

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Příprava, vlastnosti a použití perovskitu LaNiO_3
Bakalářská práce

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Michal Vitík**
Osobní číslo: **C18048**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Příprava, vlastnosti a použití perovskitu LaNiO_3**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

Ve své bakalářské práci zpracujte informace týkající se laboratorní přípravy a možnostem využití sloučeniny s perovskitovou strukturou – LaNiO_3 .

1. Zpracujte informace z odborné literatury, které se týkají možností laboratorní přípravy sloučeniny LaNiO_3 . Pokuste se nalézt souvislost způsobu přípravy s fyzikálně-chemickými vlastnostmi této sloučeniny.
2. Zpracujte informace o oblastech možného využití LaNiO_3 .
3. Experimentálně ověřte vliv podmínek srážení na vlastnosti meziprojektu a výsledného produktu při přípravě LaNiO_3 .

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Bělina, Ph.D.**
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

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

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Příprava, vlastnosti a použití perovskitu LaNiO_3 jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 22. 5. 2022

Michal Vítík

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval svému vedoucímu panu Ing. Petru Bělinovi, Ph.D. za jeho vedení, rady, pomoc a ochotu při zpracovávání této bakalářské práce. Dále děkuji paní doc. Ing. Pavle Honcové, Ph.D. za provedení termické analýzy připravených vzorků. Na závěr bych rád poděkoval také rodině a přátelům za jejich podporu po celou dobu vypracovávání této práce.

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



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



ANOTACE

Tato bakalářská práce se ve své teoretické části zabývá směsnými oxidy kovů a jednou jejich podskupinou zvanou perovskity. Jedná se o popis vlastností, způsoby přípravy a praktické využití těchto sloučenin. Tématem experimentální části je příprava konkrétního perovskitu LaNiO_3 srážením s následnou kalcinací LaNiO_3 a studium vlivu pH prostředí a teploty výpalu na výsledné složení produktu.

KLÍČOVÁ SLOVA

perovskit, LaNiO_3 směsné oxidy kovů, srážení, XRD

TITLE

The preparation, properties and applications of perovskite LaNiO_3

ANNOTATION

The theoretical framework deals with the metal mixed oxides and one of their subgroups known as perovskites. There is description of the properties of perovskites, preparation methods and their practical applications. The experimental part focuses on the preparation of LaNiO_3 with perovskite structure by precipitation with subsequent calcination. The topic of the experimental part is the preparation of a specific perovskite LaNiO_3 by precipitation followed by calcination and the study of the influence of the pH of the environment and the calcination temperature on the final composition of the product.

KEYWORDS

perovskite, LaNiO_3 , mixed metal oxide, precipitation, XRD

OBSAH

1	TEORETICKÁ ČÁST	11
1.1	Směsné oxidy kovů (MMO)	11
1.1.1	Příprava směsných oxidů kovů	11
1.1.1.1	Mechanická příprava	11
1.1.1.2	Příprava srážením	12
1.1.1.3	Sol-gel metoda	12
1.1.1.3.1	Použití pouze alkoxidů	12
1.1.1.3.2	Kombinace alkoxidů a soli	13
1.1.1.3.3	Ostatní sol-gel metody	13
1.1.1.4	Netradiční metody přípravy	13
1.1.1.4.1	Hydrotermální metoda	14
1.1.1.4.2	Metody založené na sušení pomocí rozprašování nebo vymrazování ...	14
1.1.1.4.3	Nové metody přípravy	14
1.1.2	Využití směsných oxidů kovů	15
1.1.2.1	Katalyzátory oxidace a parciální oxidace	15
1.1.2.2	Čištění průmyslových odpadních vod	15
1.1.2.3	Katalýza kondenzační reakce při výrobě biopaliva	16
1.1.2.4	Jaderné palivo MOX	17
1.2	Perovskity	17
1.2.1	Vybrané možnosti využití perovskitů	19
1.2.1.1	Katalytická redukce NO _x	19
1.2.1.2	Rozklad NO	20
1.2.1.3	Fotokatalýza	20
1.2.1.4	Katalytické spalování methanu	21
1.2.1.5	Katalyticky aktivní základní nosiče	21
1.2.2	Metody přípravy LaNiO ₃	22
1.2.2.1	Příprava čistého a substituovaného LaNiO ₃	22
1.2.2.1.1	Srážecí metody	22
1.2.2.1.2	Sol-gel metoda	24
1.2.2.1.3	Příprava pomocí rozkladných reakcí směsných meziproduktů	25
1.2.2.1.4	Příprava pomocí chelatačních činidel	26
1.2.2.1.5	Přípravy za využití tepelných operací	26
1.2.2.1.6	Ostatní metody přípravy	27
1.2.3	Využití LaNiO ₃	28

