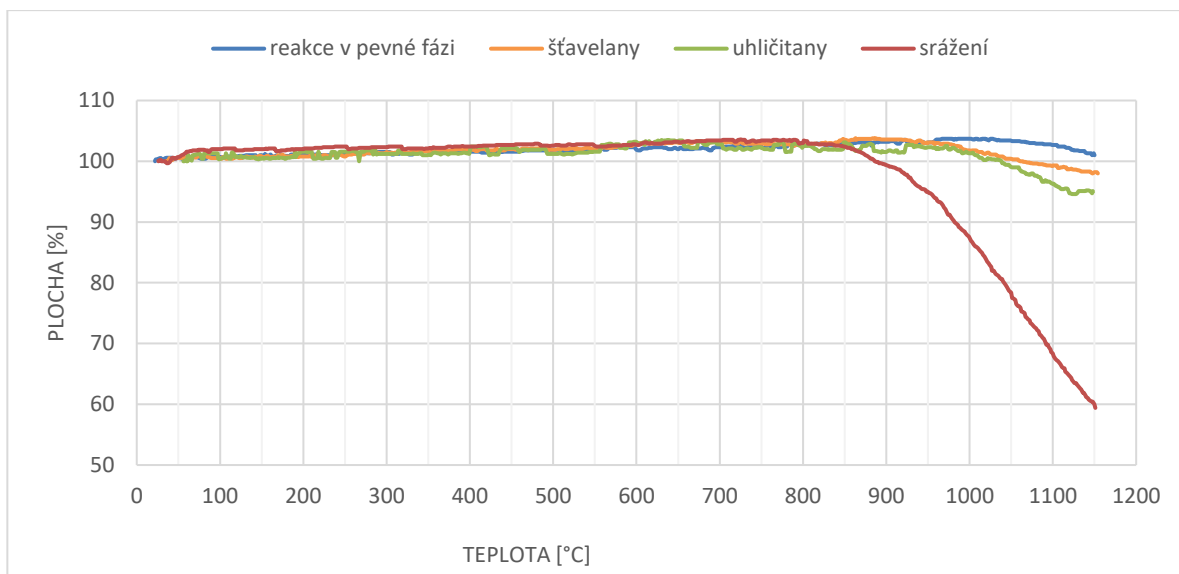
Obrázek 14 Souhrn obrázků ze SEM pro vzorky LaNiO_3 připravených různými metodami

Z předchozích obrázků vyplývá, že všechny vzorky připravené keramickou metodou si byly z hlediska tvaru a velikosti částic podobné. Také v případě metody šřavelanové lze ve všech případech ve vzorcích nalézt podobné částice z hlediska morfologie, a to malé kvádry s výrazně delší jednou hranou. V případě přípravy vzorku LaMnO_3 byly nalezeny ve vzorku jehlicovité útvary v ostatních dvou případech již tyto částice tohoto tvaru nalezeny nebyly. V případě uhličitanové metody byly u vzorků identifikovány destičky v případě vzorku LaMnO_3 a LaNiO_3 doprovázené malými částicemi nepravidelných tvarů. Nepravidelné částice o velmi rozdílné velikosti jsou pak typické pro vzorek LaCoO_3 . V případě přípravy vzorků metodou srážení je situace ve všech případech podobná. Velmi drobné primární částice velikosti jednotek až desítek nanometrů jsou spojeny do velkých aglomerátů velikosti až desítek mikrometrů. Při dispergaci pak pravděpodobně dochází k postupnému rozpadu těchto větších částic, a to výrazně ovlivňuje reprodukovatelnost a správnost měření velikosti částic pomocí laserové difrakce. Z uvedených výsledků vyplývá, že každá jednotlivá metoda poskytuje odlišný tvar částic, závisí však také do jisté míry na chemickém složení.

3.1.4 Výsledky měření termické stability vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3

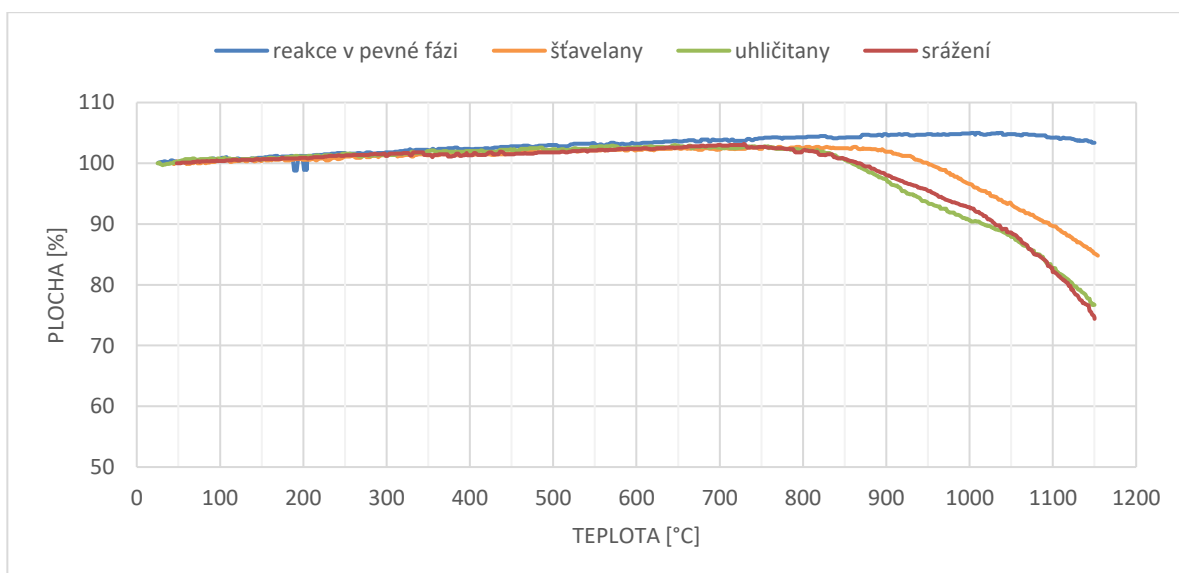
Termická stabilita byla měřena pomocí žárového mikroskopu podle postupu uvedeného v kapitole 2.4.4. Cílem bylo prokázat termickou stabilitu připravených vzorků i za vyšších teplot.

Obrázek 15 znázorňuje závislost změny plochy tablety vzorku na teplotě u vzorků LaMnO_3 . Z tohoto grafu vyplynulo, že nejvíce termicky stabilním byl vzorek LaMnO_3 připraven reakcí v pevné fázi. Lze ho považovat za stabilní až do teploty 1200 °C. Naopak mezi méně stabilní metody byl zařazen vzorek připravený metodou srážení. V tomto případě přípravy byl pozorován prudký pokles plochy tablety při teplotě kolem cca 850 °C. U vzorku, který byl připraven šřavelanovou i uhličitanovou metodou byly obě žárově mikroskopické křivky prakticky totožné, jelikož byl zpozorován první pokles plochy tablety při teplotě cca 950 °C. U vzorku, který byl připraven uhličitanovou metodou, došlo v závěru měření k většímu procentuálnímu poklesu plochy tablety než u vzorku připraveného šřavelanovou metodou.



Obrázek 15 Termická stabilita vzorků LaMnO_3 připravených různými metodami

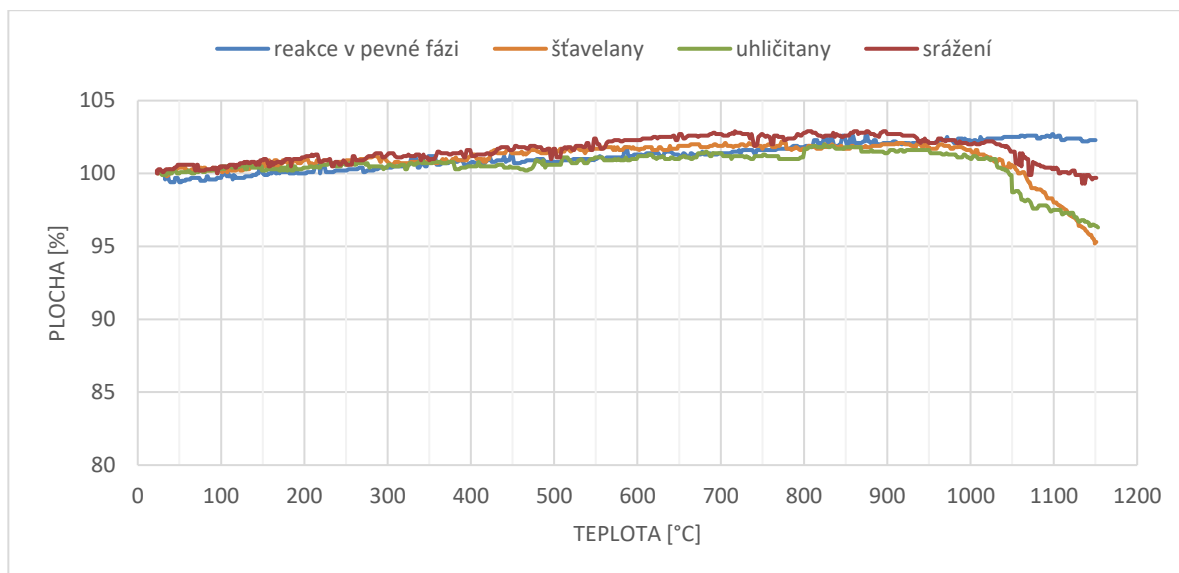
Obrázek 16 popisuje stejnou závislost jako v předchozím případě s tím rozdílem, že se jedná o vzorky LaCoO_3 . Opět bylo potvrzeno, že nejvíce termicky stabilním vzorkem byl ten, který byl připraven pomocí reakce v pevné fázi, lze ho považovat za stabilní do teploty $1200\text{ }^\circ\text{C}$. U vzorku připraveného šřavelanovou metodou byla zpozorována změna plochy tablety při cca $950\text{ }^\circ\text{C}$. Žárově mikroskopická křivka vzorku LaCoO_3 byla vyhodnocena u uhličitanové a srážecí metody jako identická, dokonce i ke změně plochy tablety došlo při stejné teplotě, a to při cca $840\text{ }^\circ\text{C}$.



Obrázek 16 Termická stabilita vzorků LaCoO_3 připravených různými metodami

Na rozdíl od předchozích obrázků, je tento obrázek 17 znázorňující termickou stabilitu vzorku LaNiO_3 odlišný v tom, že všechny žárově mikroskopické křivky jsou si celkem podobné. Opět bylo prokázáno, že nejstabilnější vzorek byl připraven metodou reakce

v pevné fázi, lze ho považovat za stabilní do teploty 1200 °C. U vzorků připravených ostatními třemi metodami byl pozorován mírný pokles plochy tablety. Z těchto tří metod byl jako nejlepší vyhodnocen vzorek, který byl připraven metodou srážení, kde docházelo ke změně plochy tablety při teplotě cca 1050 °C. U vzorků připravených uhličitanovou i šťavelanovou metodou byl tento pokles zpozorován zhruba při stejné teplotě, při cca 1000 °C.



Obrázek 17 Termická stabilita vzorků LaNiO₃ připravených různými metodami

Z předchozích tří grafů vyplývá, že pokud jde o hodnocení vlivu metody přípravy na termickou stabilitu, tak vzorky připravené pomocí reakce v pevné fázi byly vyhodnoceny jako termicky nejstabilnější. Z grafů nelze jednoznačně označit metodu, která připravila nejméně termicky stabilní vzorky, lze ale říci, že vzorky připravené ostatními třemi metodami jsou termicky stabilními minimálně do 800 °C. Pokud jde o hodnocení vlivu přítomnosti přechodného kovu ve struktuře, tak z uvedených grafů vyplývá, že termicky nestabilnějším vzorkem je LaNiO₃, protože k poklesu plochy tablety dochází až při teplotě nad 1000 °C a procentuální změna plochy tablety je v případě tohoto vzorku nejmenší v porovnání s ostatními vzorky (Mn a Co).

3.1.5 Výsledky měření měrného povrchu vzorků LaMnO₃, LaCoO₃ a LaNiO₃

Jelikož byly připravené vzorky posuzovány zejména z hlediska možnosti uplatnění při katalýze, bylo důležité znát jejich měrný povrch. Posuzován byl vliv způsobu přípravy a složení perovskitových sloučenin na hodnotu specifického povrchu.

Tabulka 11 zachycuje hodnoty měrného povrchu vzorků LaMnO₃. Rozmezí hodnot měrného povrchu připravených materiálů bylo poměrně široké, resp. nejširší ze všech vzorků. Nejnižší měrný povrch byl naměřen u vzorku připraveného reakcí v pevné fázi, tato hodnota

byla 1,04 m²/g. Naopak nejvyšší hodnoty bylo dosaženo pomocí vzorku připraveného srážením, kdy S = 24,45 m²/g.

Tabulka 11 Výsledky měření měrného povrchu vzorků LaMnO₃ připravených různými metodami

způsob přípravy	měrný povrch S [m ² /g]	průměrná hodnota S [m ² /g]	konstanta C
reakce v pevné fázi	1,04	1,04	128
	1,03		144
šřavelanová metoda	2,76	2,81	561
	2,86		169
uhličitanová metoda	17,87	17,51	137
	17,16		173
srážecí metoda	24,57	24,45	147
	24,32		158

Výsledky měření specifického povrchu v tabulce 12 jsou uvedeny pro vzorky LaCoO₃. Hodnoty měrných povrchů vzorků LaCoO₃ se pohybovaly v rozmezí 0,74 až 15,60 m²/g. Nejmenší povrch byl naměřen opět u vzorku připraveného reakcí v pevné fázi, naopak největší měrný povrch byl naměřen u vzorku připraveného uhličitanovou metodou.

Tabulka 12 Výsledky měření měrného povrchu vzorků LaCoO₃ připravených různými metodami

způsob přípravy	měrný povrch S [m ² /g]	průměrná hodnota S [m ² /g]	konstanta C
reakce v pevné fázi	0,71	0,74	62
	0,78		111
šřavelanová metoda	4,23	4,14	258
	4,06		360
uhličitanová metoda	15,62	15,60	244
	15,58		167
srážecí metoda	8,22	8,22	594
	8,21		660

V tabulce 13 jsou uvedeny hodnoty měrného povrchu vzorku LaNiO₃. Hodnoty měrného povrchu se pohybovaly v rozmezí 1,18 až 12,71 m²/g. V případě tohoto vzorku byla nejmenší hodnota měrného povrchu naměřena pro vzorek připravený reakcí v pevné fázi. Největší hodnotou měrného povrchu vykázal vzorek připravený uhličitanovou metodou, kde S = 12,71 m²/g.

Tabulka 13 Výsledky měření měrného povrchu vzorků LaNiO₃ připravených různými metodami

způsob přípravy	měrný povrch S [m ² /g]	průměrná hodnota S [m ² /g]	konstanta C
reakce v pevné fázi	1,23	1,18	70
	1,13		65
šřavelanová metoda	3,59	3,56	298
	3,53		613
uhličitanová metoda	12,67	12,71	357
	12,74		296
srážecí metoda	7,05	7,06	403
	7,07		405

Z těchto tabulek je zřejmé, že nejmenšího povrchu bylo dosahováno u vzorků připravených reakcí v pevné fázi, v řádech jednotek m²/g. Naopak největšího povrchu (v řádech desítek m²/g) bylo vždy dosahováno u vzorků připravených pomocí uhličitanové metody až na jednu výjimku, a to v případě přípravy vzorku LaMnO₃ pomocí srážení. Je patrné, že na velikost měrného povrchu nemá vliv pouze metoda přípravy, ale i chemické složení vzorku.

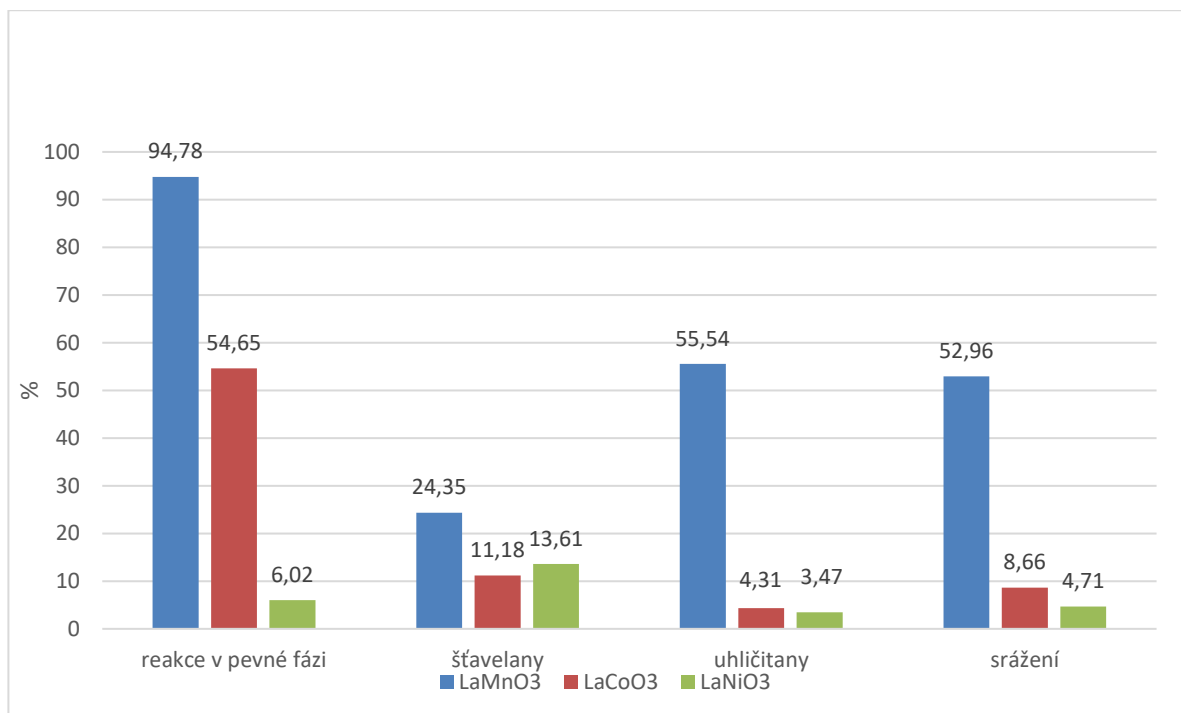
3.1.6 Výsledky stanovení odolnosti vůči kyselině dusičné u vzorků LaMnO₃, LaCoO₃ a LaNiO₃

Byl studován vliv 2% kyseliny dusičné na připravené vzorky po dobu 1 hod, byl sledován především hmotnostní úbytek připravených vzorků. Uvedené výsledky byly počítány jako hmotnostní zůstatek.

Z obrázku 18 vyplývá, že nejvyšší stability vůči kyselině dusičné bylo dosaženo u vzorku LaMnO₃ připraveného keramickou metodou, kde byl stanoven hmotnostní zůstatek 94,78 %. Naopak nejméně odolný byl vzorek LaNiO₃ připravený uhličitanovou metodou, který vykazoval hmotnostní zůstatek pouze 3,47 %. Z obrázku 18 je také patrné, že u vzorků vyrobených reakcí v pevné fázi bylo dosaženo vyšších hodnot stability než v ostatních případech. Naopak u vzorků připravených šřavelanovou metodou se výsledky pohybovaly pouze lehce nad 10 %. Jedinou výjimku v tomto případě byl vzorek LaMnO₃, u kterého bylo dosaženo zůstatku 24,35 %. Jako nejodolnější vzorek z hlediska stability byl vyhodnocen LaMnO₃ připravený všemi druhy syntézy. Mezi nejméně odolné vzorky byl zařazen LaNiO₃, u kterého bylo v některých případech vizuálně sledováno i úplné rozpuštění, ale ani vzorek LaCoO₃ připravený šřavelanovou, uhličitanovou a srážecí metodou neprokázal vysokou stabilitu. U vzorků LaNiO₃ mohla být nestabilita dána především složením (viz tabulka 7). Za povšimnutí stojí i to, že vzorek LaMnO₃, který byl připraven uhličitanovou metodou a

srážení, vykázal v obou případech alespoň 50% zůstatek. U vzorku LaMnO_3 byl pozorován čirý filtrát, ale u vzorku LaCoO_3 byl filtrát růžový a u LaNiO_3 zelený. To znamenalo, že tyto dva vzorky se částečně rozpustily, což bylo potvrzeno i tímto stanovením.

Výsledky měření společně s chybou měření (relativní směrodatná odchylka) a stanovením vlhkosti jsou uvedeny v tabulkách č. 28-33 v příloze (kapitola 7).



Obrázek 18 Porovnání stability všech vzorků

U některých vzorků byla provedena rentgenová analýza filtračních zbytků. Z tabulky 14 vyplývá, že ve všech filtračních zbytcích byl, až na jednu výjimku, vždy obsažen požadovaný perovskit, bez dalších příměsí. Tím bylo prokázáno, že při působení kyseliny dusičné jsou perovskity stabilnější fází. V předchozím textu bylo sice uvedeno, že u vzorků LaCoO_3 a LaNiO_3 docházelo k rozpouštění vzorku v kyselině dusičné, což způsobilo zabarvení filtrátu, ale tato tabulka dokazuje, že i přes rozpouštění vzorku si zbylý vzorek zachoval své původní složení. U vzorku LaNiO_3 , který byl připraven šťavelanovou metodou filtrační zbytek obsahoval pouze NiO , to bylo zřejmě dáno původním složením samotného vzorku před začátkem měření (viz tabulka 7). Výsledky rentgenové analýzy jsou uvedeny na obrázcích č. 36-41 v příloze (kapitola 6).

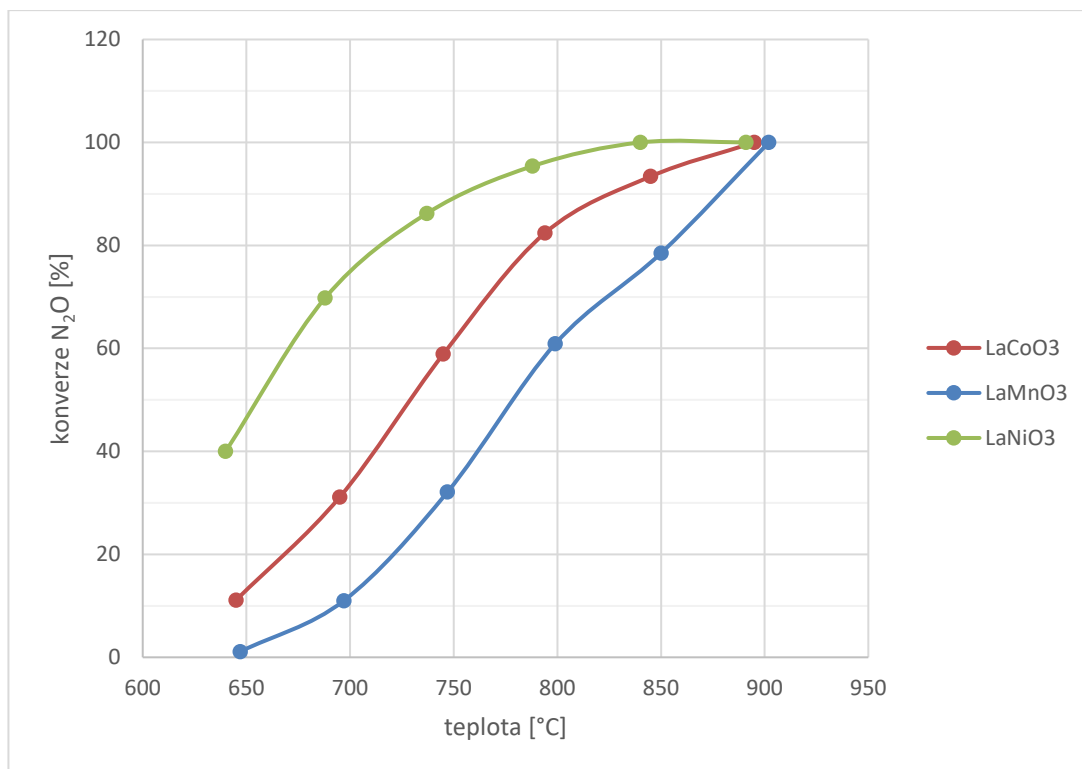
Tabulka 14 Výsledky rentgenové analýzy filtračních zbytků některých vzorků

vzorek	identifikované fáze
LaMnO ₃ - reakce v tuhé fázi 2x950 °C/12 h.	LaMnO ₃
LaMnO ₃ – šťavelany 600 °C/3 h.	LaMnO ₃
LaMnO ₃ – uhličitan 600 °C/3 h.	LaMnO ₃
LaMnO ₃ – srážení 700 °C/3 h.	LaMnO ₃
LaCoO ₃ - reakce v tuhé fázi 2x950 °C/12 h.	LaCoO ₃
LaNiO ₃ – šťavelany 700 °C/3 h.	NiO

3.1.7 Výsledky měření katalytické aktivity u vzorků LaMnO₃, LaCoO₃ a LaNiO₃

Pomocí tohoto testu byla proměřena katalytická aktivita některých perovskitových vzorků, konkrétně LaMnO₃, LaCoO₃ a LaNiO₃ připravených uhličitanovou metodou. Tyto vzorky byly vybrány z důvodu nejvyšších hodnot specifického povrchu, vhodné morfologie částic a poměrně dobrého fázového složení. Parametry měření jsou uvedeny v kapitole 2.4.7.

Obrázek 19 graficky znázorňuje závislost konverze N₂O na teplotě. Bylo měřeno v teplotním rozmezí 650 až 900 °C, byl zvolen interval 50 °C. U vzorku LaNiO₃ byla naměřena 40% konverze už při cca 650 °C. Od této teploty nadále docházelo k výraznému růstu konverze do teploty cca 750 °C, a od této teploty byl růst pozvolný až do teploty cca 850 °C, kdy konverze dosáhla hodnoty 100 %. Vzorek LaCoO₃ vykazoval při teplotě cca 650 °C 11% konverzi, tato hodnota nadále prudce stoupala až do teploty cca 800 °C, 100% konverze bylo dosaženo až při teplotě cca 900 °C. Vzorek LaMnO₃ vykazoval nulovou konverzi (resp. 1% konverzi) při teplotě cca 650 °C, nicméně se vzrůstající teplotou docházelo k prudkému nárůstu konverze, a při teplotě cca 900 °C bylo dosaženo 100% konverze. Z průběhu těchto křivek vyplývá, že nejvíce katalyticky aktivním perovskitem je vzorek LaNiO₃. Důvodem, proč byl tento vzorek označen jako nejlepší, není jen hodnota konverze 40 % již při cca 650 °C, ale i dosažení 100% konverze o cca 50 °C dříve než u ostatních dvou vzorků. V porovnání si jsou ostatní 2 vzorky podobné především průběhem křivky, ale zároveň odlišné tím, že vzorek LaCoO₃ nabývá stejných hodnot konverze o cca 50 °C dříve než vzorek LaMnO₃.



Obrázek 19 Katalytická aktivita vybraných perovskitových sloučenin při zatížení GHSV = 350 000 h⁻¹

3.1.8 Výsledky měření efuzivity u vzorků LaMnO₃, LaCoO₃ a LaNiO₃

Efuzivita byla měřena pomocí analyzátoru tepelné vodivosti dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.8. Pomocí efuzivity lze vypočítat tepelnou vodivost za předpokladu znalosti několika parametrů např. hustoty. Efuzivita i tepelná vodivost jsou silně závislé na teplotě.

Tabulka 15 zachycuje výsledky měření efuzivity u vzorků LaMnO₃ připravených různými metodami. Rozmezí naměřených hodnot nebylo velké. Nejnižší hodnoty efuzivity bylo dosaženo u vzorku připraveného pomocí syntézy uhličitánů, naopak nejvyšší hodnoty bylo dosaženo u vzorku připraveného reakcí v pevné fázi. Vzorky, které byly připraveny uhličitánovou a šťavelanovou metodou si byly hodnotami efuzivity velmi podobné, to mohlo být způsobeno podobným postupem přípravy vzorků.

Tabulka 15 Výsledky měření efuzivity vzorků LaMnO₃ připravených různými metodami

způsob přípravy	efuzivita [W.√s/m ² .K]	teplota [°C]
reakce v pevné fázi	140	24,93
šťavelanová metoda	86	25,92
uhličitánová metoda	83	26,17
srážecí metoda	111	26,15

Tabulka 16 shrnuje měření efuzivity pro vzorky LaCoO₃. V tomto případě bylo rozmezí hodnot efuzivity širší než u vzorků LaMnO₃, nicméně bylo opět potvrzeno, že

nejvyšší hodnoty efuzivity bylo dosaženo u vzorku připraveného keramickou metodou, naopak nejnižší hodnoty bylo dosaženo u vzorku připraveného srážením. Opět bylo potvrzeno, že vzorky připravené šťavelanovou a uhličitanovou metodou měly identické hodnoty efuzivity.

Tabulka 16 Výsledky měření efuzivity vzorků LaCoO_3 připravených různými metodami

způsob přípravy	efuzivita [$\text{W} \cdot \sqrt{\text{s}}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$]	teplota [$^{\circ}\text{C}$]
reakce v pevné fázi	195	25,29
šťavelanová metoda	113	26,16
uhličitanová metoda	115	26,23
srážecí metoda	90	26,20

U vzorku LaNiO_3 připraveného různými metodami byla naměřena nejvyšší hodnota efuzivity u vzorku připraveného metodou srážení, kde hodnota dosáhla až $285 \text{ W} \cdot \sqrt{\text{s}}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$, jak ukazuje tabulka 17. Naopak nejnižší hodnoty efuzivity bylo dosaženo u vzorku připraveného uhličitanovou metodou. Rozmezí hodnot efuzivity tohoto vzorku bylo velmi široké při porovnání s předešlými vzorky. Důvod, proč byla hodnota u vzorku připraveného srážením tak vysoká je zřejmě dáno počátečním složením tohoto vzorku. V tomto případě byly i hodnoty u vzorků připravených uhličitanovou a šťavelanovou metodou více rozdílné než v předchozích dvou tabulkách.

Tabulka 17 Výsledky měření efuzivity vzorků LaNiO_3 připravených různými metodami

způsob přípravy	efuzivita [$\text{W} \cdot \sqrt{\text{s}}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$]	teplota [$^{\circ}\text{C}$]
reakce v pevné fázi	199	25,83
šťavelanová metoda	132	26,03
uhličitanová metoda	123	25,86
srážecí metoda	285	26,24

3.2 Příprava a charakterizace vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$

V rámci diplomové práce bylo také snahou syntetizovat vzorky částečně dopované stronciem pomocí stejných metod a podmínek syntézy (teplota a čas výpalu, pH udržované při srážení atd.). Jde o vzorky $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$. Dále u takto připravených vzorků provést stejné metody charakterizace, které byly použity i v případě vzorků LaMnO_3 , LaCoO_3 a LaNiO_3 . Cílem tohoto dopování bylo pozitivně ovlivnit vlastnosti připravených vzorků.

3.2.1 Příprava a fázová analýza vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$

Z tabulky 18 shrnující přípravu vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ je patrné, že ve všech případech byla připravena požadovaná fáze, ale u vzorku připraveného metodou srážení nebyl potvrzen poměr mezi La a Sr 0,5:0,5, jak bylo očekáváno. Jelikož z rentgenového záznamu nebylo možné jednoznačně poměr prvků určit, tak byl vzorek podroben kvantitativní analýze pomocí AAS, ze které byl potvrzen poměr La:Sr uvedený v tabulce, takto připravený vzorek obsahoval jako minoritní fázi SrO_2 . U vzorků vyrobených ostatními metodami byl doprovodnou fází perovskit SrMnO_3 a v případě vzorku připraveného šťavelanovou metodou navíc ještě La_2O_3 . V těchto případech nemusí mít RIR metoda k určování majoritní a minoritní fáze vypovídající funkci, protože z obrázků uvedených v kapitole 6, si lze povšimnout, že fáze $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ a SrMnO_3 mají do značné míry překrývající se nejintenzivnější pík, a z toho důvodu je možné že RIR metoda selhává.

Tabulka 18 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$

způsob přípravy	teplota výpalu [°C]	čas [hod.]	majoritní fáze	minoritní fáze
reakce v pevné fázi	2x950	2x12	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$; SrMnO_3	
šťavelanová metoda	800	3	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$; La_2O_3 ; SrMnO_3	
uhličitanová metoda	800	3	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$; SrMnO_3	
srážecí metoda	900	3	$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$	SrO_2

Tabulka 19 zachycuje výsledky přípravy vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ různými metodami přípravy. V případě přípravy tohoto vzorku reakcí v pevné fázi a srážením bylo dosaženo jednofázového složení. V případě přípravy vzorku pomocí uhličitanové metody byla potvrzena přítomnost majoritní fáze $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ s doprovodem minoritní fáze $\text{SrCo}_{0,83}\text{O}_{2,5}$. U vzorku připravovaného šťavelanovou metodou vzorek požadovanou fází obsahoval, ale společně byl doprovázen fází $\text{Na}_{0,3}\text{CoO}_2$. V tomto případě metoda RIR nemá zřejmě vypovídající funkci, což vyplývá ze záznamu rentgenové analýzy (viz příloha – kapitola 6), z něj je patrné, že fáze $\text{Na}_{0,3}\text{CoO}_2$ je identifikována velmi intenzivním píkem, který ovlivňuje přibližné určení majoritní a minoritní fáze. U vzorku připraveného srážením nebylo ze záznamu rentgenové analýzy zcela patrné, zda vzorek danou fází obsahoval, proto byl tento vzorek podroben kvantitativní analýze pomocí AAS, díky níž došlo k potvrzení poměru mezi La a Sr.

Tabulka 19 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$

způsob přípravy	teplota výpalu [°C]	čas [hod.]	majoritní fáze	minoritní fáze
reakce v pevné fázi	2x950	2x12	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	
šřavelanová metoda	900	3	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$; $\text{Na}_{0,3}\text{CoO}_2$	
uhličitanová metoda	800	3	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	$\text{SrCO}_{0,83}\text{O}_{2,5}$
srážecí metoda	900	3	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	

Tabulka 20 zachycuje přípravu $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ pomocí čtyř vybraných metod. Požadovaného fázového složení nebylo dosaženo ani v jednom případě. Perovskitovou strukturu se podařilo připravit pouze v případě vzorku vyrobeného uhličitanovou metodou, ale požadovaný poměr mezi La a Sr nebyl v tomto případě rentgenovou analýzou potvrzen. Jako minoritní fáze byly v tomto případě uhličitanové metody identifikovány NiO a SrCO_3 . Přítomnost SrCO_3 byla zřejmě způsobena tím, že nedošlo k úplnému zreagování všech vytvořených meziproductů. Podobného fázového složení bylo dosaženo u všech ostatních vzorků s doprovodem NiO.

Tabulka 20 Příprava přípravy $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$

způsob přípravy	teplota výpalu [°C]	čas [hod.]	majoritní fáze	minoritní fáze
reakce v pevné fázi	2x950	2x12	$\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{NiO}_4$	NiO
šřavelanová metoda	900	3	$\text{La}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{NiO}_4$	NiO; La_2O_3
uhličitanová metoda	800	3	$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$	NiO; SrCO_3
srážecí metoda	900	3	$\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{NiO}_4$	NiO

Z předchozích tří tabulek lze vyvodit, že ani jedna metoda přípravy nevede jednoznačně pouze k jednofázovému složení. Řešením by pravděpodobně bylo zvýšit teplotu výpalu, ale došlo by ke zhoršení některých sledovaných vlastností, jako je např. specifický povrch. Přítomnost Ni ve struktuře způsobuje, že opět se většinově nepodařilo připravit perovskitovou strukturu. Vzorky připravené šřavelanovou, uhličitanovou a srážecí metodou byly vypáleny na teploty o 200 °C více než vzorky připravované stejnými metodami bez Sr. Důvodem byla přítomnost poměrně velkého množství SrCO_3 při nižších teplotách výpalu. Přítomnost SrCO_3 by mohla negativně ovlivnit vlastnosti jednotlivých vzorků. U vzorků připravených srážením nebylo z rentgenové analýzy zcela zřejmé, že vzorek obsahuje požadovaný poměr La a Sr. Bylo zvažováno, zdali se sloučeniny Sr ze vzorku při proplachování sraženiny nevymývají. Z tohoto důvodu byla provedena kvantitativní analýza pomocí AAS za podmínek uvedených v kapitole 2.4.9.

Výsledky rentgenové analýzy jsou uvedeny na obrázcích č. 42-53 v příloze (kapitola 6).

3.2.2 Výsledky měření distribuce velikosti částic vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$

Distribuci velikosti částic vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ shrnuje tabulka 21. Rozmezí středních hodnot d_{50} je od 3,71 do 22,94 μm . Nejvyšší hodnoty d_{50} bylo dosaženo u vzorku, který byl připraven srážecí metodou, naopak nejmenší hodnoty u vzorku připraveného reakcí v pevné fázi. Měření distribuce velikosti částic u metody srážení mohlo být zatíženo větší chybou než v ostatních případech. Bylo to dáno především tím, že po nadávkování vzorku byl spuštěn ultrazvuk používaný k dispergaci, který způsoboval neustálé rozbíjení aglomerátů, což lze usoudit ze zvyšujícího se zatemnění laserového paprsku (na detektory přístroje dopadá menší podíl záření).

Tabulka 21 Distribuce velikosti částic $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připravených různými metodami

způsob přípravy	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
reakce v pevné fázi	1,56	3,71	9,20
šřavelanová metoda	1,53	8,10	22,92
uhličitanová metoda	0,21	5,47	18,91
srážecí metoda	2,76	22,94	58,14

Střední hodnoty d_{50} pro vzorky $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ připravené různými metodami jsou shrnuty v tabulce 22. V tomto případě bylo rozmezí hodnot d_{50} poměrně úzké, od 15,70 do 29,82 μm . Nejnižší střední hodnota d_{50} byla naměřena u vzorku připraveného šřavelanovou metodou, opakem byla nejvyšší střední hodnota d_{50} , kterou vykazoval vzorek vyrobený metodou srážení. Měření distribuce velikosti částic u metody srážení mohlo být zatíženo větší chybou než v předchozích třech případech. Důvod je uveden výše.

Tabulka 22 Distribuce velikosti částic $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ připravených různými metodami

způsob přípravy	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
reakce v pevné fázi	2,92	23,76	61,26
šřavelanová metoda	2,01	15,70	39,50
uhličitanová metoda	1,21	19,44	48,59
srážecí metoda	2,10	29,82	81,76

Tabulka 23 zachycuje měření distribuce velikosti částic pro vzorky $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$. Rozmezí středních hodnot bylo v tomto případě poměrně široké. Nevyšší střední hodnoty $d_{50} = 42,66 \mu\text{m}$ bylo dosaženo pomocí vzorku připraveného metodou srážení naopak nejnižší střední hodnota $d_{50} = 6,51 \mu\text{m}$ byla naměřena u vzorku připraveného reakcí v pevné fázi.

Měření distribuce velikosti částic u metody srážení mohlo být zatíženo větší chybou než v předchozích třech případech. Důvod je uveden výše.