1.2.3.1	Katalytické využití.....	28
1.2.3.2	Základní nosič	29
1.2.3.3	Elektrotechnické využití.....	29
1.2.3.4	Využití jako výchozí suroviny.....	30
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
2.1	Popis experimentu.....	31
2.1.1	Příprava meziprojektu srážením z vodných roztoků	31
2.1.2	Termická analýza meziprojektů.....	33
2.1.3	Kalcinace meziprojektů	33
2.1.4	Fázová analýza vzorků.....	34
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	36
3.1	Výsledky termické analýzy.....	36
3.2	Výsledky XRD analýzy vzorků	44
4	ZÁVĚR	51
5	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	52

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1	Vnitřní struktura perovskitové sloučeniny ABO_3 , resp. A_2BO_4 [16]	18
Obrázek 2	TG a dTG meziprojektu připraveného srážením při pH 9 pomocí 2 % roztoku NaOH	36
Obrázek 3	TG a dTG meziprojektu připraveného srážením při pH 12 pomocí 2 % roztoku NaOH.....	36
Obrázek 4	Měření tepelného toku meziprojektu připraveného srážením při pH 9 pomocí 2 % roztoku NaOH.....	38
Obrázek 5	Měření tepelného toku meziprojektu připraveného srážením při pH 12 pomocí 2 % roztoku NaOH.....	39
Obrázek 6	TG a dTG meziprojektů připravených srážením při pH 9 pomocí 20 % K_2CO_3 ...40	
Obrázek 7	TG a dTG meziprojektů připravených srážením při pH 10 pomocí 20 % K_2CO_341	
Obrázek 8	Měření tepelného toku meziprojektu připraveného srážením při pH 9 pomocí 20 % K_2CO_3	42
Obrázek 9	Měření tepelného toku meziprojektu připraveného srážením při pH 10 pomocí 20 % K_2CO_3	43

Obrázek 10 Ukázka XRD měření vzorku připraveného při pH 9 pomocí 2 % NaOH a následně vypáleného na 700 °C	50
Obrázek 11 Ukázka XRD měření vzorku připraveného při pH 9 pomocí 20 % roztoku K ₂ CO ₃ a následně vypáleného na 600 °C.....	50
Obrázek 12 Ukázka XRD měření meziprojektu připraveného při pH 11 pomocí 2 % roztoku NaOH a následně vypáleného na teplotu 300 °C	50
Tabulka 1 Teploty výpalu meziprojektů připravených pomocí 2% NaOH.....	34
Tabulka 2 Teploty výpalu meziprojektů připravených pomocí 20% K ₂ CO ₃	34
Tabulka 3 Výsledky XRD analýzy vzorků připravených pomocí 2 % NaOH při pH 9 a postupně vypalovaných v elektrické peci.....	44
Tabulka 4 Výsledky XRD analýzy vzorků připravených pomocí 2 % NaOH při pH 10 a postupně vypalovaných v elektrické peci	45
Tabulka 5 Výsledky XRD analýzy vzorků připravených pomocí 2 % NaOH při pH 11 a postupně vypalovaných v elektrické peci	46
Tabulka 6 Výsledky XRD analýzy vzorků připravených pomocí 2 % NaOH při pH 12 a postupně vypalovaných v elektrické peci	47
Tabulka 7 Výsledky XRD analýzy vzorků připravených pomocí 20 % K ₂ CO ₃ při pH 9 a následně postupně vypalovaných v elektrické peci	48
Tabulka 8 Výsledky XRD analýzy vzorků připravených pomocí 20 % K ₂ CO ₃ při pH 10 a následně vypalovaných v elektrické peci.....	48

ÚVOD

Perovskity jsou součástí mnohem větší skupiny chemických látek označovaných jako směsné oxidy kovů. Název perovskity je odvozený od minerálu perovskitu, neboli CaTiO_3 . Minerál perovskit poprvé objevil v roce 1839 ruský mineralog Lev Sinovskij. Specifickou vlastností všech perovskitů je krystalová struktura a popis obecným vzorcem ABX_3 . A představuje větší kationt, B menší kationt a X aniont. Jako aniont může v perovskitové struktuře vystupovat buď kyslík ve formě oxidu O^{2-} , případně halogeny ve formě halogenidu, obecně označované jako X^- . Perovskity nachází široké uplatnění a oblast jejich využití se nadále rozrůstá. [1] Tato práce se v teoretické části zaměřuje nejprve obecně na směsné oxidy kovů a oblasti jejich praktického použití a způsobu, jak tyto směsné oxidy kovů laboratorně připravit. Druhá část teoretické části se již zaměřuje specificky na perovskity a jejich aplikační potenciál. Metody přípravy se již zaměřují na přípravu konkrétního perovskitu LaNiO_3 , který je hlavním tématem této práce.. Praktická část této práce se věnuje přípravě perovskitu LaNiO_3 jednou z dříve popsanych metod, konkrétně metodou srážení z vodných roztoků s následnou kalcinací. V literatuře jsou často uváděny podmínky této syntézy bez hlubšího rozboru problematiky a posouzení jednotlivých vlivů, a tak si tato práce dává za cíl objasnit některé skutečnosti, týkající se konkrétních reakčních podmínek a jejich vlivu především na fázové složení produktu. V této práci byl sledován vliv použitého typu srážedla, hodnoty pH během srážení a teploty kalcinace meziprojektu.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Směsné oxidy kovů (MMO)