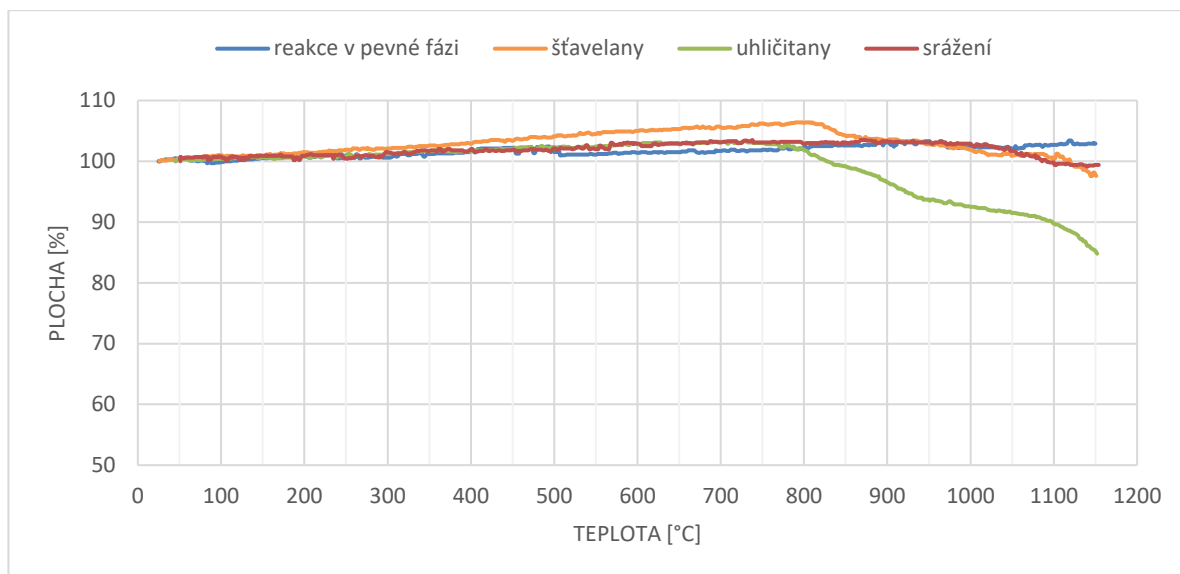
Tabulka 23 Distribuce velikosti částic $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ připravených různými metodami

způsob přípravy	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
reakce v pevné fázi	2,49	6,51	19,59
šťavelanová metoda	2,86	16,77	44,24
uhličitanová metoda	1,13	7,83	24,22
srážecí metoda	9,57	42,66	114,68

Z předchozích tabulek lze shrnout, že největších částic bylo dosaženo v případě všech typů vzorků připravených srážecí metodou, avšak jak už bylo naznačeno, může se jednat o nepřesný výsledek. Naopak nejmenších částic bylo většinou dosaženo pomocí reakce v pevné fázi, až na výjimku vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$. Tento výsledek oproti očekávaným teoretickým základům byl poměrně překvapivý, nejmenších částic lze dle teorie dosáhnout spíše pomocí přípravy prekurzorů a jejich následným termickým rozkladem, lze tedy předpokládat, že dochází ve značné míře k tvorbě aglomerátů.

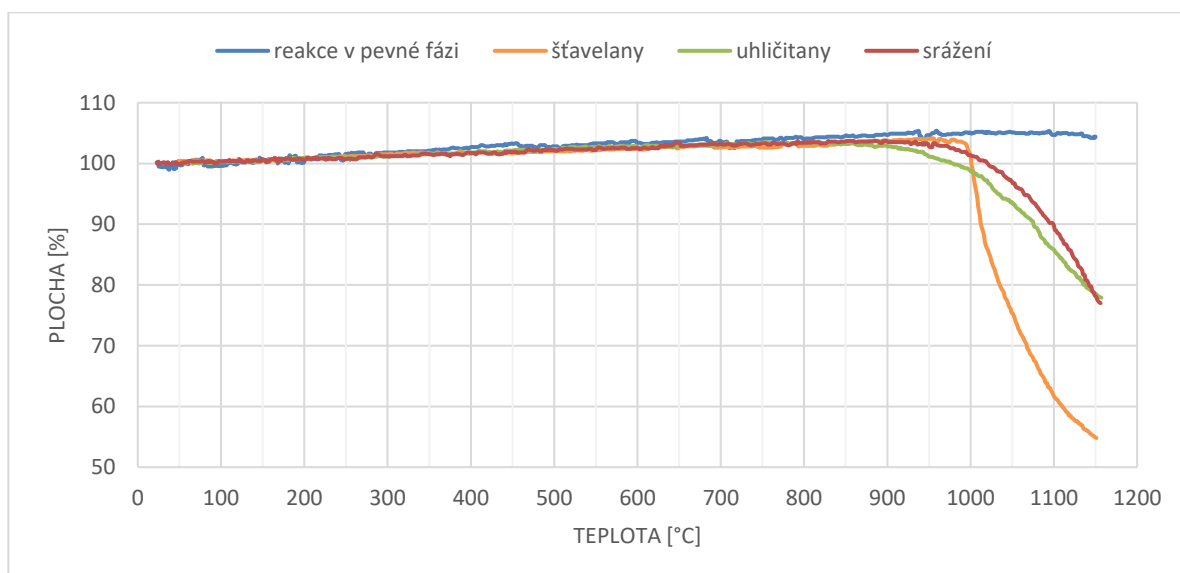
3.2.3 Výsledky měření termické stability vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$

Závislost plochy tablety na teplotě vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připravených různými metodami zachycuje obrázek 20. Je patrné, že mezi vzorky, které byly vyhodnoceny jako tepelně nejstabilnější, byl zařazen vzorek připravený reakcí v pevné fázi (1200 °C), tak i vzorek připravený srážecí metodou. U něj docházelo pouze k nepatrnému poklesu žárově mikroskopické křivky při cca 1050 °C. Tvarově podobnou žárově mikroskopickou křivku měl vzorek, který byl vytvořen šťavelanovou metodou, rozdílem oproti vzorku připraveného srážecí metodou, byl mírný nárůst plochy tablety v oblasti teplot od cca 350 do 830 °C s následným poklesem, který od cca 900 °C kopíroval křivku vzorku připraveného srážecí metodou. Vzorek, který byl připraven uhličitanovou metodou byl nejméně termicky stabilní, jelikož lze pozorovat první pokles plochy tablety při cca 800 °C, který se nezastavil až do konce měření.



Obrázek 20 Termická stabilita vzorků $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ připravených různými metodami

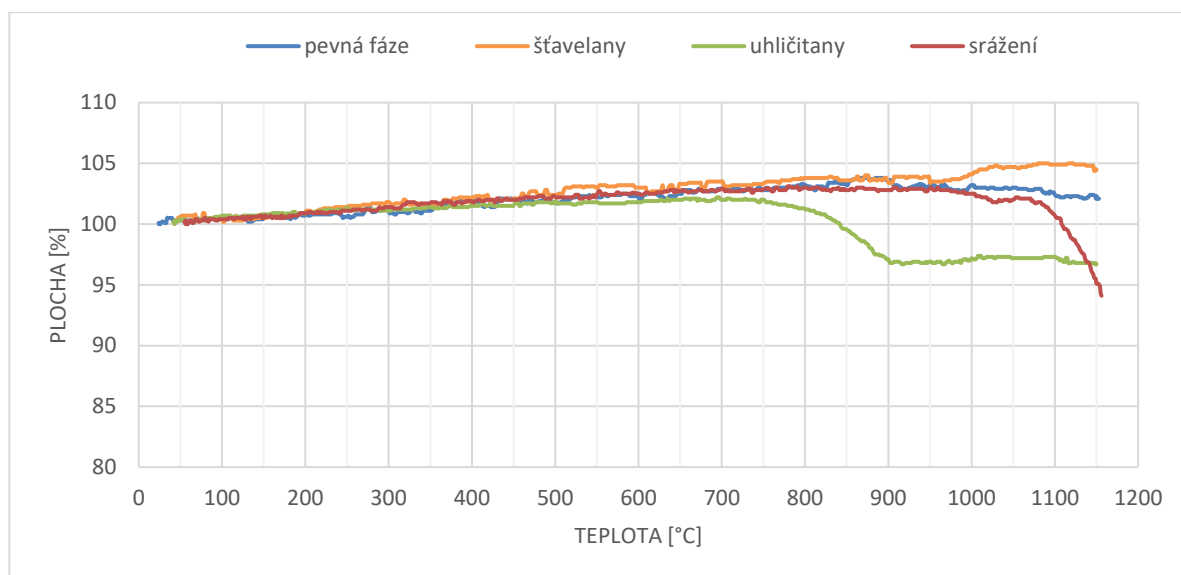
Na obrázku 21 můžeme pozorovat termickou stabilitu vzorků $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$. Z obrázku je patrné, že nejvíce termicky stabilní vzorek byl připraven keramickou metodou, lze ho považovat za stabilní až do teploty 1200 °C. Ostatní tři metody přípravy si byly velmi podobné, resp. vzorek, který byl připraven srážecí a uhličitanovou metodou měl skoro identický tvar žárově mikroskopické křivky s prvním poklesem plochy tablety při cca 900 °C. Vzorek, který byl připraven šťavelanovou metodou byl stabilní také do teploty cca 900 °C s rozdílem náhlého poklesu plochy tablety až skoro k 50 %.



Obrázek 21 Termická stabilita vzorků $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ připravených různými metodami

Obrázek 22 znázorňuje termickou stabilitu vzorků $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_3$. V tomto případě byly mezi nejlépe termicky stabilní vzorky zařazeny ty, které byly připraveny reakcí v pevné fázi a také metodou šťavelanovou, nicméně u šťavelanové metody bylo pozorováno, že od

teploty cca 950 °C došlo k mírnému nárůstu plochy tablety. Dále vzorek připravený metodou srážení byl stanoven termicky stabilním do teploty cca 1000 °C. Nejhorší termická stabilita byla stanovena u vzorku připraveného uhličitánovou metodou, kde došlo k prvnímu poklesu už při teplotě cca 750 °C, nicméně k mírnému poklesu došlo do teploty cca 900 °C, kde se změna plochy tablety téměř zastavila a až do konce měření se výrazně nezměnila.



Obrázek 22 Termická stabilita vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ připravených různými metodami

Z předchozích třech obrázků vyplývá, že nejvíce termicky stabilními vzorky jsou ty, které byly připraveny pomocí reakce v pevné fázi. Mezi nejméně termicky stabilní vzorky byly naopak zařazeny ty, které byly připraveny uhličitánovou metodou.

3.2.4 Výsledky měření měrného povrchu vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$

Výsledky měření měrného povrchu vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připravených různými metodami zachycuje tabulka 24. Rozmezí hodnot měrného povrchu bylo poměrně úzké. Nevyšší hodnota měrného povrchu byla naměřena u vzorku připraveného metodou srážení, kde $S = 6,27 \text{ m}^2/\text{g}$. Naopak nejnižší hodnota měrného povrchu, $S = 1,86 \text{ m}^2/\text{g}$, byla změřena u vzorku připraveného pomocí reakce v pevné fázi.

Tabulka 24 Výsledky měření měrného povrchu u vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připravených různými metodami

způsob přípravy	měrný povrch [m ² /g]	průměrná hodnota S [m ² /g]	konstanta C
reakce v pevné fázi	1,87	1,86	115
	1,85		82
šřavelanová metoda	3,01	3,00	85
	2,99		129
uhličitanová metoda	5,09	5,03	289
	4,96		235
srážecí metoda	6,17	6,27	171
	6,37		169

V tabulce 25 jsou uvedeny hodnoty měrného povrchu vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$. V této tabulce byl potvrzen stejný trend jako v tabulce předchozí, ve smyslu toho, že nejmenší hodnota měrného povrchu byla naměřena u vzorku připraveného reakcí v pevné fázi a nejvyšší hodnoty bylo dosaženo u vzorku připraveného srážením. Rozmezí hodnot je opět poměrně úzké, pohybuje mezi 1,27 až 4,13 m²/g.

Tabulka 25 Výsledky měření měrného povrchu u vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ připravených různými typy syntézy

způsob přípravy	měrný povrch [m ² /g]	průměrná hodnota S [m ² /g]	konstanta C
reakce v pevné fázi	1,26	1,27	391
	1,27		75
šřavelanová metoda	2,35	2,37	452
	2,39		176
uhličitanová metoda	2,43	2,50	126
	2,56		123
srážecí metoda	4,04	4,13	159
	4,21		148

Výsledky měření měrného povrchu u vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ připravených různými metodami zachycuje tabulka 26. Rozmezí hodnot se pohybuje od 1,23 do 3,01 m²/g. V tomto případě nastával rozdíl od předchozích vzorků, a to v tom, že nejmenší hodnota povrchu byla naměřena u vzorku připraveného srážecí metodou. Naopak největší hodnoty povrchu bylo dosaženo pomocí vzorku připraveného uhličitanovou metodou.

Tabulka 26 Výsledky měření měrného povrchu u vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ připravených různými typy syntézy

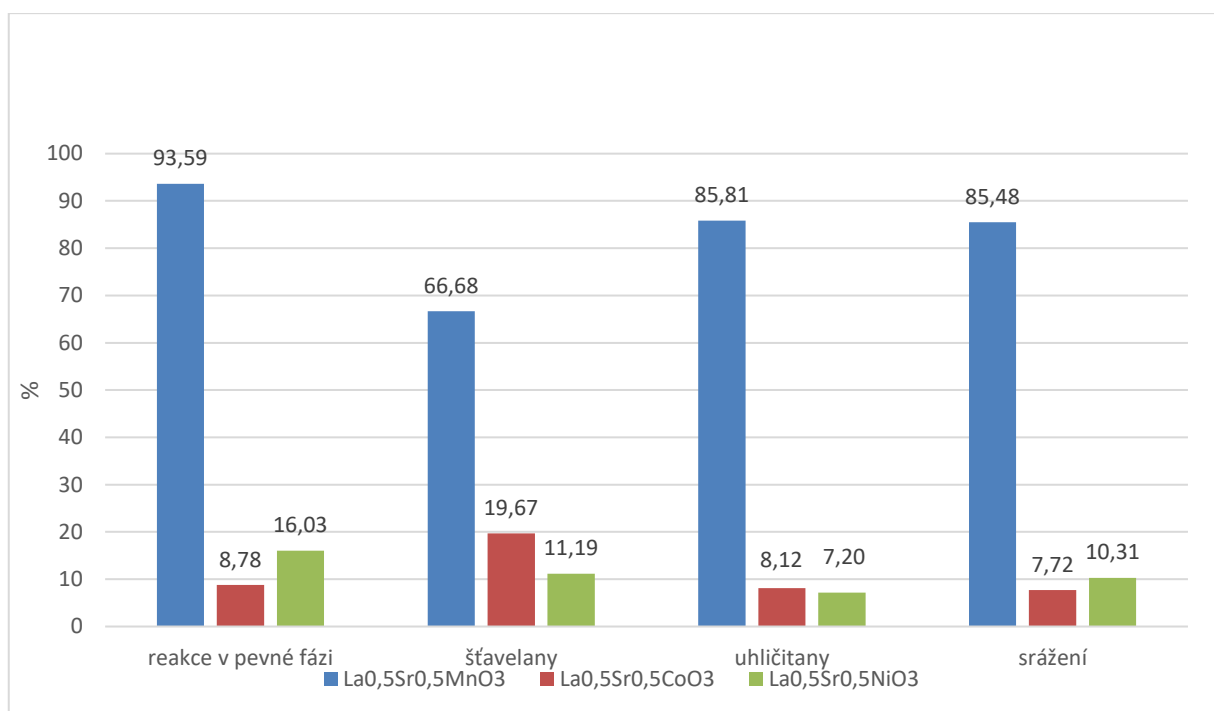
způsob přípravy	měrný povrch [m ² /g]	průměrná hodnota S [m ² /g]	konstanta C
reakce v pevné fázi	1,32	1,34	116
	1,35		75
šťavelanová metoda	1,23	1,23	156
	1,22		167
uhličitanová metoda	3,02	3,01	404
	2,99		409
srážecí metoda	0,89	0,89	273
	0,88		200

Z předchozích tří tabulek, lze shrnout, že většinově bylo nejmenší hodnoty měrného povrchu dosaženo u vzorků připravených reakcí v pevné fázi, naopak největší hodnoty bylo dosaženo pomocí metody srážecí. Vzorek obsahující na místě přechodného kovu Ni nezapadá do těchto popsaných trendů, zřejmě je to způsobeno složením vzorku (viz tabulka 20).

3.2.5 Výsledky stanovení odolnosti vůči kyselině dusičné u vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$

Z obrázku 23 vyplývá, že nejvíce odolným vzorkem vůči působení kyseliny dusičné byl vzorek $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připravený reakcí v pevné fázi. Naopak nejméně stabilním vzorkem byl vyhodnocen $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ připravený metodou uhličitanovou. Obecně lze říci, že více stabilními vzorky byly $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připravené jakoukoli metodou, nejmenší stabilitu pak vykazoval vzorek připravený šťavelanovou metodou. Vzorky $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ si jsou dost podobné chováním v roztoku kyseliny dusičné. U vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, který byl připraven šťavelanovou metodou můžeme říci, že byl výrazně stabilnější než vzorek $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ připraven stejnou metodou, a naopak pak vzorek $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ připravený reakcí v pevné fázi byl více stabilní než vzorek $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ připravený stejnou metodou. Tyto výsledky byly potvrzeny i vizuálně. U vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ byl filtrát čirý, ale u vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ byl filtrát růžový a u $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ zelený.

Výsledky měření společně s chybou měření (relativní směrodatná odchylka) a stanovením vlhkosti jsou uvedeny v tabulkách č. 34-39 v příloze (kapitola 7).



Obrázek 23 Porovnání stability všech vzorků obsahující stroncium

Z předešlého stanovení je patrné, že fázovou analýzu bylo možné provést pouze u vzorků $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připravených všemi čtyřmi metodami. Z tabulky 27 lze konstatovat, že u všech čtyř vzorků byla identifikována $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ fáze. Kromě vzorku připraveného šťavelanovou metodou, obsahovaly ostatní vzorky vždy ještě SrMnO_3 , to je zřejmě způsobeno počátečním fázovým složením vzorků (viz tabulka 18). Z této tabulky plyne, že tyto perovskitové sloučeniny, ale i SrMnO_3 byly vyhodnoceny jako stabilní v kyselině dusičné a nedocházelo k jejich přeměně na jiné látky, k úplné degradaci, vymytí či rozkladu. V tomto případě nebyla provedena analýza pomocí RIR metody z důvodů uvedených v kapitole 3.2.1.

Výsledky rentgenové analýzy jsou uvedeny na obrázcích č. 54-57 v příloze (kapitola 6).

Tabulka 27 Výsledky rentgenové analýzy filtračních zbytků některých vzorků dopovaných stronciem

vzorek	identifikované fáze
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ – reakce v tuhé fázi 2x950 °C/12 h.	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$; SrMnO_3
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ – šťavelany 800 °C/3 h.	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ – uhličitaný 800 °C/3 h.	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$; SrMnO_3
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ – srážení 900 °C/3 h.	$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$; SrMnO_3

3.3 Zhodnocení vlivu přítomnosti stroncia

Snahou v případě vzorků dopovaných stronciem bylo zlepšit studované vlastnosti. Po shrnutí veškerých výsledků bylo zjištěno, že vliv přítomnosti stroncia neměl až tak velký vliv. Z hlediska porovnávání lze hodnotit metody charakterizace jako jsou distribuce velikosti

částic, termická stabilita, měrný povrch a stabilita vzorků v kyselině dusičné. Pokud jde o porovnání středních hodnot d_{50} , tak lze říci, že u většiny vzorků obsahující Sr byla pozorována zvyšující se hodnota d_{50} oproti vzorkům bez Sr až na některé výjimky, které byly zmiňovány dříve. Pokud jde o zhodnocení vlivu přítomnosti Sr na termickou stabilitu, tak lze říci, že u metody reakce v pevné fázi bylo u všech vzorků dosaženo stejné termické stability, tj. 1200 °C. U metody šťavelanové a uhličitanové nebyl patrný žádný významný trend, v těchto případech je stabilita závislá především na složení jednotlivých vzorků. U metody srážecí došlo u vzorků obsahujících Sr k výraznému zlepšení v případě vzorků obsahujících na místě přechodného kovu Mn a Co, ale naopak u vzorku s Ni došlo k výraznému poklesu termické stability. U měření měrného povrchu byl trend jasný. U metody přípravy reakcí v pevné fázi bylo pozorováno mírné zvýšení hodnoty měrného povrchu u vzorků dopovaných Sr. U všech ostatních vzorků obsahující Sr připravených různými metodami bylo pozorováno snížení hodnoty měrného povrchu, kromě jedné výjimky, a to u vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připraveného šťavelanovou metodou. To, že zvýšení hodnoty měrného povrchu bylo pozorováno pouze u keramické metody bylo pravděpodobně dáno tím, že u ostatních metod byl pro vzorky obsahující Sr zvolena vyšší teplota výpalu, která úzce souvisí s hodnotou měrného povrchu. Posledním stanovením byla odolnost vůči kyselině dusičné. V případě vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připraveného všemi čtyřmi metodami byl pozorován procentuální nárůst hmotnostního zůstatku na filtračním papíře. K požadovanému zvýšení hodnoty došlo i u ostatních dvou typů vzorků dopovaných Sr konkrétně u vzorků připravených metodou šťavelanovou. Ostatní typy metod u těchto dvou typů (Co a Ni) vzorků nevykazovaly významný trend.

4 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo vypracovat literární rešerši týkající se především metod snižování emisí N_2O se zaměřením na jeho vysokoteplotní rozklad a popsat možné metody laboratorní přípravy perovskitových sloučenin. Dále bylo cílem pokusit se pomocí vybraných metod laboratorní přípravy syntetizovat $LaMnO_3$, $LaCoO_3$ a $LaNiO_3$ a u takto připravených vzorků zjistit jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a pokusit se je ovlivnit částečným nahrazením lanthanu ve struktuře stronciem. Fyzikálně-chemické vlastnosti připravených sloučenin byly porovnány s ohledem na vliv metody přípravy. Dále je diskutována možnost jejich případného uplatnění jako vysokoteplotního katalyzátoru při rozkladu N_2O .

V teoretické části předložené práce je věnována pozornost především oxidům dusíku, jejich vzniku a případné likvidaci pomocí dostupných technologií, které jsou v práci podrobněji popsány. Další část práce tvoří popis technologie výroby kyseliny dusičné v souvislosti s tvorbou N_2O v prvním oxidačním kroku, dále navazuje literární rešerše zaměřená na rozklad N_2O pomocí katalyzátorů a na tuto část navazuje popis laboratorních metod přípravy perovskitových sloučenin.

Další část práce se zabývá experimentálními podmínkami pro syntézu perovskitových sloučenin $LaMnO_3$, $LaCoO_3$ a $LaNiO_3$ pomocí reakce v pevné fázi, přípravou prekurzorů (šťavelany a uhličitany) s jejich následným termickým rozkladem a srážecí metodou a následným výpalem. Takto připravené vzorky pak byly podrobeny vybraným metodám testování chemických a fyzikálně-chemických vlastností.

Cílem laboratorní přípravy $LaMnO_3$, $LaCoO_3$, $LaNiO_3$ a vzorků dopovaných stronciem bylo dosáhnout, pokud možno jednofázového složení. Další fáze mohou ovlivnit fyzikálně-chemické vlastnosti. Na základě výsledků lze říci, že ani jednou vybranou metodou nelze striktně ve všech případech připravit jednofázové vzorky, nebyl pozorován ani významný vliv přítomnosti přechodného kovu. Pomocí RIR metody bylo zjištěno, že většinou všechny připravené vzorky požadovanou fází obsahují na místě majoritní fáze, která je doprovázena jednou či více minoritními fázemi. Nejsnadněji bylo jednofázového složení dosaženo pomocí keramické a srážecí metody. U vzorků s manganem a kobaltem nebyly pozorovány tak velké anomálie ve fázovém složení, jako v případě vzorků s niklem. Fáze $LaNiO_3$ bylo dosaženo pouze v případě přípravy uhličitánovou a srážecí metodou (minoritně pak u vzorku připraveného šťavelanovou metodou), v případě vzorků obsahujících navíc stroncium nebylo požadované fáze dosaženo ani v jednom případě. Vznik jednofázového složení lze podpořit

vyššími teplotami a delšími časy výpalu, tímto postupem by ale mohly být výrazně ovlivněny fyzikálně-chemické vlastnosti.

V případě měření distribuce velikosti částic bylo prokázáno, že na velikost částic má vliv nejen metoda přípravy jednotlivých vzorků, ale i jejich složení. Pomocí SEM analýzy nebyla odhadnuta pouze velikost primárních částic či aglomerátů, ale i tvar částic. U reakce v pevné fázi byl vždy vzorek poměrně homogenní s kulovitým tvarem částic, u metody šťavelanové byl převážně identifikován kvádrovitý tvar částic, u metody uhličitanové byly identifikovány převážně destičky a u metody srážení byly pomocí mikroskopu identifikovány větší aglomeráty, které se skládaly z velmi malých kulovitých primárních částic. U vzorků obsahujících ve své struktuře stroncium bylo zjištěno, že největších částic bylo dosaženo pomocí srážení, a nejmenších částic bylo dosaženo reakcí v pevné fázi.

Z naměřených výsledků vyplývá, že mezi nejvíce termicky odolné vzorky byly zařazeny ty, které byly připraveny pomocí reakce v pevné fázi s termickou stabilitou do 1200 °C. Mezi méně odolné vzorky byly zařazeny takové, které byly připraveny uhličitanovou metodou. V tomto případě přídavek stroncia neměl významný vliv na termickou stabilitu. Termická stabilita může být ovlivněna teplotou výpalu u jednotlivých typů metod přípravy. Je možné, že platí závislost, že se stoupající teplotou výpalu roste i termická stabilita připravených vzorků.

Z výsledků měření hodnot měrného povrchu je zřejmé, že vzorky bez stroncia dosáhly mnohem vyšších hodnot měrného povrchu než vzorky dopované stronciem. V obou případech bylo nejnižších hodnot měrného povrchu dosaženo u vzorků připravených reakcí v pevné fázi. Tento trend může být způsoben teplotou výpalu jednotlivých vzorků. U reakce v pevné fázi byla v obou případech zvolena stejná teplota i čas výpalu a z výsledků je patrné, že vlivem přídavku stroncia došlo k mírnému zlepšení. U ostatních vzorků byla hodnota měrného povrchu menší než v případě vzorků bez stroncia. Teplota výpalu u vzorků, které ještě navíc obsahovaly stroncium byla o 200 °C vyšší, a to mohlo způsobit zmiňovaný pokles hodnot měrného povrchu. V tomto případě bylo měření ovlivněno hlavně metodou přípravy, ale i druhem přechodného kovu.

Z výsledků stanovení stability v kyselině dusičné vyplývá, že na stabilitu má vliv především druh přechodného kovu v testovaných vzorcích. Jednoznačně nejvíce odolným vzorkem byl vzorek obsahující mangan, ať už šlo o vzorky bez nebo se stronciem. V případě vzorků obsahujících mangan došlo s dopováním stroncia k výraznému zlepšení této stability, u ostatních vzorků a metod přípravy měla přítomnost stroncia také pozitivní vliv na stabilitu.

K měření katalytické aktivity byly vybrány vzorky, které vykazovaly nejvyšší hodnoty měrného povrchu, tedy vzorky připravené uhličitanovou metodou. K úplnému porovnání a zjištění závislostí by bylo vhodné provést měření ještě dalších vzorků, nicméně z uvedeného vyplývá, že nejvíce katalyticky aktivním vzorkem byl LaNiO_3 . Z měření těchto tří vzorků je patrné, že významný vliv na aktivitu má typ přechodného kovu zabudovaného ve struktuře. Při porovnání s ostatními dvěma testovanými vzorky můžeme o nejvíce katalyticky aktivním vzorku říci, že kromě požadované perovskitové fáze obsahoval navíc ještě $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ vykazoval nejmenší hodnotu d_{50} i měrného povrchu. Jeho termická stabilita dosahovala teploty $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a zároveň byla jeho stabilita vůči kyselině dusičné nejnižší.

Cílem této práce bylo porovnat jednotlivé metody přípravy a vlastnosti připravených vzorků z hlediska uplatnění jako katalyzátorů. Z uvedeného vyplývá, že nelze jednoznačně rozhodnout o metodě přípravy, která by byla nejvhodnější pro přípravu katalyzátorů využívaných v oblasti katalytického rozkladu N_2O . Naopak lze říci, že každou testovanou fyzikálně-chemickou vlastnost lze ovlivnit metodou přípravy a ve většině případů i chemickým složením vzorku. Pro práškový materiál používaný jako katalyzátor by bylo vhodné, kdyby byl jednofázový, termicky stabilní do teploty, která je uvnitř reaktoru, měl co největší měrný povrch a zároveň byl odolný vůči kyselině dusičné a měl co nejvyšší katalytickou aktivitu. Katalyzátor, který by splňoval zcela všechny uvedené podmínky se sice v této práci připravit nepodařilo, ale změnou některých reakčních podmínek či dopováním by mohlo dojít ke zlepšení vlastností a tím k syntéze popsaného typu katalyzátoru.

Další výzkum by se mohl soustředit na studium dalších významných fyzikálně-chemických vlastností, které by mohly napomoci získat informace potřebné k posouzení vhodnosti těchto látek jako katalyzátorů. Je možné prozkoumat syntézu pomocí jiných metod přípravy, či dále rozpracovat podmínky metod využitých v této práci. Je také možné sledovat vliv složení, tedy nahradit zkoumané přechodné kovy jinými či sledovat vliv změny poměru mezi lanthanem a stronciem na zkoumané vlastnosti.

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] NO_x emissions - formation, reduction and abatement. In: *Clean-Carbonenergy* [online]. 2017 [cit. 2017-09-11]. Dostupné z: <http://clean-carbonenergy.com/nox-emissions.html>
- [2] Průmysl. *Vítejte na Zemi* [online]. 2013 [cit. 2017-09-12]. Dostupné z: http://www.vitejtenazemi.cz/cenia/index.php?p=prumysl_env&site=spotreba
- [3] BONINGARI, Thirupathi a Panagiotis G. SMIRNIOTINS. Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO_x abatement. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2016, **13**, 133-141.
- [4] ALLY, N.Alai. Nitrous Oxide Administration. In: *Medscape* [online]. 2017 [cit. 2017-09-13]. Dostupné z: <http://emedicine.medscape.com/article/1413427-overview#>
- [5] BAUKAL, Charles. Everything you need to know about NO_x: Controlling and minimizing pollutant emissions is critical for meeting air quality regulations. *Metal Finishing*. 2005, **103**(11), 18-24.
- [6] NO_x (Nitrogen Oxides): Pollution A to Z. *Encyclopedia.com* [online]. 2004 [cit. 2017-09-12]. Dostupné z: <http://www.encyclopedia.com/earth-and-environment/ecology-and-environmentalism/environmental-studies/nox-nitrogen-oxides>
- [7] *Nitrogen Oxides (NO_x), Why and How They Are Controlled* [online]. North Carolina: EPA - Clean Air Technology Center, 1999 [cit. 2017-09-11]. Dostupné z: <https://www3.epa.gov/ttnecat1/dir1/fnoxdoc.pdf>
- [8] HILL, S.C. a L. Douglas SMOOT. Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2000, **26**(4-6), 417-458.
- [9] BRANDFORD, M., R. GROVER a P. PAUL. Controlling NO_x Emissions - Part 1. *Chemical Engineering Progress*. 2002, **98**(3), 42-46.
- [10] SKALSKA, Kinga, Jacek S. MILLER a Stanislaw LEDAKOWICZ. Trends in NO_x abatement: A review. *Science of The Total Environment*. 2010, **408**(19), 3976-3989.
- [11] OBALOVÁ, Lucie a Kateřina PACULTOVÁ. Problematika emisí N₂O ve výrobě HNO₃. *Chemické listy*. 2008, **102**, 487-492.

- [12] Industrial chemistry - The Production of Nitric Acid. In: *TSFX - The School for Excellence* [online]. 2012 [cit. 2017-08-21]. Dostupné z: <http://www.tsfx.com.au/wp-content/uploads/2012/07/ESS-2012-student-notes-y12-chemistry-NITRIC-FINAL.pdf>
- [13] LHOTKA, Miloslav, et al. *Úvod do anorganické technologie*. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-841-2.
- [14] JESS, Andreas a Peter WASSERSCHIED. *Chemical Technology: An Integrated Textbook*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013. ISBN 978-3-527-30446-2.
- [15] CONNOR, H., et al. The Manufacture of Nitric Acid - THE ROLE OF PLATINUM ALLOY GAUZES IN THE AMMONIA OXIDATION PROCESS. *Platinum Metals Review*. 1967, **11**(1), 2-9.
- [16] Production of Nitric Acid [online]. 2. Brussels: EFMA, 2000 [cit. 2017-09-06]. Dostupné z: http://www.fertilizerseurope.com/fileadmin/user_upload/user_upload_prodstew/documents/Booklet_nr_2_Production_of_Nitric_Acid.pdf
- [17] PERÉZ-RAMÍREZ, J., F. KAPTEIJN, K. SCHÖFFEL a J.A. MOULIJN. Formation and control of N₂O in nitric acid production Where do we stand today? *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003, **44**(2), 117-151.
- [18] NITRIC ACID Production Process. In: *Engineers Guide* [online]. [cit. 2017-12-09]. Dostupné z: <http://enggyd.blogspot.cz/2010/02/nitric-acid.html>
- [19] Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers. In: *The European IPPC Bureau* [online]. EU: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2007 [cit. 2017-11-10]. Dostupné z: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/lvic_aaf.pdf
- [20] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Volume 24 - Nematicides to Nuclear Technology*. 7. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2011. ISBN 978-3-527-32943-4.
- [21] CHENG, Xingxing a Xiaotao T. BI. A review of recent advances in selective catalytic NO_x reduction reactor technologies. *Particuology*. 2014, **16**, 1-18.
- [22] *EPA Air Pollution Control Cost Manual: Section 4 NO_x Controls* [online]. 7. North Carolina: EPA, 2002 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: <https://www3.epa.gov/ttnecat1/dir1/cs4-2ch2.pdf>

- [23] Snižování emisí NO_x. In: ČEZ [online]. 1999 [cit. 2017-10-20]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/snizovem_5.html
- [24] MAHMOUDI, Shiva, Jan BAEYENS a Jonathan P.K. SEVILLE. NO_x formation and selective non - catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass. *BIOMASS AND BIOENERGY*. 2010, **34**(9), 1393-1409.
- [25] VERMA, S.S. Parametric studies on N₂O formation and destruction mechanisms. *Energy Conversion and Management*. 2002, **43**(13), 1737-1746.
- [26] KAMPHUS, Michael. Emission monitoring in nitric acid plants. In: *EMERSON* [online]. 2014 [cit. 2017-12-28]. Dostupné z: <https://www.emerson.com/documents/automation/improving-emissions-monitoring-in-nitric-acid-plants-en-us-36492.pdf>
- [27] WU, Y., X. NI, A. BEAURAIN, C. DUJARDIN a P. GRANGER. Stoichiometric and non-stoichiometric perovskite-based catalysts: Consequences on surface properties and on catalytic performances in the decomposition of N₂O from nitric acid plants. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, **125**, 149-157.
- [28] GALLE, M., D.W. AGAR a O. WATZENBERGER. Thermal N₂O decomposition in regenerative heat exchanger reactors. *Chemical Engineering Science*. 2001, **56**(4), 1587-1595.
- [29] CARABINEIRO, S.A.C., E. PAPISTA, G.E. MARNELLOS a P.B. TAVARES. Catalytic decomposition of N₂O on inorganic oxides: Effect of doping with Au nanoparticles. *Molecular Catalysis*. 2017, **436**, 78-89.
- [30] ZAKIROV, Vadim, Martin SWEETING, Volker GOEMAN a Timothy LAWRENCE. Surrey Research on Nitrous Oxide Catalytic Decomposition for Space Applications. In: *Utah State University* [online]. United Kingdom, 2000 [cit. 2018-01-27]. Dostupné z: <https://digitalcommons.usu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2109&context=smallsat>
- [31] OBALOVÁ, Lucie a Bohumil BERNAUER. Katalytický rozklad oxidu dusného. *Chemické listy*. 2003, (97), 255-259.
- [32] KAPTEIJN, Freek, José RODRIGUES-MIRASOL a Jacob A. MOULIJN. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1996, **9**(1-4), 25-64.
- [33] WANG, Aiyong, Yilin WANG, Eric D. WALTER, Ravi K. KUKKADAPU, Yanglong GUO, Guanzhong LU, Robert S. WEBER, Yong WANG, Charles H. F.

- PEDEN a Feng GAO. Catalytic N₂O decomposition and reduction by NH₃ over Fe/Beta and Fe/SSZ-13 catalysts. *Journal of Catalysis*. 2018, **358**, 199-210.
- [34] KONSOLAKIS, Michalis. Recent Advances on Nitrous Oxide (N₂O) Decomposition over Non-Noble-Metal Oxide Catalysts: Catalytic Performance, Mechanistic Considerations, and Surface Chemistry Aspects. *ACS Catalysis* [online]. 2015, **5**(11), 6397-6421 [cit. 2018-01-27]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.5b01605>
- [35] PACULTOVÁ, Kateřina, Kateřina KARÁSKOVÁ, Jana STRAKOŠOVÁ, Květa JIRÁTOVÁ a Lucie OBALOVÁ. Supported Co–Mn–Al mixed oxides as catalysts for N₂O decomposition. *Comptes Rendus Chimie*. 2015, **18**(10), 1114-1122.
- [36] LIN, Jian, Lin LI, Xiaoli PAN, Xiaodong WANG, Yu CONG, Tao ZHANG a Shaomin ZHU. Catalytic Decomposition of Propellant N₂O Over Ir/Al₂O₃ Catalyst. *AIChE Journal*. 2016, **62**(11), 3973-3981.
- [37] ZHU, Junjiang, Hailong LI, Linium ZHONG, Ping XIAO, Xuelian XU, Xiangguang YANG, Zhen ZHAO a Jinlin LI. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catalysis* [online]. 2014, **4**(9), 2917-2940 [cit. 2018-02-01]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cs500606g>
- [38] RUSSO, N., D. MESCIA, D. FINO, G. SARACO a V. SPECCHIA. N₂O Decomposition over Perovskite Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007, **46**(12), 4226-4231.
- [39] SCHAAK, Raymond E. a Thomas E. MALLOUK. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chemistry of Materials*. 2002, **14**(4), 1455-1471.
- [40] RENDÓN-ANGELES, Juan Carlos, Zully MATAMOROS-VELOZA, Karla Lorena MONTOYA-CISNEROS, Jorge López CUEVAS a Kazumichi YANAGISAWA. Synthesis of Perovskite Oxides by Hydrothermal Processing – From Thermodynamic Modelling to Practical Processing Approaches. In: *InTechOpen* [online]. InTech, 2016 [cit. 2018-01-30]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/perovskite-materials-synthesis-characterisation-properties-and-applications/synthesis-of-perovskite-oxides-by-hydrothermal-processing-from-thermodynamic-modelling-to-practical->
- [41] KUMAR, Suresh, A. VINU, J. SUBRT, Snejana BAKARDJIEVA, S. RAYALU, Y. TERAOKA a Nitin LABHSETWAR. Catalytic N₂O decomposition on

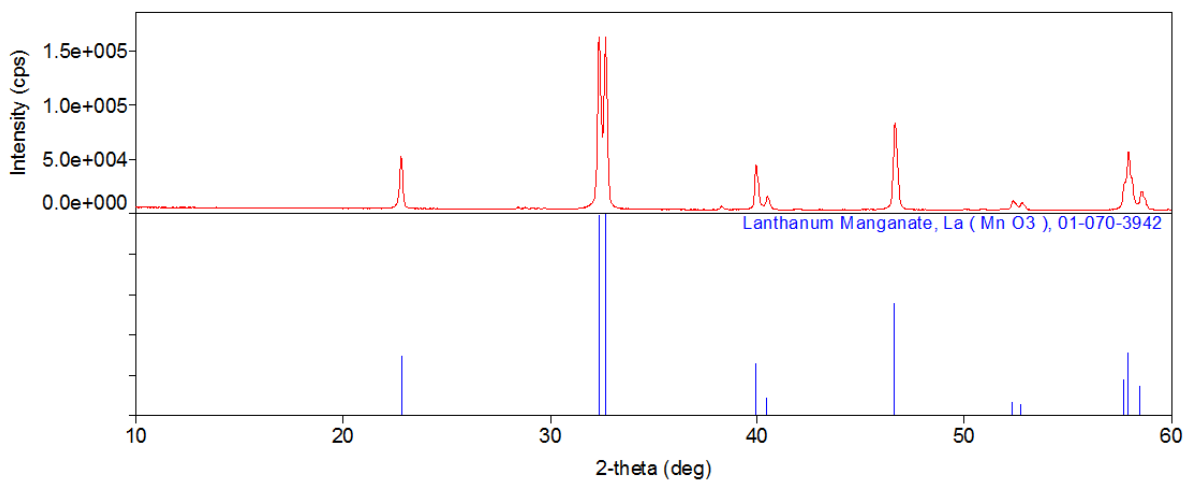
- $\text{Pr}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{MnO}_3$ type perovskite catalyst for industrial emission control. *Catalysis Today*. 2012, **198**(1), 125-132.
- [42] IVANOV, D.V., E.M. SADOVSKAYA, L.G. PINAEVA a L.A. ISUPOVA. Influence of oxygen mobility on catalytic activity of La–Sr–Mn–O composites in the reaction of high temperature N_2O decomposition. *Journal of Catalysis*. 2009, **267**(1), 5-13.
- [43] WU, Y., C. CORDIER, E. BERRIER, N. NUNS, C. DUJARDIN a P. GRANGER. Surface reconstructions of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ at high temperature during N_2O decomposition in realistic exhaust gas composition: Impact on the catalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, **140-141**, 151-163.
- [44] LIU, Zhiming, Chenxi HE, Biaohua CHEN a Haiyan LIU. CuO-CeO₂ mixed oxide catalyst for the catalytic decomposition of N_2O in the presence of oxygen. *Catalysis Today*. 2017, **297**, 78-83.
- [45] HUANG, Chuande, Yanyan ZHU, Xiaodong WANG, Xin LIU, Junhu WANG a Tao ZHANG. Sn promoted $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ catalysts for N_2O decomposition: Optimization of Fe active centers. *Journal of Catalysis*. 2017, **347**, 9-20.
- [46] LIU, Zhiming, Zizheng ZHOU, Fang HE, Biaohua. CHEN, Yuanyuan ZHAO a Qi XU. Catalytic decomposition of N_2O over NiO-CeO₂ mixed oxide catalyst. *Catalysis Today*. 2017, **293-294**, 56-60.
- [47] KLYUSHINA, A., K. PACULTOVÁ, K. KARÁSKOVÁ, K. JIRÁTOVÁ, M. RITZ, D. FRIDRICHOVÁ, A. VOLODARSKAJA a L. OBALOVÁ. Effect of preparation method on catalytic properties of Co-Mn-Al mixed oxides for N_2O decomposition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016, **425**, 237-247.
- [48] WILCZKOWSKA, Ewa, Krzysztof KRAWCZYK, Jan PETRYK, Janusz W. SOBCZAK a Zbigniew KASZKUR. Direct nitrous oxide decomposition with a cobalt oxide catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 2010, **389**(1-2), 165-172.
- [49] ABU-ZIED, Bahaa M., Soliman A. SOLIMAN a Sarah E. SARAH E. ABDELLAH. Pure and Ni-substituted Co_3O_4 spinel catalysts for direct N_2O decomposition. *Chinese Journal of Catalysis*. 2014, **35**(7), 1105-1112.
- [50] DOU, Zhe, Ming FENK a Xiu-feng XU. Catalytic decomposition of N_2O over Au/ Co_3O_4 and Au/ ZnCo_2O_4 catalysts. *JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*. 2013, **41**(10), 1234-1240.