Jako směsné oxidy kovů se obecně označují oxidy, které obsahují minimálně dva atomy kovů různých oxidačních stavů, iontových poloměrů a koordinačních čísel. Podle počtu přítomných atomů kovů se v základu dělí na binární, ternární, kvartérní a tak dále. Dále lze tyto oxidy dělit na krystalické a amorfní. Změnou složení oxidů lze upravit jejich krystalickou povahu. Z hlediska strukturního složení lze směsné oxidy kovů dělit na několik kategorií. Jednou z kategorií jsou takzvané perovskity s obecným vzorcem ABO_3 , případně A_2BO_4 , dále se jedná o spinely s obecným vzorcem AB_2O_4 , scheelity s obecným vzorcem ABO_4 a také palmeirity známé pod obecným vzorcem $A_3B_2O_8$. V případě amorfních směsných oxidů kovů se většinou nejedná přímo o oxidy, ale většinou o hydroxidy příslušných kovů. Mezi tyto amorfní směsné oxidy kovů se řadí například $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$ nebo $Fe(OH)_2$. Tyto amorfní směsné oxidy kovů mají dobré možnosti využití v elektrochemii, ať už v oblasti elektrod pro superkondenzátory, baterie nebo jako katalyzátory pro štěpení vody apod. MMO představují pouze malou část anorganických sloučenin, avšak i takto malá část nachází široké průmyslové uplatnění například v oblasti plniv či pigmentů. Je prokázáno, že pigmenty na bázi směsných oxidů kovů patří mezi nejodolnější. [2]

1.1.1 Příprava směsných oxidů kovů

1.1.1.1 Mechanická příprava

Mezi nejvíce používané metody přípravy směsných oxidů kovů patří mechanické míchání pevných oxidů, hydroxidů nebo solí příslušných kovů. Během tohoto procesu jsou výchozí látky důkladně homogenizovány a případně také rozemlety na požadovanou velikost částic. Takto připravené směsi výchozích látek je nutné kalcinovat při vysoké teplotě, což je energeticky náročný proces (reakce v pevné fázi). Snadněji lze připravit výsledný produkt použitím práškových oxidů kovů smíchaných s malým množstvím mineralizátoru. Jako mineralizátor byl zkoumán například $CaCl_2$ nebo $MgCl_2$. Tyto mineralizátory byly použity při reakci MgO s Al_2O_3 , kdy MgO je schopen se rozpouštět v tavenině $CaCl_2$ resp. $MgCl_2$ a tím dochází ke zlepšení mobility kationtů a rovnoměrnému rozšíření po povrchu Al_2O_3 . Mezi další zkoumané mineralizátory patří například V_2O_5 , B_2O_3 nebo Y_2O_3 . Při volbě vhodného mineralizátoru je nutné brát v úvahu jeho teplotu tání a povahu kationtů ve směsi. V některých případech bývá tato metoda přípravy označována jako klasická keramická metoda, nebo metoda reakce v pevné fázi. Jako příklad využití mechanické přípravy směsných oxidů kovů lze uvést

přípravu podvojného oxidu niklu a ceru. Jako výchozí suroviny zde posloužily hydráty dusičnanů obou kovů, které byly smíchány v práškové formě a výsledná prášková směs byla podrobena kalcinaci. Vzorek připravený suchou cestou vykazoval oproti mokrému postupu přípravy více porézní strukturu, větší povrch a lepší mezifázové interakce mezi atomy niklu a ceru. [3][4]

1.1.1.2 Příprava srážením

Srážení málo rozpustných sloučenin z roztoku je jedna z nejstarších, avšak stále používaných metod pro přípravu MMO. Principem srážení je přidávání srážecí látky do roztoku, což zapříčiní vyloučení nerozpustných, resp. málo rozpustných sloučenin. Na vlastnost získané sraženiny má vliv několik faktorů, jako například teplota roztoku, pH roztoku nebo rychlost míchání. Důležitým faktorem je také rychlost srážení, která má vliv na homogenitu získané sraženiny. Získaná sraženina se z roztoku oddělí filtrací nebo odstředěním. Poté přichází na řadu sušení vzorku následované často jeho kalcinací při požadované teplotě. Teplota kalcinace bývá výrazně nižší než v případě mechanické přípravy. Lze takto připravit například nanočástice směsných oxidů manganu a niklu, které jsou navíc dopovány nanočásticemi ceru. Samotnou přípravu lze uskutečnit za přítomnosti povrchově aktivních látek, avšak lze pracovat i zcela bez přítomnosti povrchově aktivní látky. Bylo prokázáno, že směsný oxid manganu a niklu obsahující navíc ještě 5 molárních procent ceru prokazuje velmi dobré katalytické vlastnosti pro přeměnu benzylalkoholu na benzaldehyd. [3][5]