- [51] ABU-ZIED, Bahaa M., Soliman A. SOLIMAN a Sarah E. ABDELLAH. Enhanced direct N₂O decomposition over Cu_xCo_{1-x}Co₂O₄ (0.0 ≤ x ≤ 1.0) spinel-oxide catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015, **21**, 814-821.
- [52] AMROUSSE, Rachid, Akimasa TSUTSUMI, Ahmed BACHAR a Driss LAHCENE. N₂O catalytic decomposition over nano-sized particles of Co-substituted Fe₃O₄ substrates. *Applied Catalysis A: General*. 2012, **450**, 253-260.
- [53] YAN, Liang, Tong REN, Xiaolai WANG, Qiang. GAO, Dong JI a Jishuan SUO. Excellent catalytic performance of Zn_xCo_{1-x}Co₂O₄ spinel catalysts for the decomposition of nitrous oxide. *Catalysis Communications*. 2003, **4**(10), 505-509.
- [54] YAN, Liang, Tong REN, Xiaolai WANG, Dong JI a Jishuan SUO. Catalytic decomposition of N₂O over M_xCo_{1-x}Co₂O₄ (M = Ni, Mg) spinel oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003, **45**(2), 85-90.
- [55] FENG, Ming, Zhe DOU a Xiu-feng XU. Catalytic decomposition of N₂O over Zn-Fe spinel oxides. *JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*. 2013, **41**(6), 729-734.
- [56] WANG, Jian, Ming FENG, Xiu-feng XU a Hai-jie ZHANG. Catalytic decomposition of N₂O over Mg-Fe mixed oxides. *JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*. 2014, **42**(12), 1464-1469.
- [57] ZHENG, Li, Cang-cang WU a Xiu-feng XU. Catalytic decomposition of N₂O over Mg-Co and Mg-Mn-Co composite oxides. *JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*. 2016, **44**(12), 1494-1501.
- [58] LIU, N., P. CHEN, Y. LI a R. ZHANG. N₂O Direct Dissociation over Mg_xCe_yCo_{1-x-y}Co₂O₄ Composite Spinel Metal Oxide. *Catalysts*. 2017, **7**(1).
- [59] KANNAN, S. Decomposition of nitrous oxide over the catalysts derived from hydrotalcite-like compounds. *Applied Clay Science*. 1998, **13**(5-6), 347-362.
- [60] OBALOVÁ, L., K. PACULTOVÁ, J. BALABÁNOVÁ, K. JIRÁTOVÁ, Z. BASL, M. VALÁŠKOVÁ, Z. LACNÝ a F. KOVANDA. Effect of Mn/Al ratio in Co–Mn–Al mixed oxide catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors on catalytic decomposition of N₂O. *Catalysis Today*. 2007, **119**(1-4), 233-238.
- [61] PACULTOVÁ, K., J. BALABÁNOVÁ, L. OBALOVÁ a K. JIRÁTOVÁ. Catalytic reduction of nitrous oxide with carbon monoxide over calcined Co–Mn–Al hydrotalcite. *Catalysis Today*. 2008, **137**(2-4), 385-389.

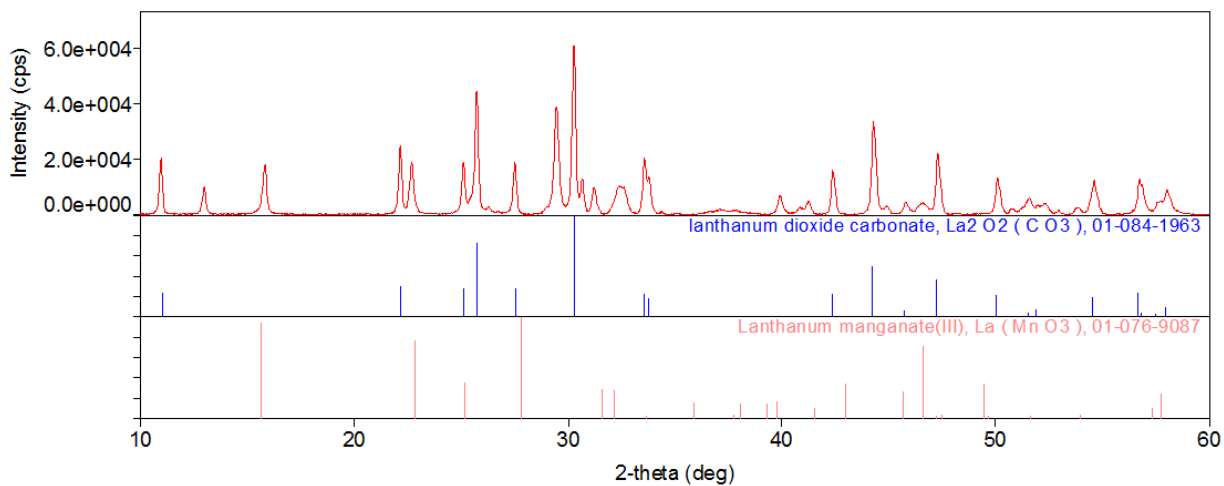
- [62] TIAN, M., X.D. WANG a T. ZHANG. Hexaaluminates: a review of the structure, synthesis and catalytic performance. *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*. 2016, **6**(7), 1984-2004.
- [63] PERÉZ-RAMÍREZ, Javier a Marta SANTIAGO. Metal-substituted hexaaluminates for high-temperature N₂O abatement. *Chemical Communications*. 2007, (6), 619-621.
- [64] RUSZAK, Monika, Marek INGER, Stefan WITKOWSKI, Marcin WILK, Andrzej KOTARBA a Zbigniew SOJKA. Selective N₂O removal from the process gas of nitric acid plant over ceramic 12 CaO.7Al₂O₃ catalyst. *Catal. Lett.* 2008, **126**, 72-77.
- [65] SANTIAGO, Marta, Johan GROEN a Javier PERÉZ-RAMÍREZ. Carbon-templated hexaaluminates with enhanced surface area and catalytic performance. *Journal of Catalysis*. 2008, **257**(1), 152-162.
- [66] Katalyzátory. In: *Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s.* [online]. [cit. 2018-02-13]. Dostupné z: <http://www.vuanch.cz/cs/vyzkum/katalyzatory/Stranky/default.aspx>
- [67] BHAGWANJEE, Bha a Devendra Narain SINGH. Fly Ash Zeolites - Basics of Zeolites. In: *Springer Link* [online]. 2016 [cit. 2018-02-13]. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-10-1404-8_2
- [68] WANG, Junying, Haiyan XIA, Xiaohua JU, Fengtao FAN, Zaochi FENG a Can LI. Catalytic performance of different types of iron zeolites in N₂O decomposition. *Chinese Journal of Catalysis*. 2013, **34**(5), 876-888.
- [69] ZHANG, Xinyan, Qun SHEN, Chi HE, Chunyan MA, Jie CHENG, Zhiming LIU a Zenging HAO. Decomposition of nitrous oxide over Co-zeolite catalysts: role of zeolite structure and active site. *Catalysis Science & Technology*. 2012, **2**(6), 1245-1258.
- [70] ATHAYDE, Daniel D., Douglas F. SOUZA, Alysson M. A. SILVA, Daniela VASCONCELOS, Eduardo H. M. NUNES, João C. DINIZ DA COSTA a Wander L. VASCONCELOS. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceramics International*. 2016, **42**(6), 6555-6571.
- [71] XIONG, Gang, Zheng-Liang ZHI, Xujie YANG, Lude LU a Xin WANG. Characterization of perovskite-type LaCoO₃ nanocrystals prepared by a stearic acid sol-gel process. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*. 1997, **16**, 1064-1068.
- [72] MORAVEC, Zdeněk. Sol-gel metody. In: *Web o chemii, elektronice a programování* [online]. [cit. 2018-02-14]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/sol-gel-metody/>

- [73] MOURE, Carlos a Octavio PENA. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*. 2015, **43**(4), 123-148.
- [74] RAZAK, K.A., A. ASADOV a W. GAO. Properties of BST ceramics prepared by high temperature hydrothermal process. *Ceramics International*. 2007, **33**(8), 1495-1502.
- [75] THAKUR, O.P., Chandra PRAKASH a D.K. AGRAWAL. Microwave synthesis and sintering of $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$. *Materials Letters*. 2002, **56**(6), 970-973.
- [76] CHEN, Wanping a Qi'an ZHU. Synthesis of barium strontium titanate nanorods in reverse microemulsion. *Materials Letters*. 2007, **61**(16), 3378–3380.
- [77] ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2002. ISBN 80-7194-420-3.
- [78] ČERNOHORSKÝ, Tomáš a Pavel JANDERA. *Atomová spektroskopie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997. ISBN 80-7194-114-X.
- [79] HERR, Tomáš. *Měření tepelné vodivosti*. Brno, 2013. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.

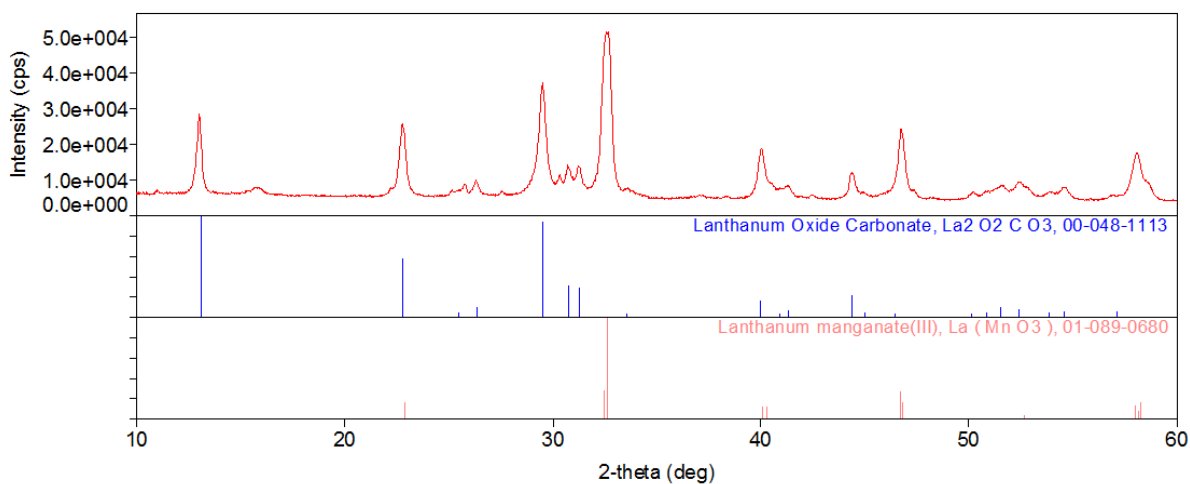
6 PŘÍLOHA – obrázková část



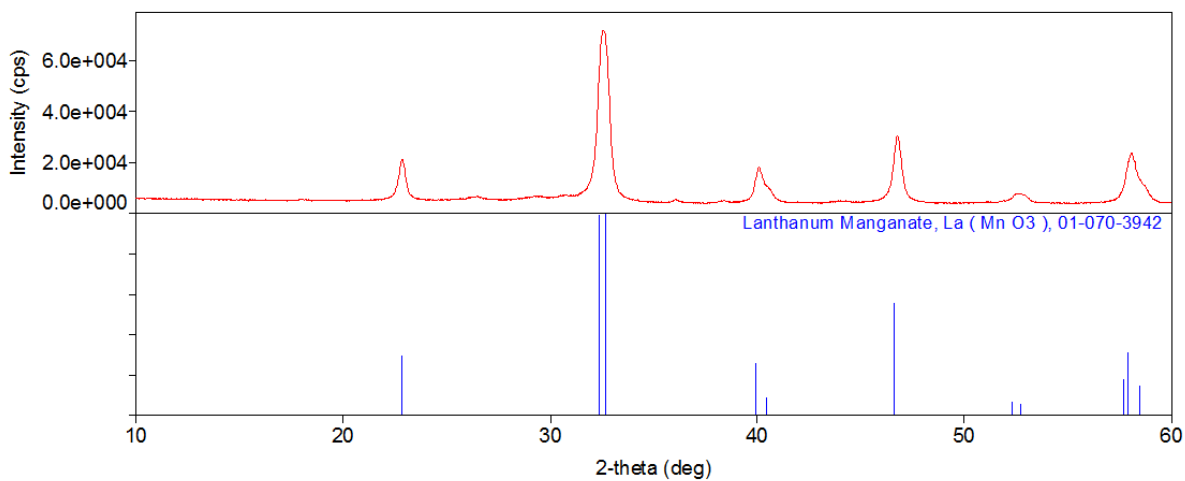
Obrázek 24 Příprava LaMnO_3 metodou reakce v pevné fázi ($2 \times 950^\circ\text{C}$, 2×12 h.)



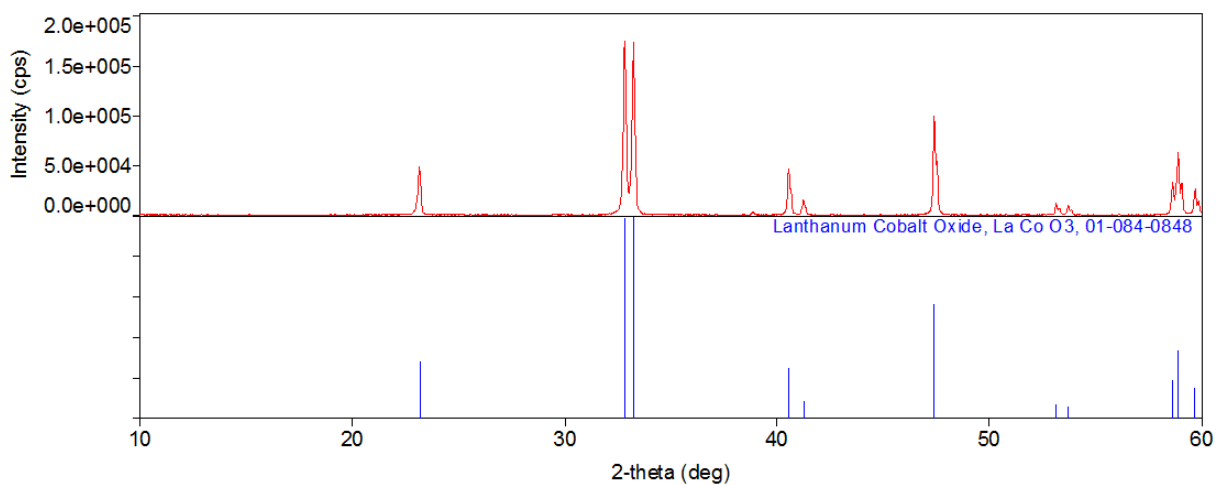
Obrázek 25 Příprava LaMnO_3 metodou šřavelanovou (600°C , 3 h.)



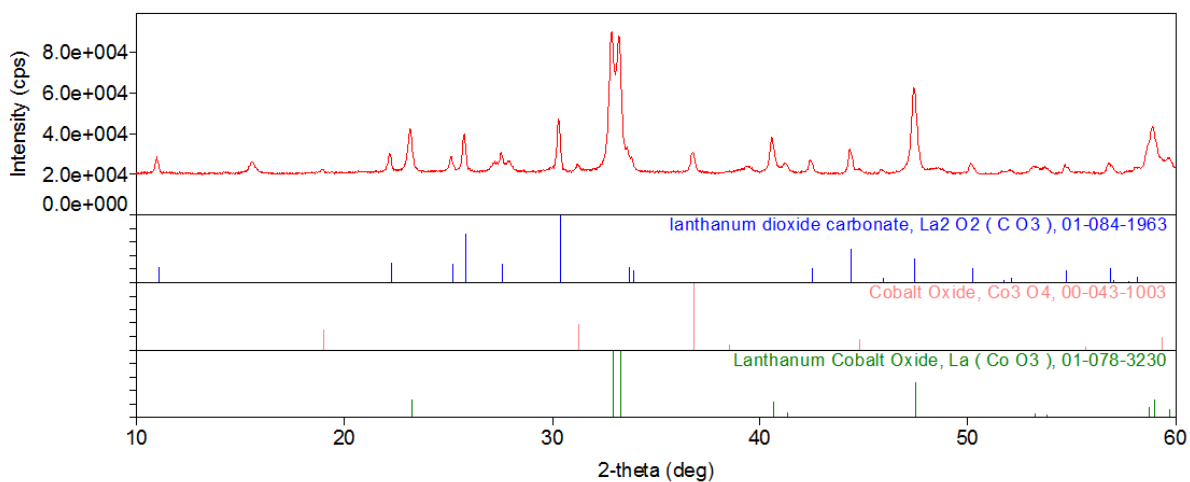
Obrázek 26 Příprava LaMnO_3 metodou uhličitanovou (600°C , 3 h.)



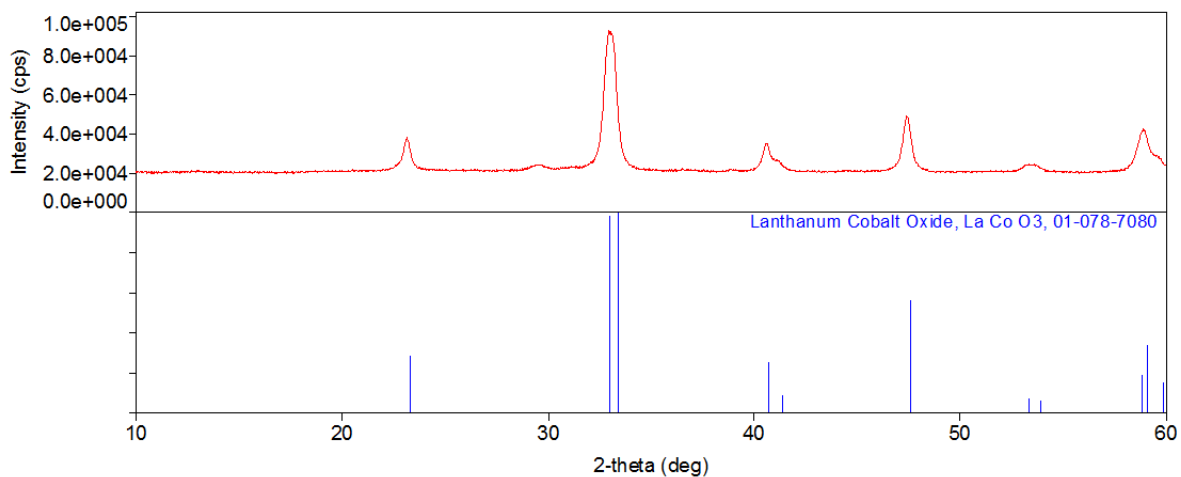
Obrázek 27 Příprava LaMnO_3 metodou srážení (700 °C, 3 h.)