1.1.1.3 Sol-gel metoda

Další metodou pro přípravu MMO je metoda sol-gel. Principem sol-gel metody je příprava roztoku, který se převede na amorfní gel a následně vysuší při nízké teplotě. Velkou výhodou je vysoká čistota připravené látky a možnost kontrolovat a upravovat přesné složení podle potřeby. K přípravě lze použít několik skupin látek., které jsou uvedeny v textu dále. [3]

1.1.1.3.1 Použití pouze alkoxydů

Alkoxidy se jeví jako kvalitní výchozí suroviny pro přípravu směsných kovových oxidů metodou sol-gel. Jejich výhoda spočívá v tom, že se s nimi dobře manipuluje. Velmi snadno hydrolyzují za vzniku příslušného hydroxidu kovu a alifatického alkoholu. Alifatický alkohol je snadné ze směsi odstranit varem, takže lze získat velmi čistý hydroxid, který se následně převede v gel. Nevhodné jsou však alkoxydy křemíku a fosforu, jelikož tyto alkoxydy se velmi špatně hydrolyzují. Další výhodou použití alkoxydů je jejich těkavost, takže je lze velmi jednoduše čistit pomocí předestilování a díky tomu lze připravovat velmi čisté materiály. Velmi

výhodné je použití podvojných alkokidů, jelikož je udržován přesný stechiometrický poměr obou kovů. Jako jeden z příkladů tohoto postupu může posloužit příprava $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ za použití alkokidů všech přítomných kovů. Výhodou takto připravených vzorků oproti vzorkům připraveným pomocí běžné keramické metody zde byla nižší teplota potřebná na slinování prášku do většího celku. [3][6]

1.1.1.3.2 Kombinace alkokidů a soli

Existují případy, kdy je použití alkokidu určitého kovu nepraktické. Jedná se například o kovy I. a II. skupiny. Alkokidy těchto kovů jsou většinou v pevném stavu, jsou nestálé a velmi špatně rozpustné. Problematické je také příprava a získání těchto alkokidů v dostatečné čistotě. Z tohoto důvodu je žádoucí použít jiné sloučeniny. Výhodné je použití solí za předpokladu, že tyto soli lze snadno převést na oxidy nebo hydroxidy a dají se snadno rozpustit v organických rozpouštědlech. Samotný postup spočívá v přípravě roztoku požadovaného alkokidu a roztoku soli kovu I. nebo II. skupiny rozpuštěné ve vodě nebo v ethanolu. Všechny složky se rovnoměrně promísí a následně gelovatí. [3]

1.1.1.3.3 Ostatní sol-gel metody

Požadované směsné oxidy kovů ve formě amorfního gelu lze připravit také například citrátovou metodou. Principem této metody je příprava roztoku obsahující požadované kationty kovů společně s vícesytnou organickou kyselinou, může se jednat například o kyselinu citronovou, jablečnou, mléčnou, glykolovou nebo vinnou. Jako konkrétní případ lze uvést přípravu SrTiO_3 citrátovou metodou. Jako výchozí suroviny posloužil chlorid titaničitý, chlorid strontnatý a kyselina citronová. Nejprve došlo ke smísení chloridu titaničitého se studenou vodou, přičemž proběhla hydrolyza chloridu titaničitého. Druhý krok spočíval v přidání chloridu strontnatého a kyseliny citronové. Smícháním všech složek vznikl gel tvořený směsí citrátu strontnatého a citrátu titaničitého. Získaný gel byl zahřátím zbaven vlhkosti a tím došlo k přeměně na sklo. Při teplotě 500 °C došlo k rozkladu přítomné kyseliny citronové, přičemž odstranění jejích posledních zbytků proběhlo oxidací na CO_2 způsobené zahřátím skla na 600 °C. Dalším způsobem je použití dusičnanů kovů jako výchozích surovin pro sol-gel přípravu směsných oxidů kovů. Příkladem takového postupu je příprava směsného oxidu chromu a železa. Jako látka podporující gelovatění zde posloužil propylenoxid. [3][7]

1.1.1.4 Netradiční metody přípravy

Mimo již zmíněné metody přípravy existují také méně běžné způsoby, jak připravit směsný oxid kovů, a to bez využití míchání suchých oxidů, využití sol-gel metody nebo srážení. Tyto

neobvyklé metody přípravy nachází uplatnění například v keramickém průmyslu. Mezi netradiční, avšak používané metody, se řadí například tyto: [3]

1.1.1.4.1 Hydrotermální metoda

Hydrotermální metoda představuje možnost přípravy těchto látek při relativně nízkých nákladech. Výhoda tohoto postupu spočívá v tom, že jsou požadované oxidy připravovány napřímo, přičemž odpadá například proces kalcinace. Na první pohled je tato metoda podobná ostatním roztokovým metodám přípravy, jako bylo například srážení nebo sol-gel metoda. Podstatný rozdíl je zde však v reakčních podmínkách. V případě hydrotermální přípravy se teplota roztoku pohybuje v rozmezí od teploty varu vody do její kritické teploty, což je nejvyšší teplota, při které lze pomocí tlaku udržet vodu v kapalném stavu. Kritická teplota vody je 374 °C. Použitý tlak v hydrotermální metodě dosahuje hodnot až 15 MPa. Jako další výhoda je možnost použití levných výchozích surovin, jelikož jako výchozí suroviny lze použít různé oxidy, hydroxidy, chloridy nebo dusičnany. Příkladem využití může být například hydrotermální příprava směsného oxidu zirkonu a ceru. Příprava probíhala při tlaku 10 MPa a teplotách v rozmezí 200 °C až 300 °C. Se zvyšující se reakční teplotou byl pozorován částečný nárůst velikosti vznikajících krystalitů. [3][8]

1.1.1.4.2 Metody založené na sušení pomocí rozprašování nebo vymrazování

Sušení rozprašováním využívá metodu spočívající v rozprášení malých kapiček roztoku požadovaných kationtů, které se velmi rychle odpaří. Naopak metoda vymrazování využívá pomalé odpařování rozpouštědla. Výhodou těchto metod je velká kontrola nad složením výsledné látky a zároveň velmi dobrá kontrola čistoty produktu. Pomocí rozprašování je možné připravit například hlinitan vápenatý nebo oxid hlinitý dopovaný hořčíkem. Naopak vymrazovací metoda, kdy se kapičky roztoku rozstříkují do prostředí kapalného dusíku, slouží například k přípravě SrTiO₃. Rozprašováním a zmrazením citrátů lanthanu a kobaltu se podařilo připravit směsný kovový oxid perovskitového typu LaCoO₃. Díky tomuto postupu bylo možné následně snížit teplotu kalcinace na 500 °C. Zároveň následná analýza prokázala lepší vlastnosti vzorku připraveného vymrazovací metodou, než metodou odpařování. [3][9]

1.1.1.4.3 Nové metody přípravy

V některých konkrétních případech pro určité aplikace směsných oxidů kovů lze použít velmi specifické metody přípravy, jako například reakce v plynné fázi. Jedním z takových případů je příprava směsi oxidu hlinitého a oxidu titaničitého pomocí vysokofrekvenčního plazmatu za použití titanu a chlorid-aluminiumbromidu jako výchozích surovin. Mimo použití

vysokofrekvenční plazmy lze úspěšně využít například odpařování surovin pomocí elektrického oblouku nebo odpařování pomocí ostřelování svazkem elektronů. Jako výchozí suroviny pro přípravu vzorku směsného oxidu kovů byly použity dusičnany nebo acetylalkoholáty příslušných kovů. Látky byly vystaveny působení mikrovlnného plazmatu, které způsobilo odpaření látek a jejich následnou reakci v plynné fázi. Podařilo se připravit směsný oxid molybdenu a titanu za použití podvodního plazmatu. Kovové tyčinky čistého Ti a Mo byly ponořeny do destilované H₂O ve vzdálenosti 3 mm a pomocí stejnosměrného proudu došlo k vytvoření podvodního plazmatu mezi elektrodami. Byl prokázán vliv způsobu zapojení obvodu. Oxid kovu, který byl v obvodu zapojen jako anoda tvoří následně většinu ve vzniklém směsném oxidu obou kovů. [3][10]

1.1.2 Využití směsných oxidů kovů

1.1.2.1 Katalyzátory oxidace a parciální oxidace

Směsné oxidy kovů nachází významné využití jako katalyzátory oxidačních reakcí. Využití směsných kovových oxidů lze nalézt například při snižování emisí škodlivin do okolí. Tyto emise mohou být způsobeny například nedokonalým spalováním v naftových motorech nebo při spalování pevných uhlovodíků. Výhodou je zde nižší cena než v případě použití katalyzátorů na bázi čistých kovů. Významnější využití MMO se však nachází při parciálních oxidacích. Jako vhodný případ lze uvést parciální oxidaci methanu, kdy lze použitím vhodného směsného oxidu kovů zvýšit požadovanou selektivitu procesu, který má zároveň pozitivní vliv na finanční náročnost procesu. Kvůli vysoké teplotě při těchto procesech je důležitým požadavkem na katalyzátor jeho dobrá tepelná a chemická stabilita a mechanická odolnost, aby nedocházelo ke slinování povrchu. Dalším příkladem využití parciální oxidace může být parciální oxidace propanu na isopropanol resp. až na aceton. [11]

1.1.2.2 Čištění průmyslových odpadních vod

Nebezpečí pro životní prostředí představují mimo jiné průmyslové odpadní vody. Tyto odpadní vody často obsahují vysoké koncentrace organických polutantů a někdy také těžkých kovů. Organické látky se sice v čističce odpadních vod odstraňují běžně biologicky pomocí aerobního a anaerobního čištění, avšak problém nastává při jejich příliš vysoké koncentraci a při přítomnosti těžkých kovů, které jsou ve většině případů pro bakterie toxické a biologicky neobdouratelné. Z tohoto důvodu je nutné pomocí speciálních čistících metod snížit znečištění na úroveň, aby bylo možné následně tyto vody dočistit pomocí klasických čistíren odpadních vod. Odstranit těžké kovy z odpadní vody je možné pomocí alkalického srážení. Bohužel tento postup často není dostatečný pro snížení koncentrace těžkých kovů na požadovaný limit. A je