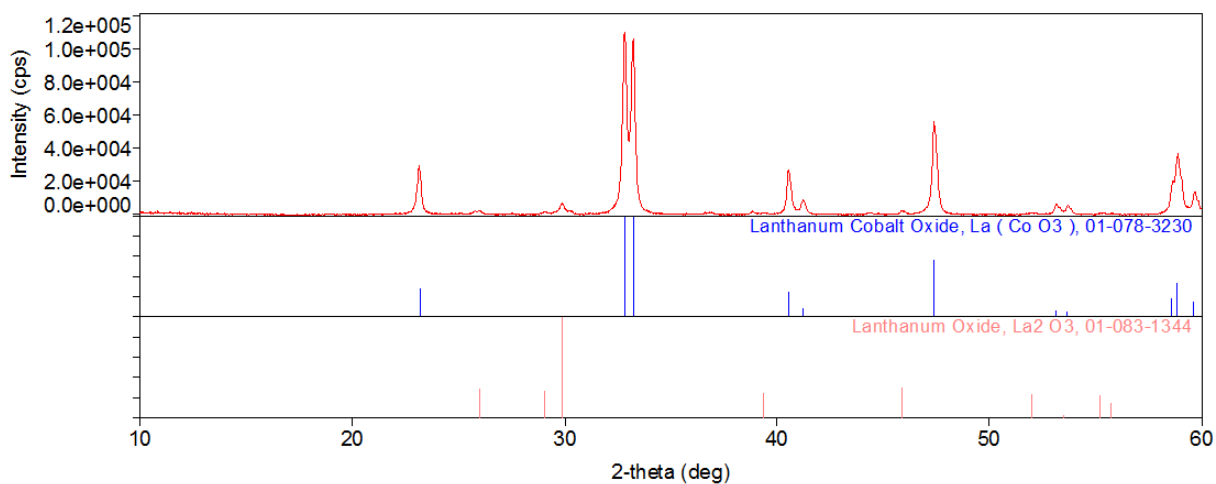
Obrázek 28 Příprava LaCoO_3 metodou reakce v pevné fázi (2x950 °C, 2x12 h.)



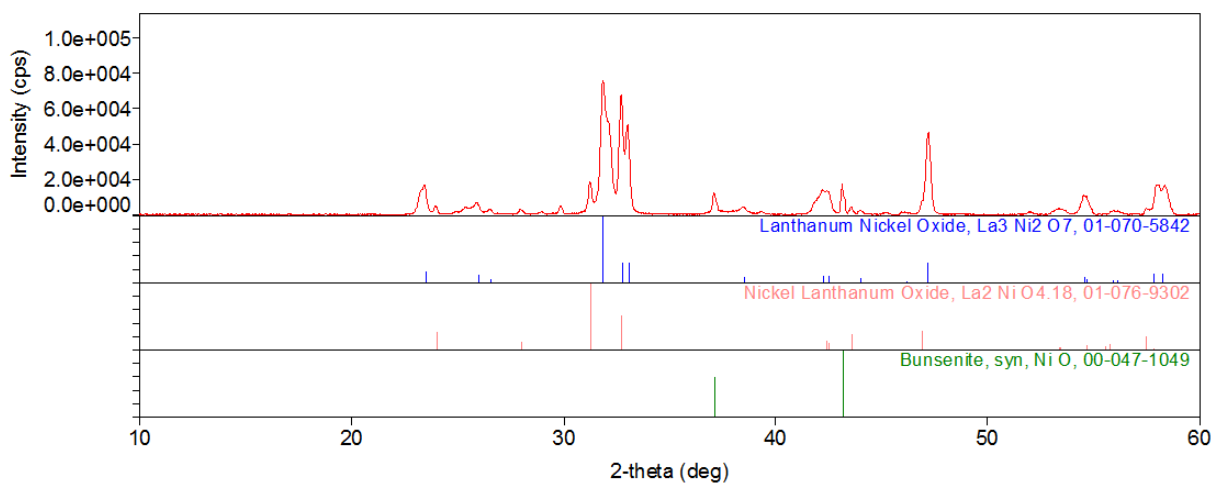
Obrázek 29 Příprava LaCoO_3 metodou šťavelanovou (700 °C, 3 h.)



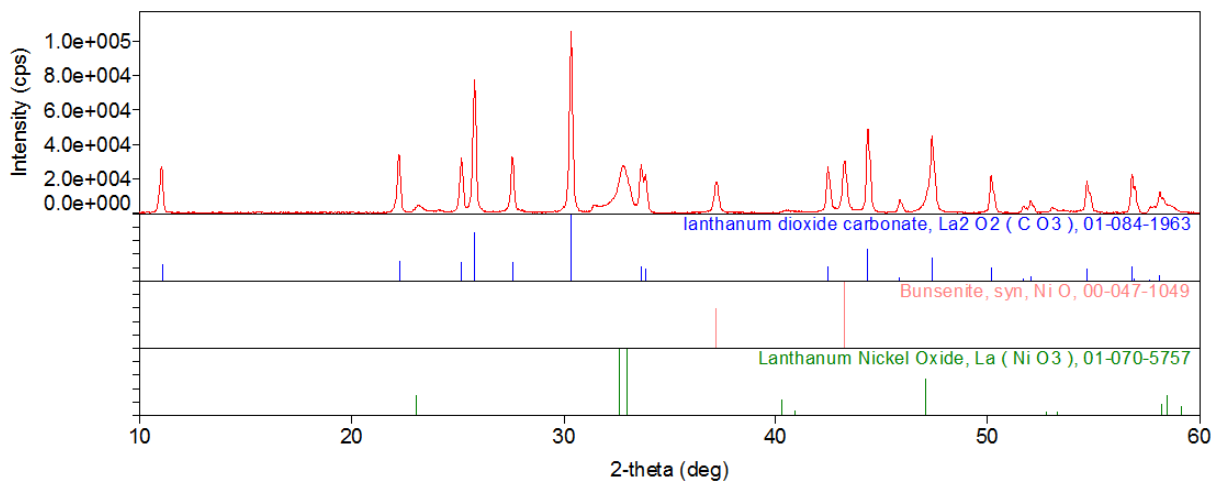
Obrázek 30 Příprava LaCoO_3 metodou uhličitanovou (600 °C, 3 h.)



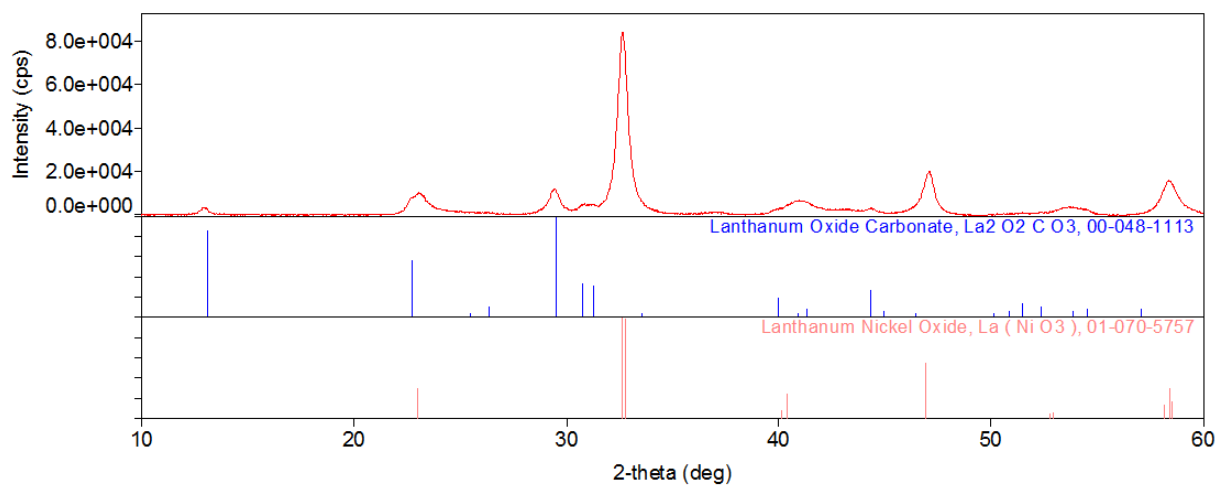
Obrázek 31 Příprava LaCoO_3 metodou srážení (700 °C, 3 h.)



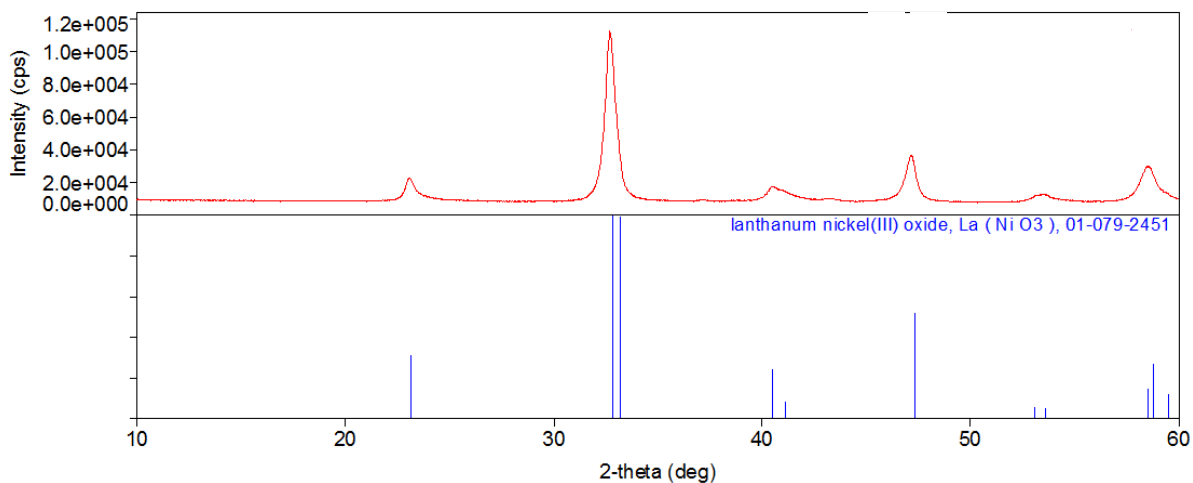
Obrázek 32 Příprava LaNiO_3 metodou reakce v pevné fázi (2x950 °C, 2x12 h.)



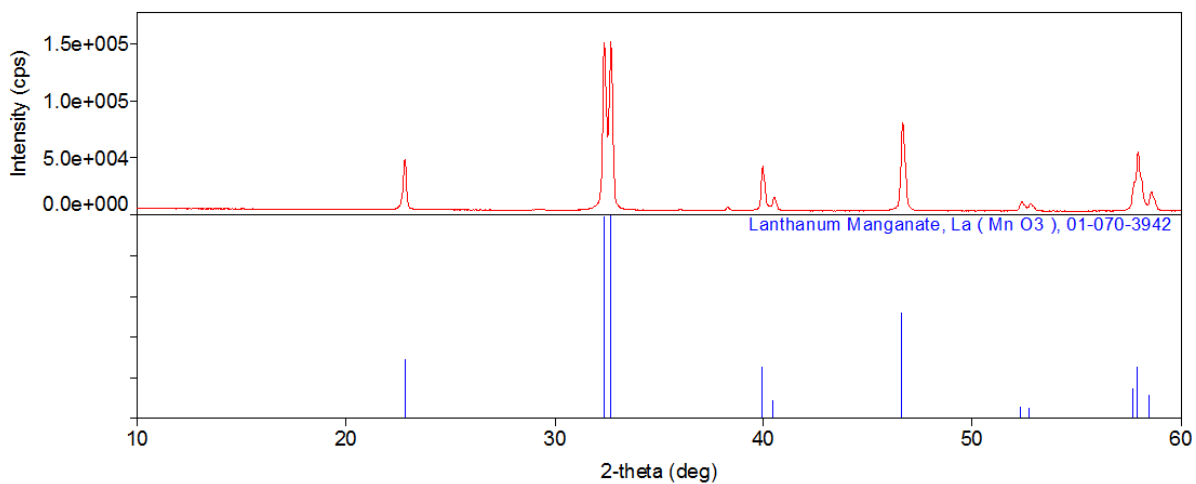
Obrázek 33 Příprava LaNiO_3 metodou šťavelanovou (700 °C, 3 h.)



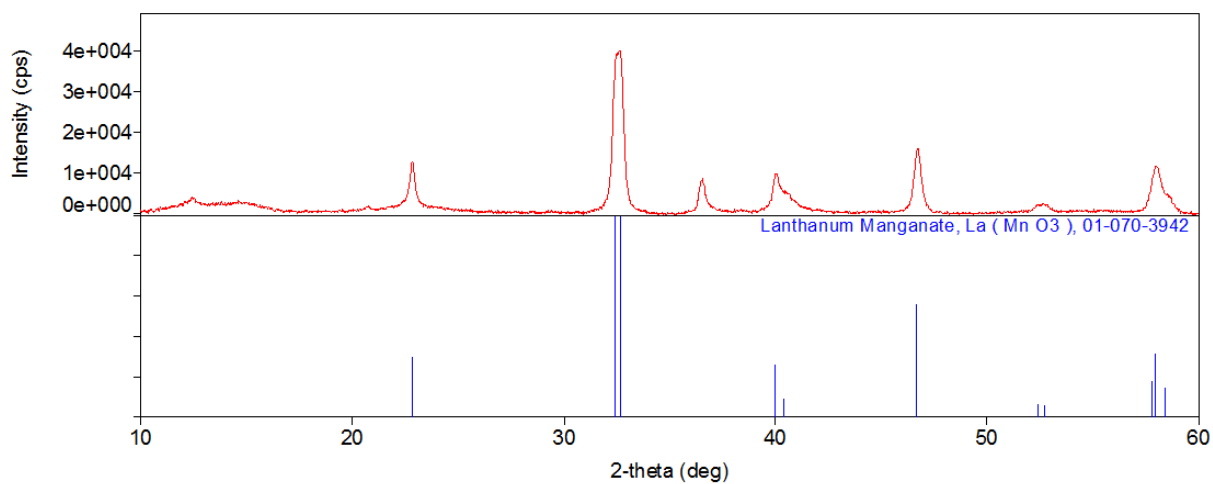
Obrázek 34 Příprava LaNiO_3 metodou uhličitanovou (600 °C, 3 h.)



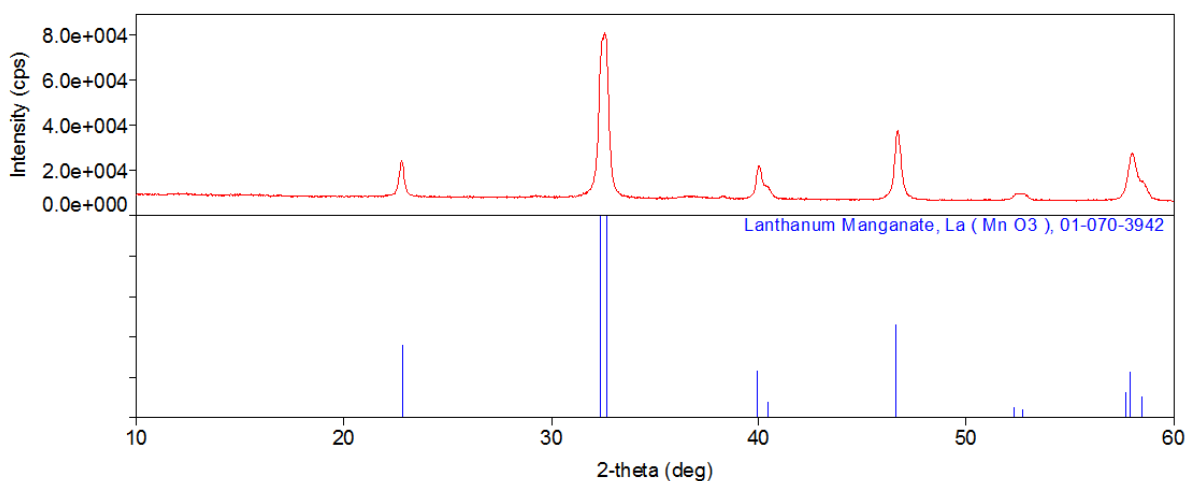
Obrázek 35 Příprava LaNiO_3 metodou srážení (700 °C, 3 h.)



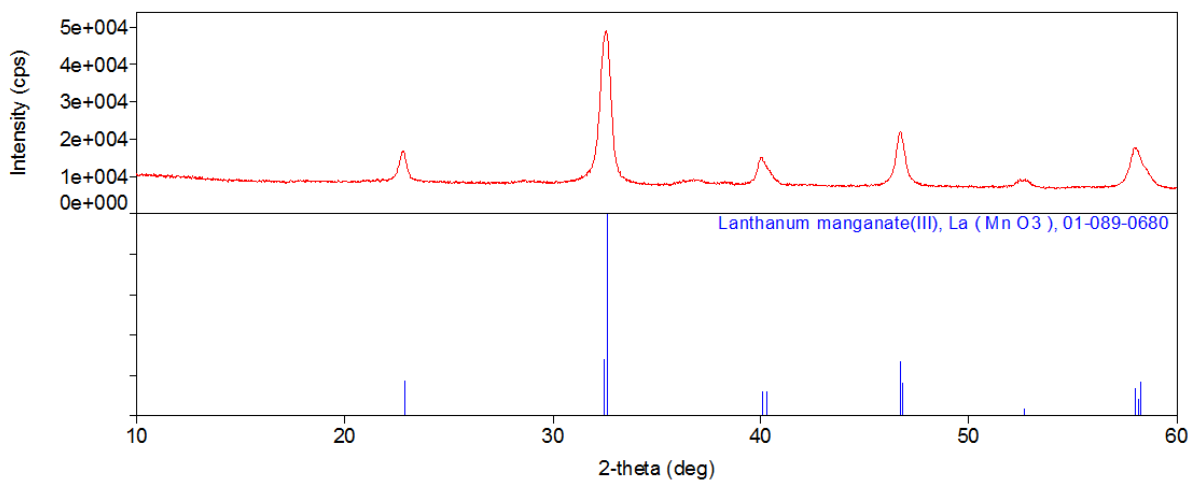
Obrázek 36 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku LaMnO_3 připraveného metodou reakce v pevné fázi



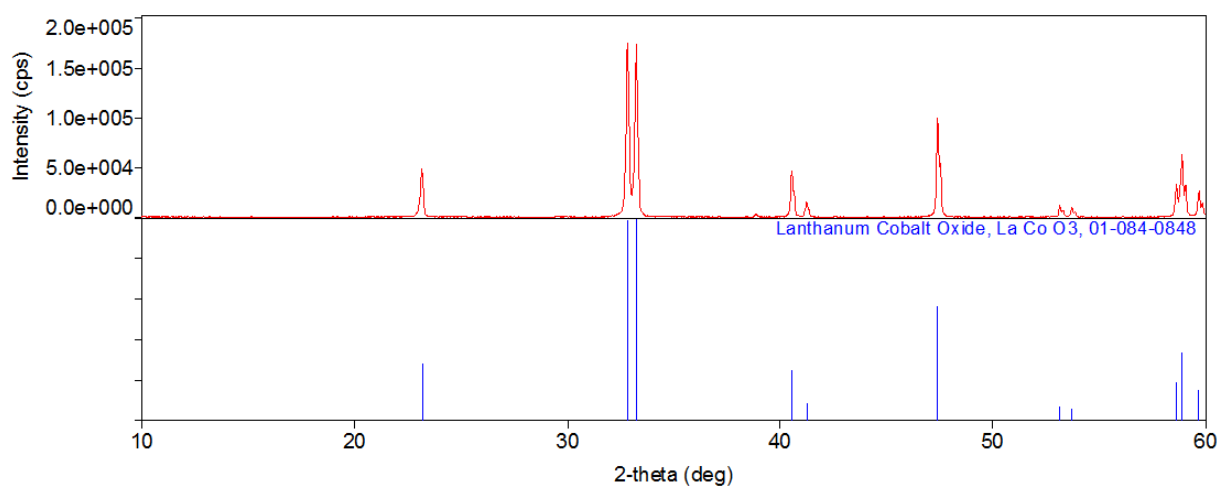
Obrázek 37 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku LaMnO_3 připraveného metodou šťavelanovou