tedy nutné najít jinou metodu čištění průmyslových odpadních vod. Jednou ze zkoumaných metod je elektrochemická degradace za využití směsných oxidů kovů. Pro studium účinků elektrochemické degradace byly použity čtyři Ti elektrody pokryté směsnými oxidy kovů. K simulování odpadních vod byla použita směs methylované, NaCl a Na₂SO₄. Měřením bylo zjištěno, že vliv katody na účinnost procesu je minimální. V případě hledání nejvhodnější anody bylo zjištěno, že nejlepšími výsledky dosáhla elektroda pokrytá směsí IrO₂ + RuO₂. Na základě těchto výsledků bylo rozhodnuto, že na vzorek skutečné odpadní vody bude použita kombinace nerezové ocelové katody společně s Ti anodou pokrytou směsí IrO₂ + RuO₂. Analýza odpadní vody zjistila obsah vysokého množství Fe, Mg a Mn, dále Pb, As a Al. Na konci experimentu bylo možné konstatovat, že došlo k podstatnému snížení obsahu těžkých kovů ve vzorku odpadní vody. Tento jev je přisuzován vzniku radikálů ·OH na anodě a vzniku aniontů OH⁻ na katodě. Tyto částice následně reagovaly s velkým množstvím Fe za vzniku Fe(OH)₃, který je znám pro své silné koagulační účinky. Odstranění organického znečištění se však ukázalo více problematické. Předpokládá se, že hlavním procesem odstranění organických látek byla anodická oxidace, která je u větších organických molekul náročnější. I přes méně příznivé výsledky v odstraňování organického znečištění se elektrochemické odstraňování znečištění za pomoci elektrody pokryté vrstvou směsných oxidů kovů jeví jako vhodné pro odstranění podstatné části rozpuštěných těžkých kovů a částečně i organického znečištění. [12]

1.1.2.3 Katalýza kondenzační reakce při výrobě biopaliva

Významnou chemickou syntézu v oblasti petrochemie představuje kondenzační reakce bioetanolu na biobutanol za využití vhodného heterogenního katalyzátoru. Tato reakce je také známá pod označením Guebertova reakce. Skládá se ze tří samostatných částí. Konkrétně se jedná o dehydrogenaci, aldol-kondenzaci a jako poslední hydrogenaci. Jedním z mnoha zkoumaných katalyzátorů jsou smíšené oxidy kovů, primárně oxidy s obsahem Mg a Al, přičemž se následně používá dopování přechodnými kovy. Všechny testované katalyzátory byly připraveny metodou spolusrážení. V případě přidání Cr a Mn k základní směsi oxidů Mg + Al nepřineslo žádný požadovaný efekt a výtěžek reakce byl stále nízký, maximálně 19 % při teplotě 350 °C. Naopak přidání Co a Ni mělo za následek podstatné zvýšení efektivity reakce, až 73 % při teplotě 350 °C. Tento efekt lze vysvětlit významnou katalýzou dehydrogenační a hydrogenační reakce, jelikož Co i Ni se široce využívají jako katalyzátory hydrogenačních reakcí. Tlak na snižování emisí CO₂ vede k výzkumu alternativních biopaliv, které by bylo možné přidávat k současným fosilním palivům za účelem snížení emisí CO₂ produkovaných v dopravě. V současné době jako biosložky v palivech slouží bioetanol, biobutanol a bionafta.

Bioetanol lze vyrobit z přírodních rostlinných surovin obsahujících cukr. Mezi tyto rostliny patří například kukuřice, cukrová třtina nebo cukrová řepa. Takto připravený bioethanol se následně používá samostatně jako palivo, případně se přidává jako biosložka do benzínu. Bohužel bioethanol má dvě problematické vlastnosti. Má menší výhřevnost než klasický benzín a váže na sebe vodu, která může následně způsobovat korozi palivového systému a další problémy. Jako vhodná alternativa se jeví použití již zmíněného biobutanolu, který je ekologicky i technologicky výhodnější než použití samotného bioetanolu. [13]

1.1.2.4 Jaderné palivo MOX

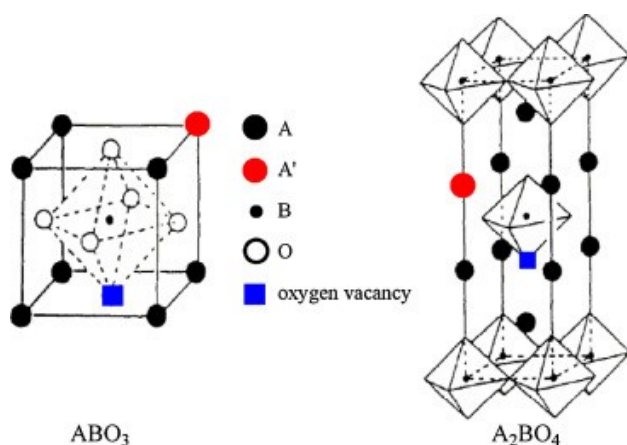
S rozvojem jaderné energetiky v 50. letech 20. století započal vývoj jaderného paliva, které by místo běžného UO_2 obsahovalo také oxidy plutonia. Toto smíšené palivo obsahující oxid uranu a plutonia se obecně označuje jako MOX. Výhoda aplikace spočívá v možnosti použít štěpné izotopy plutonia, konkrétně izotop ^{239}Pu z vyřazených jaderných zbraní k mírovým účelům a výrobě značného množství elektrické energie. Dalším zdrojem plutonia pro výrobu MOX je recyklace vyhořelého jaderného paliva z jaderných reaktorů, které již není vhodné pro další použití v aktivní zóně, avšak díky recyklaci lze z vyhořelého paliva získat zmíněné plutonium. MOX palivo používá ve svých jaderných elektrárnách mnoho zemí, avšak z bezpečnostních důvodů platí omezení MOX paliva v aktivní zóně na maximálně 30 %. Důvodem je, že jaderné palivo s obsahem MOX do 30 % lze bezpečně používat ve stávajících jaderných reaktorech typu VVER-1000. Reaktory VVER-1000 jsou aktivní například i v jaderné elektrárně Temelín. [14]

1.2 Perovskity

Perovskity jsou velmi oblíbené materiály v mnoha oblastech moderní techniky. Své uplatnění nachází především díky tomu, že jsou levné, vykazují velmi dobrou redoxní aktivitu a dobrou stabilitu. Díky těmto vlastnostem nachází uplatnění například v oblasti katalyzátorů, adsorpčních látek, elektronice nebo optice, jako anorganické pigmenty. Dále v chemickém průmyslu při výrobě membrán propustných pro O_2 , chemických detektorů nebo adsorpčních látek při čištění odpadních vod apod. [15]

Perovskity mají obecný vzorec ABO_3 nebo A_2BO_4 . Pod písmenem A se skrývají kovy vzácných zemin, případně kovy alkalických zemin. Písmeno B ukrývá nejčastěji přechodné kovy. Dalšího případného zvýšení oxidační aktivity lze u perovskitů dosáhnout pomocí částečného nahrazení původního kovu jiným kovem. Jak vypadá struktura takového perovskitu je vidět na obrázku č.1. Je patrné, že kov A je rozměrnější než kov B, který se nachází uvnitř struktury oktaedru

tvořeným atomy kyslíku a atomy kovu A. Červený bod označuje místo, kde může docházet k substituci původního kovu A za jiný odpovídající atom. Modře je zobrazené případné volné místo atomu kyslíku.



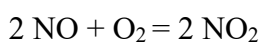
Obrázek 1 Vnitřní struktura perovskitové sloučeniny ABO_3 , resp. A_2BO_4 [16]

Bylo zjištěno, že atomy A, které mívají neměnný oxidační stav, nemají přímý katalytický vliv na probíhající reakce. Avšak jejich částečná substituce má vliv na ostatní atomy struktury, konkrétně na atom B, u kterého může dojít ke snazší změně oxidačního stavu a tím ke změně katalytické aktivity, zejména pokud má substituující atom jiný náboj než atom původní. Dále může dojít také k ovlivnění stechiometrie kyslíku ve struktuře. Pokud však atom A nemá oxidační stav neměnný, potom i on má vliv na katalytické účinky perovskitu. Částečná substituce atomu B ve struktuře perovskitu je odlišná. Jelikož atom B bývá přechodný kov, nemá pevně daný oxidační stav a ten se mění. Zajímavou možností je částečná substituce atomu B za ušlechtilý kov, jako je například Pd. O ušlechtilých kovech je obecně známé, že mají dobré katalytické vlastnosti, avšak nemají dobrou tepelnou stabilitu a při vyšších teplotách mají tendenci k poškození svého povrchu a ztrátě katalytických vlastností. Pokud se ale podaří zabudovat atomy ušlechtilého kovu do perovskitové struktury, pak díky této stabilitě by mohl ušlechtilý kov bez poškození vydržet až teploty 900 °C. Velmi zajímavé bylo zjištění, že Pd bylo schopné během katalytického procesu opustit perovskitovou strukturu a následně se do ní opět vrátit. Je tak možné zkombinovat vysokou katalytickou aktivitu ušlechtilého kovu a vysokou tepelnou odolnost perovskitu. [16]

1.2.1 Vybrané možnosti využití perovskitů

1.2.1.1 Katalytická redukce NO_x

Významné využití perovskitů, konkrétně perovskitů obsahujících Ni, případně Co je katalytická redukce NO_x. Emise oxidů dusíku jsou významným vedlejším produktem při prakticky všech spalovacích procesech, včetně spalování v automobilových motorech. Poslední dobou je populární stavět automobilové motory pracující s chudou palivovou směsí a velkým přebytkem O₂. Tímto způsobem je sice dosaženo snížení emisí CO, avšak vedou ke vzniku emisí NO_x. Jelikož emise NO_x mají vliv na kyselý dešť, poškození ozonové vrstvy nebo vznik smogu, je před vědci výzva tyto emise eliminovat. Mezi nejslibnější současné technologie patří lapání NO_x a selektivní katalytická redukce za použití NH₃. Tato metoda se využívá u moderních vznětových motorů za použití sloučeniny známe jako AdBlue, která je tvořena ze 32,5 % synteticky vyrobenou močovinou a 67,5 % deionizovanou vodou. Směs je vstříkována před katalyzátor, kde dochází vlivem vysoké teploty výfukových spalin k rozkladu močoviny na oxid uhličitý a amoniak, který následně zajišťuje redukci NO_x. [17]



Vzniklá směs NO + NO₂ je následně redukována pomocí NH₃ na molekulární N₂.