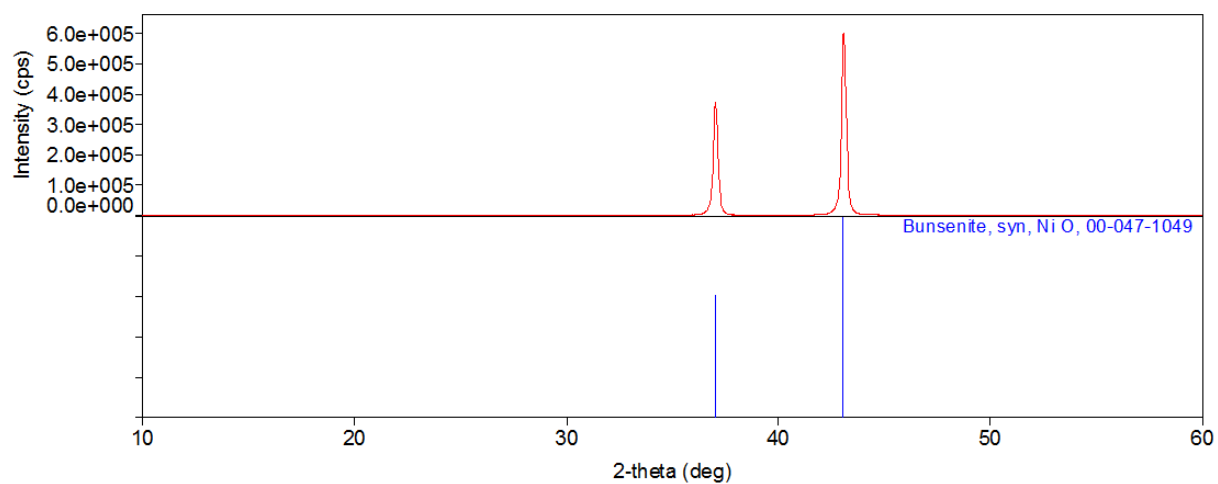
Obrázek 38 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku LaMnO_3 připraveného metodou uhličitanovou



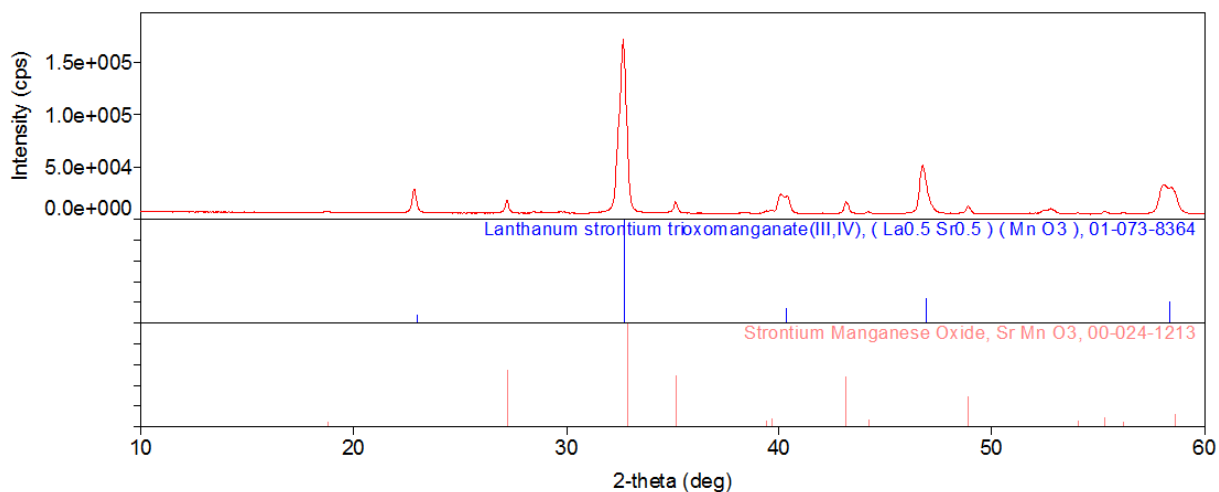
Obrázek 39 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku LaMnO₃ připraveného metodou srážení



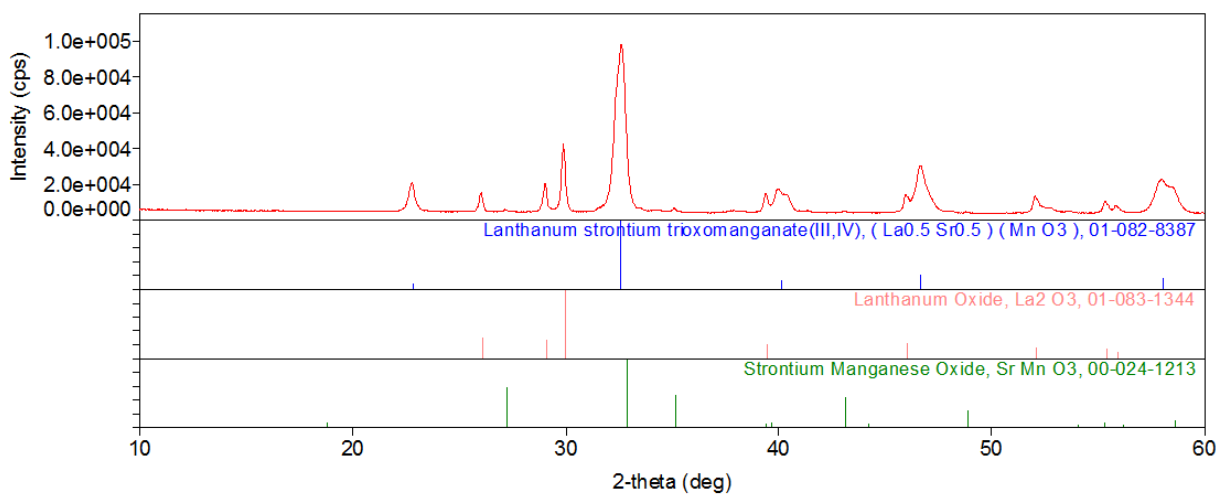
Obrázek 40 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku LaCoO₃ připraveného metodou reakce v pevné fázi



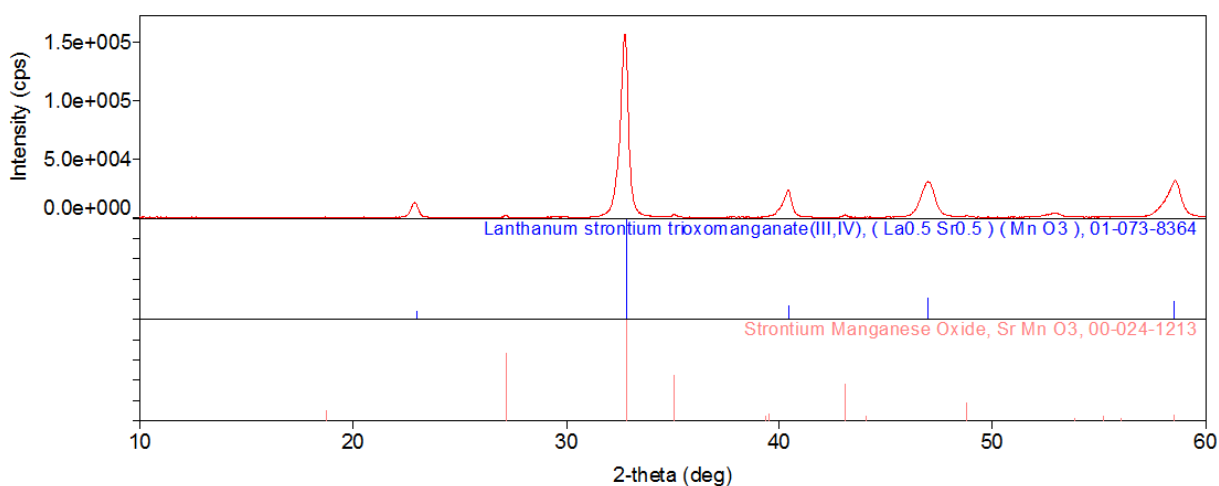
Obrázek 41 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku LaNiO₃ připraveného metodou šřavelanovou



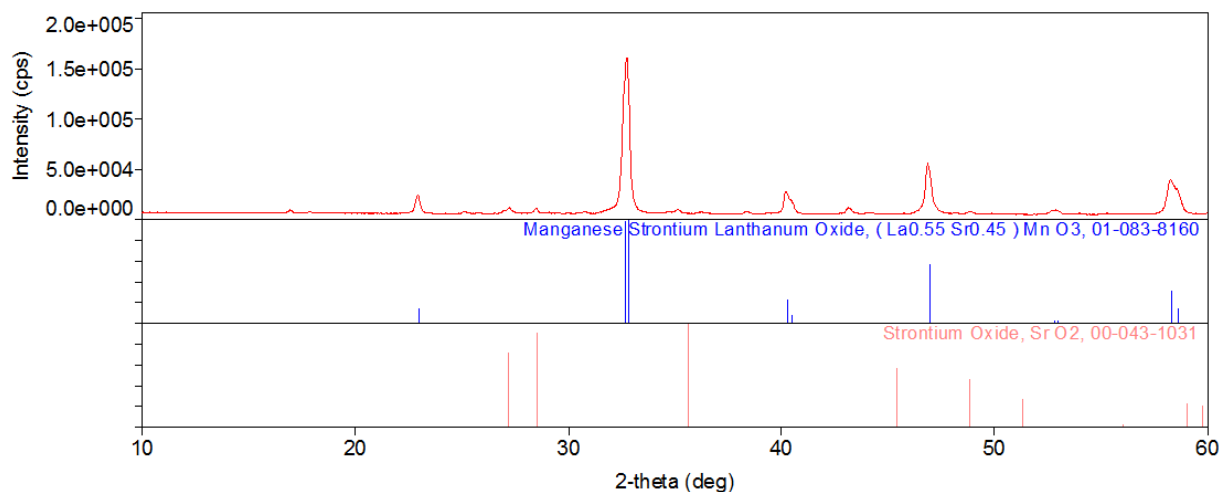
Obrázek 42 Příprava $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ metodou reakce v pevné fázi ($2 \times 950^\circ\text{C}$, 2×12 h.)



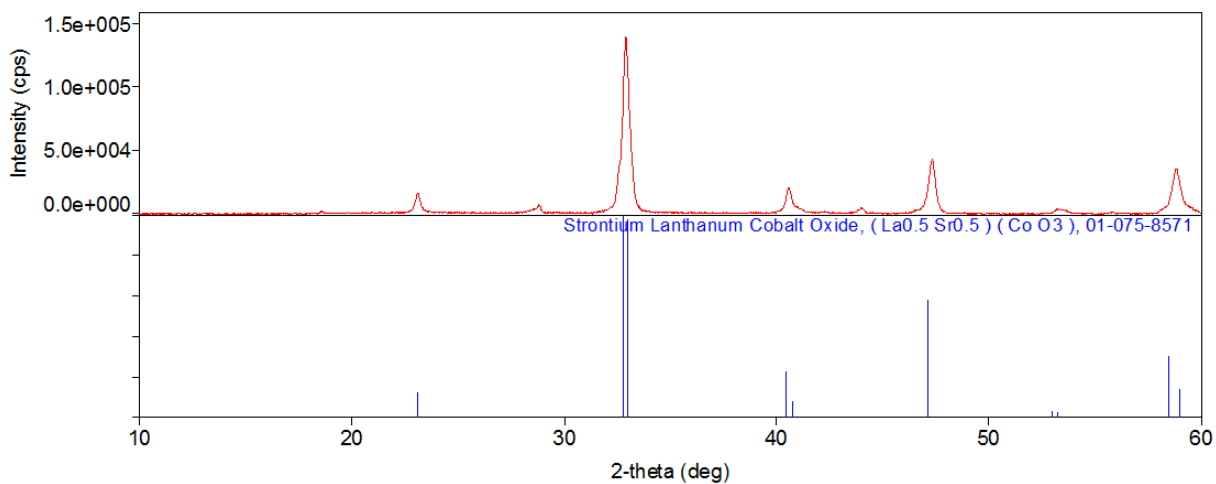
Obrázek 43 Příprava $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ metodou šřavelanovou (800°C , 3 h.)



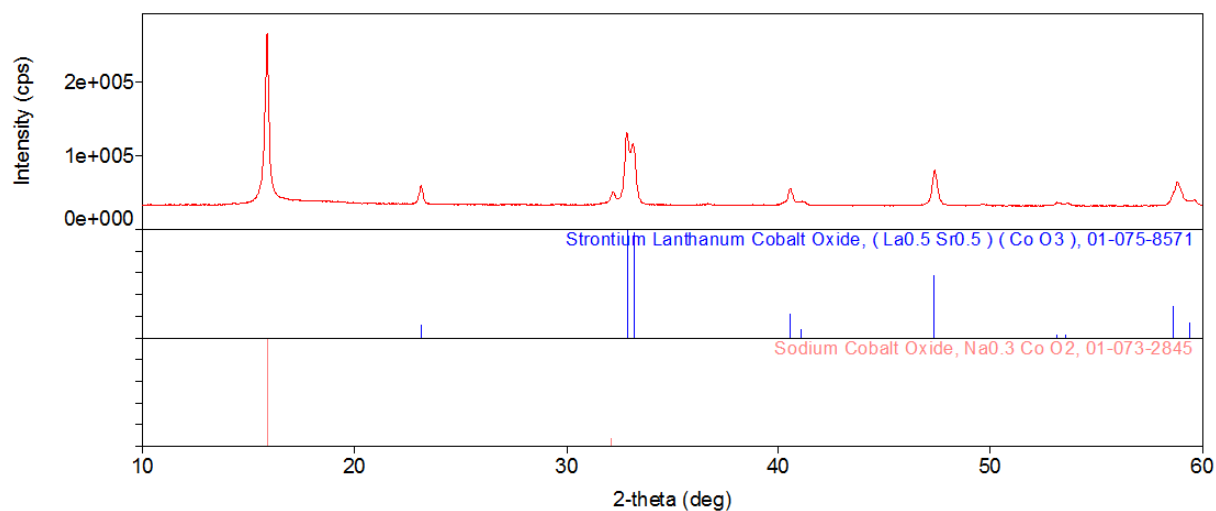
Obrázek 44 Příprava $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ metodou uhličitanovou (800°C , 3 h.)



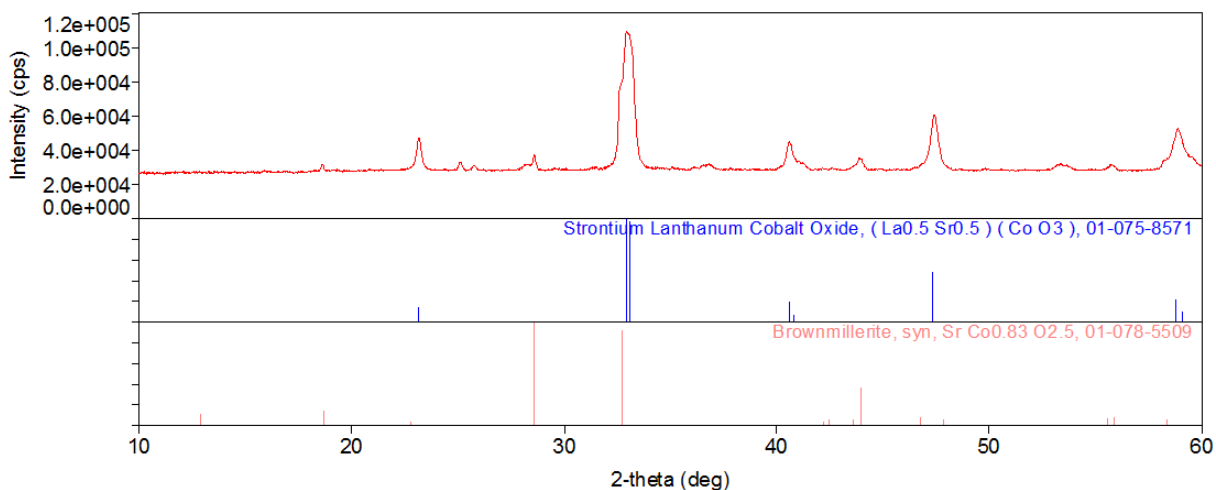
Obrázek 45 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ metodou srážení (900 °C, 3 h.)



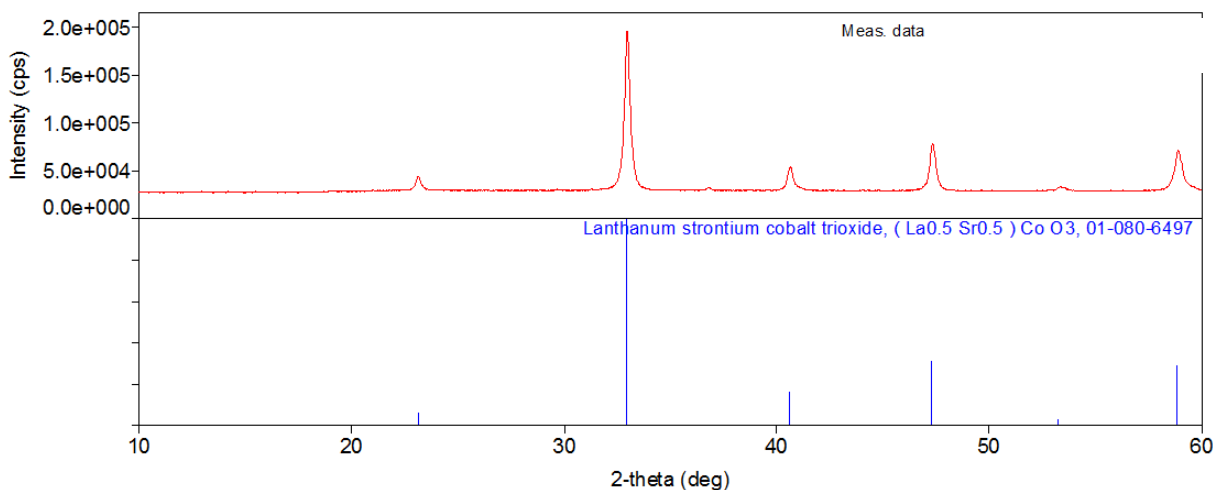
Obrázek 46 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ metodou reakce v pevné fázi (2x950°C, 2x12 h.)



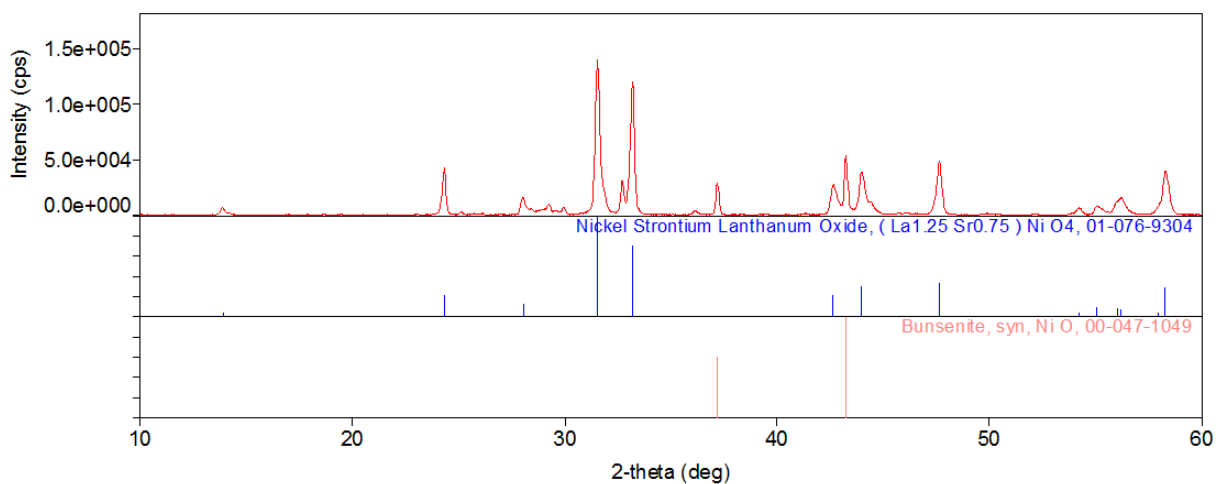
Obrázek 47 Příprava $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ metodou štávelanovou (900 °C, 3 h.)



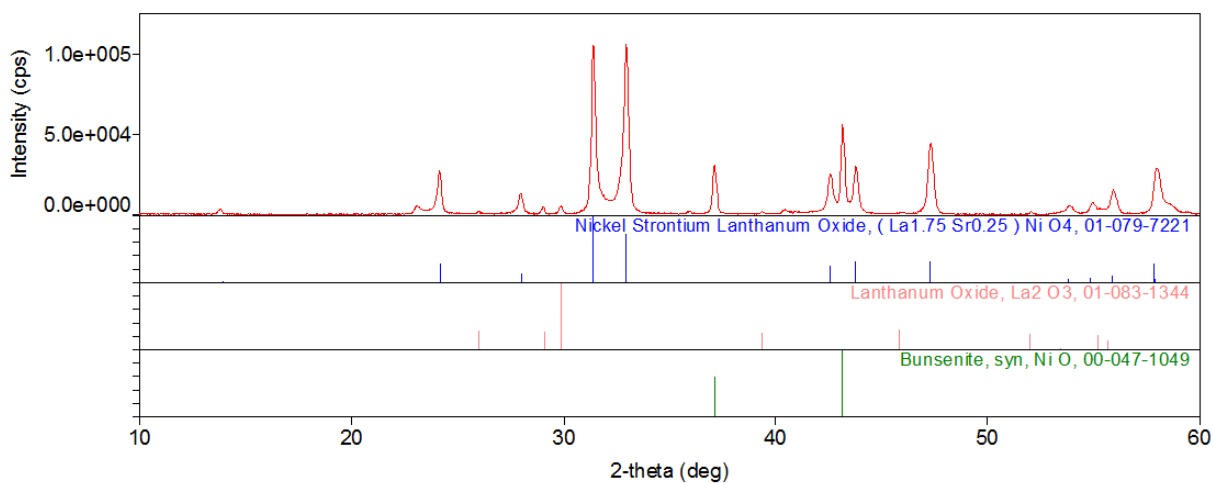
Obrázek 48 Příprava $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ metodou uhličitanovou (800 °C, 3 h.)



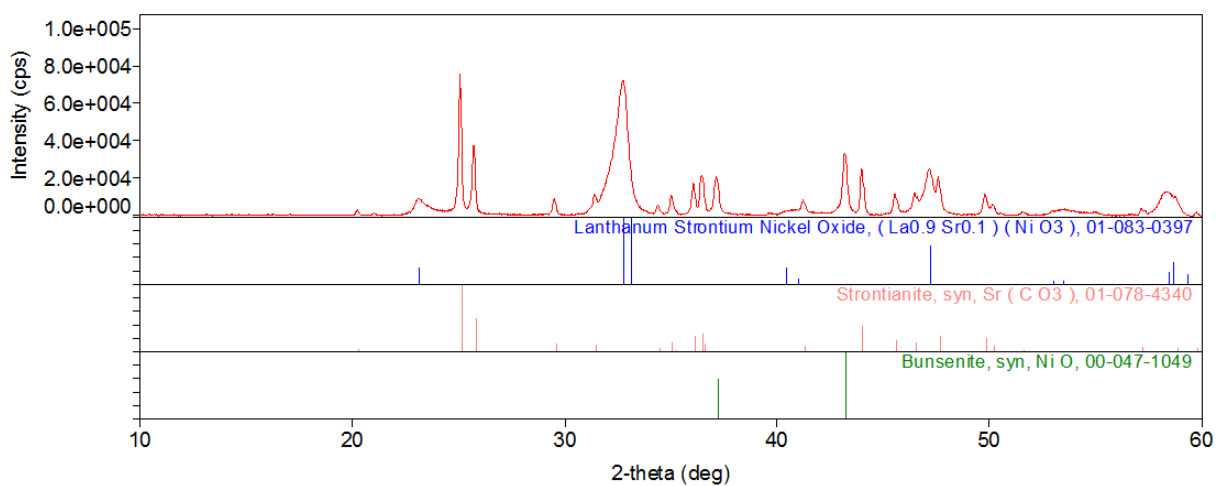
Obrázek 49 Příprava $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ metodou srážení (900 °C, 3 h.)



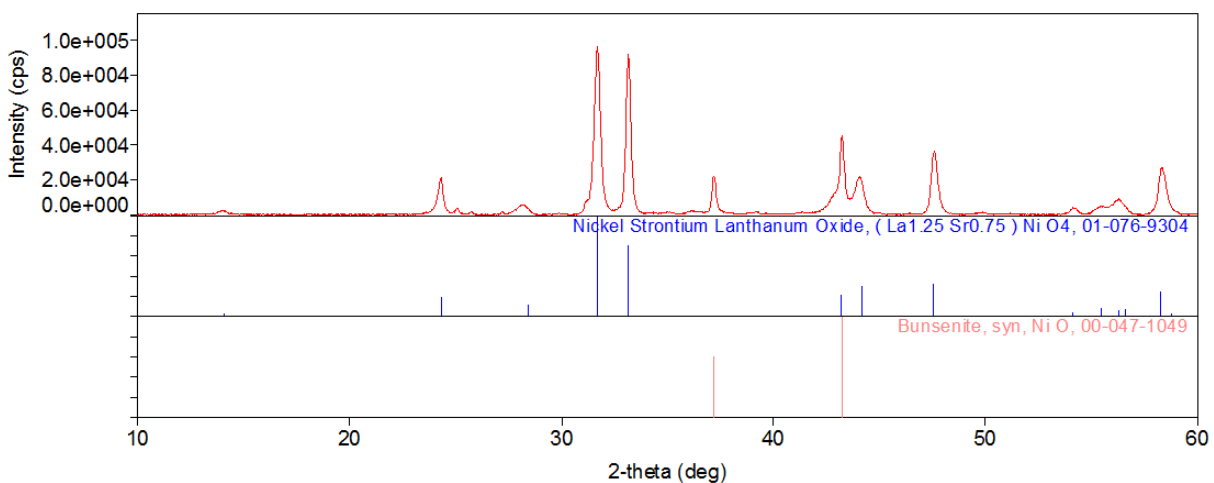
Obrázek 50 Příprava $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_3$ metodou reakce v pevné fázi (2x950°C, 2x12 h.)



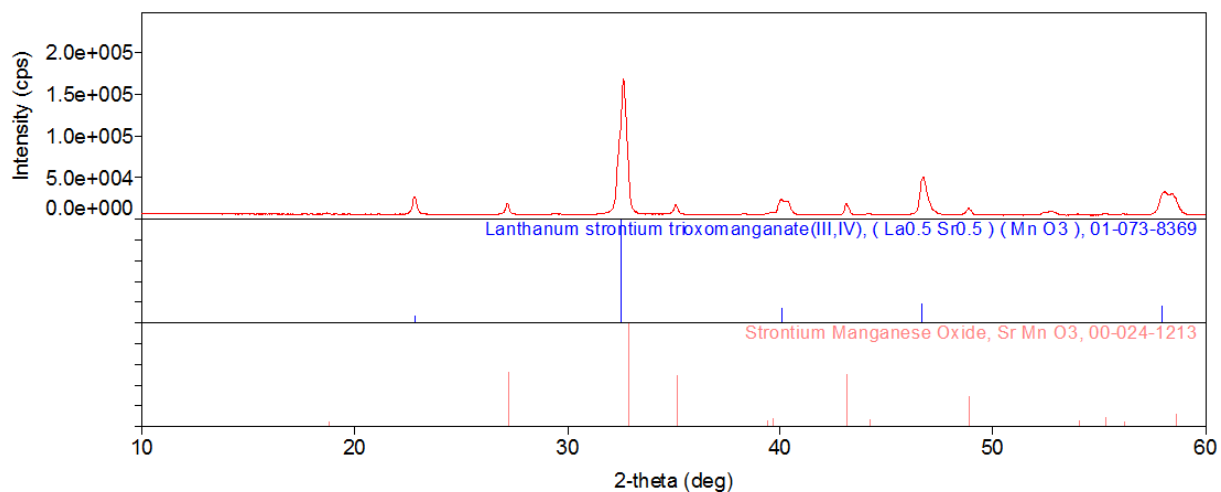
Obrázek 51 Příprava La_{0,5}Sr_{0,5}NiO₃ metodou šřavelanovou (900 °C, 3 h.)



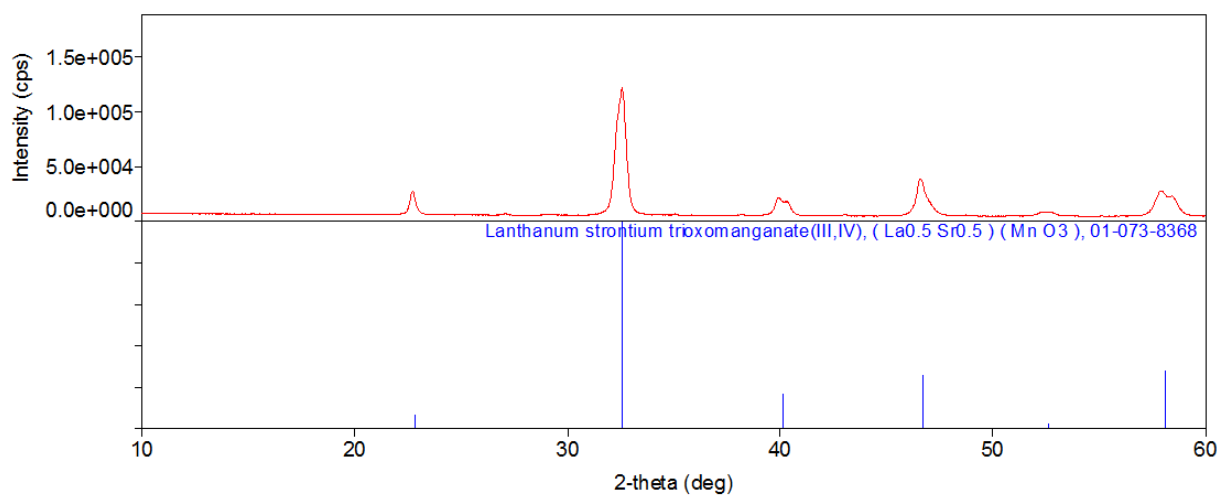
Obrázek 52 Příprava La_{0,5}Sr_{0,5}NiO₃ metodou uhličitanovou (800 °C, 3 h.)



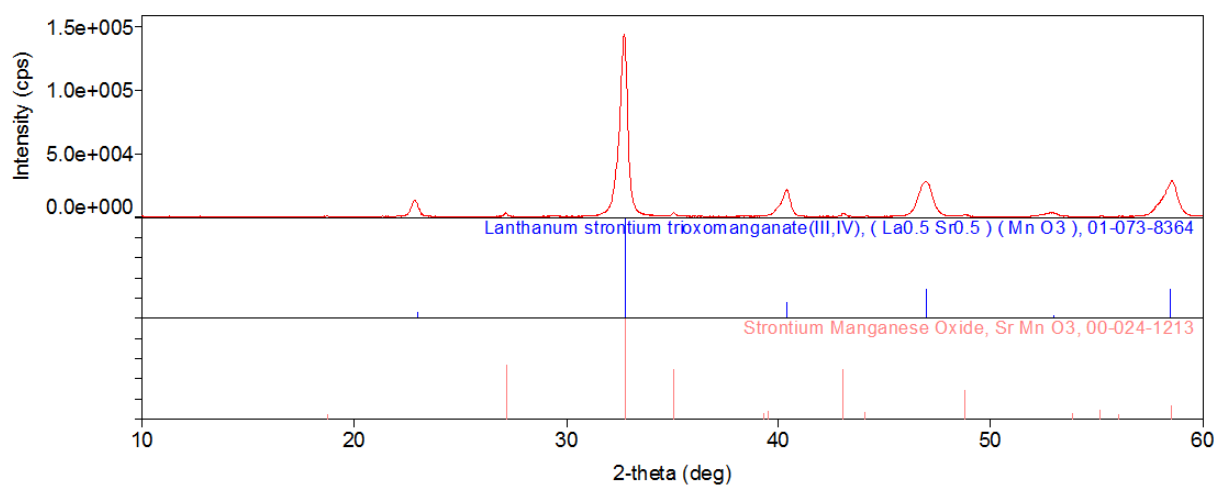
Obrázek 53 Příprava La_{0,5}Sr_{0,5}NiO₃ metodou srážení (900 °C, 3 h.)



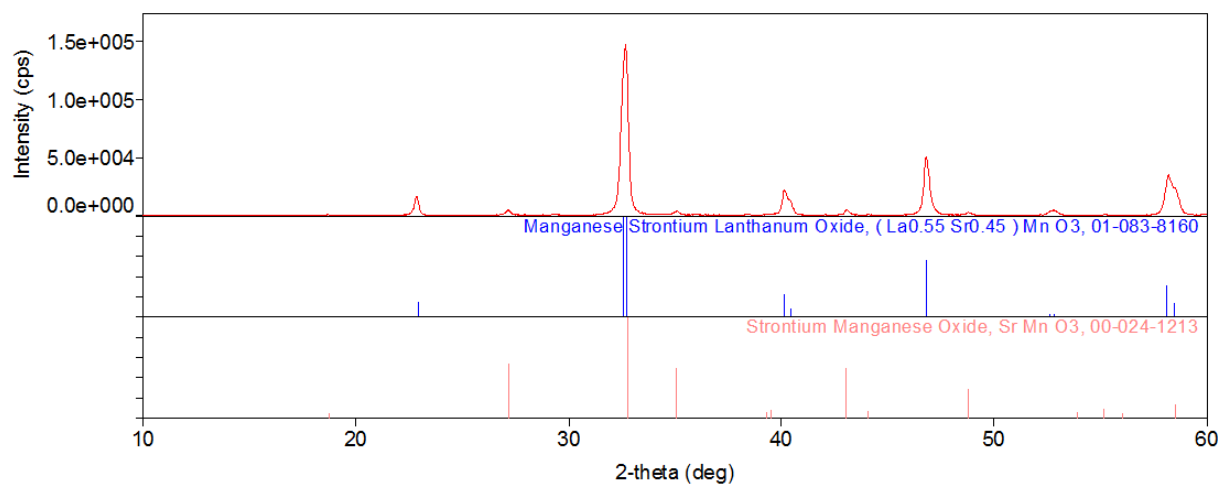
Obrázek 54 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ připraveného metodou reakce v pevné fázi



Obrázek 55 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ připraveného metodou šřavelanovou



Obrázek 56 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ připraveného metodou uhličitanovou



Obrázek 57 Rentgenová analýza filtračního zbytku vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ připraveného metodou srážení

7 PŘÍLOHA – tabelární část

Tabulka 28 Stanovení stability vzorku LaMnO₃ za působení kyseliny dusičné

metoda přípravy/vzorek č.	1 [%]	2 [%]	3 [%]	průměr [%]	relativní směrodatná odchylka [%]
reakce v pevné fázi	93,15	93,33	93,11	93,20	0,10
šťavelanová metoda	22,48	22,53	21,65	22,22	1,82
uhličitanová metoda	52,53	52,46	52,80	52,60	0,27
srážení	48,91	50,48	51,41	50,27	2,05

Tabulka 29 Stanovení vlhkosti vzorku LaMnO₃

metoda přípravy/vzorek č.	1 [%]	2 [%]	průměr [%]	stanovení + vlhkost [%]
reakce v pevné fázi	1,68	1,47	1,58	94,78
šťavelanová metoda	2,41	1,85	2,13	24,35
uhličitanová metoda	3,23	2,64	2,94	55,54
srážení	2,59	2,79	2,69	52,96

Tabulka 30 Stanovení stability vzorku LaCoO₃ za působení kyseliny dusičné

metoda přípravy/vzorek č.	1 [%]	2 [%]	3 [%]	průměr [%]	relativní směrodatná odchylka [%]
reakce v pevné fázi	52,08	52,20	53,82	52,70	1,50
šťavelanová metoda	9,62	7,65	9,05	8,77	9,42
uhličitanová metoda	2,32	1,96	1,26	1,85	23,85
srážení	3,86	5,55	8,76	6,06	31,98

Tabulka 31 Stanovení vlhkosti vzorku LaCoO₃

metoda přípravy/vzorek č.	1 [%]	2 [%]	průměr [%]	stanovení + vlhkost [%]
reakce v pevné fázi	1,81	2,08	1,95	54,65
šťavelanová metoda	2,23	2,58	2,41	11,18
uhličitanová metoda	2,34	2,58	2,46	4,31
srážení	2,40	2,80	2,60	8,66

Tabulka 32 Stanovení stability vzorku LaNiO₃ za působení kyseliny dusičné

metoda přípravy/vzorek č.	1 [%]	2 [%]	3 [%]	průměr [%]	relativní směrodatná odchylka [%]
reakce v pevné fázi	4,52	3,75	3,99	4,09	7,88
šřavelanová metoda	10,69	11,02	12,01	11,24	5,02
uhličitanová metoda	0,48	1,46	1,12	1,02	39,87
srážení	1,82	3,17	3,17	2,72	23,46

Tabulka 33 Stanovení vlhkosti vzorku LaNiO₃

metoda přípravy/vzorek č.	1 [%]	2 [%]	průměr [%]	stanovení + vlhkost [%]
reakce v pevné fázi	1,95	1,91	1,93	6,02
šřavelanová metoda	2,89	1,85	2,37	13,61
uhličitanová metoda	2,69	2,21	2,45	3,47
srážení	2,19	1,79	1,99	4,71

Tabulka 34 Stanovení stability vzorku La_{0,5}Sr_{0,5}MnO₃ za působení kyseliny dusičné

metoda přípravy/vzorek č.	1 [%]	2 [%]	3 [%]	průměr [%]	relativní směrodatná odchylka [%]
reakce v pevné fázi	91,22	91,85	92,33	91,80	0,50
šřavelanová metoda	63,49	64,60	66,09	64,73	1,64
uhličitanová metoda	83,30	83,09	84,64	83,68	0,82
srážení	82,81	83,53	83,69	83,35	0,46

Tabulka 35 Stanovení vlhkosti vzorku La_{0,5}Sr_{0,5}MnO₃

metoda přípravy/vzorek č.	1 [%]	2 [%]	průměr [%]	stanovení + vlhkost [%]
reakce v pevné fázi	1,68	1,90	1,79	93,59
šřavelanová metoda	2,17	1,73	1,95	66,68
uhličitanová metoda	1,92	2,34	2,13	85,81
srážení	2,13	2,13	2,13	85,48

Tabulka 36 Stanovení stability vzorku La_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃ za působení kyseliny dusičné

metoda přípravy/vzorek č.	1 [%]	2 [%]	3 [%]	průměr [%]	relativní směrodatná odchylka [%]
reakce v pevné fázi	6,25	7,20	6,32	6,59	6,58
šřavelanová metoda	15,98	17,20	20,28	17,82	10,16
uhličitanová metoda	5,34	6,51	8,02	6,62	16,53
srážení	5,75	6,03	4,31	5,36	14,04

Tabulka 37 Stanovení vlhkosti vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$

metoda přípravy/vzorek č.	1 [%]	2 [%]	průměr [%]	stanovení + vlhkost [%]
reakce v pevné fázi	2,18	2,21	2,20	8,78
šřavelanová metoda	1,88	1,81	1,85	19,67
uhličitanová metoda	1,59	1,41	1,50	8,12
srážení	2,58	2,12	2,35	7,72

Tabulka 38 Stanovení stability vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ za působení kyseliny dusičné

metoda přípravy/vzorek č.	1 [%]	2 [%]	3 [%]	průměr [%]	relativní směrodatná odchylka [%]
reakce v pevné fázi	14,44	14,52	13,98	14,31	1,66
šřavelanová metoda	10,58	8,81	8,77	9,39	9,01
uhličitanová metoda	5,42	5,68	4,54	5,21	9,40
srážení	7,88	8,48	8,93	8,43	5,09

Tabulka 39 Stanovení vlhkosti vzorku $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$

metoda přípravy/vzorek č.	1 [%]	2 [%]	průměr [%]	stanovení + vlhkost [%]
reakce v pevné fázi	1,77	1,67	1,72	16,03
šřavelanová metoda	1,86	1,75	1,80	11,19
uhličitanová metoda	1,96	2,00	1,98	7,20
srážení	1,88	1,87	1,88	10,31