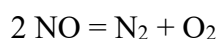


Nejlepších výsledků selektivní katalytické redukce je dosaženo při molárním poměru NO:NO₂ 1:1. Během procesu lapání u směsí chudých na palivo a bohatých na O₂ dochází nejprve k oxidaci NO na NO₂. V případě směsi bohaté na palivo a chudé na O₂ dochází k redukci NO_x na N₂, který je následně vypuštěn do atmosféry. Pro lepší efektivitu následné redukce se v praxi provádí v prvním kroku oxidace na NO₂. Z tohoto důvodu je žádoucí vyvinout praktické katalyzátory schopné oxidovat NO. Momentálně se k oxidaci NO používají katalyzátory na bázi Pt a Rh, přičemž Pt katalyzuje oxidační reakce a Rh katalyzuje redukční reakce. Bohužel použití Pt je problematické z důvodu vysoké ceny a ne moc vysoké stability za vysoké teploty v silně oxidačním prostředí. Další zkoumanou možností bylo nanesení vrstvy oxidů platiny PtO_x na základní nosič Al₂O₃. Avšak tato kombinace vedla ke snížení aktivity oxidace NO na NO₂. Z tohoto důvodu je snaha nahradit drahé a málo stabilní katalyzátory na bázi Pt za jiné, které budou mnohem levnější, stabilnější a efektivnější. Touto náhradou by se mohly stát právě perovskity, jelikož jejich příprava je levná a snadná, ale zároveň mají dobrou tepelnou stabilitu.

Měřením katalytické aktivity perovskitových sloučenin se ukázalo, že metoda srážení je vhodná pro jejich přípravu. Dále byl prokázán značný vliv přítomného Co na celkové katalytické vlastnosti, jelikož přítomností Co bylo dosaženo lepší adsorpce NO i O₂ na povrch katalyzátoru, zatímco přítomný Ni ovlivňoval adsorpční sílu přítomného O₂. Celkově nejlepších výsledků dosáhl perovskit LaNi_{0,7}Co_{0,3}O₃ díky vhodné kombinaci adsorbovaného množství NO + O₂ a zároveň příznivé adsorpční síle O₂. Zároveň je výhodný i ekonomicky, jelikož je díky základu na bázi Ni a pouhému dopování pomocí Co levnější, než původní LaCoO₃. [18]

1.2.1.2 Rozklad NO

Mimo již zmíněnou katalytickou redukci NO_x je další zkoumanou metodou přímý rozklad NO na N₂ a O₂ dle rovnice:



Výhodou oproti redukční katalytické metodě je především absence nutnosti přidávat jakékoliv redukční činidlo. To vede k nižším nákladům, jelikož odpadá potřeba financovat jeho výrobu a také celý systém může být díky tomu mnohem jednodušší a levnější i po technické stránce. Odpadá například problém možného nežádoucího úniku redukčního činidla do okolí. Stejně, jako v případě katalytické redukce je však nutné při tomto procesu použít katalyzátor. Z hlediska termodynamiky je sice rozklad NO na N₂ + O₂ výhodný, avšak je problematický z hlediska kinetiky, jelikož reakce běží velmi pomalu. Proto je nutné tuto reakci katalyzovat vhodným katalyzátorem. Ke kandidátům na možné katalyzátory patří také perovskitové sloučeniny, a to díky nízkým pořizovacím nákladům, vysoké tepelné stabilitě a možnosti úpravy požadovaných vlastností pomocí dopování cizími prvky. Jelikož bylo zjištěno, že kperovskity vykazují dobré katalytické vlastnosti pro rozklad NO a zároveň jsou levné na výrobu, mají velký potenciál pro budoucí průmyslové využití a předmětem dalšího výzkumu by měla být snaha o nalezení nejlepšího složení perovskitů pro konkrétní operace. [16]

1.2.1.3 Fotokatalýza

Katalytické využití perovskitů je možné také v oblasti fotokatalýzy. Fotokatalýzu lze pak využít mimo jiné k čištění odpadní vody od organického znečištění, jako jsou například ve vodě rozpustné barvy. V této oblasti byly zkoumány účinky perovskitu LaNiO₃ dopovaného pomocí Co a Gd a oxidem grafenu. Oxid grafenu byl připraven pomocí reakce koncentrované H₂SO₄ s grafitovým práškem a NaNO₃. Takto připravená směs byla ochlazena na 10 °C a následně byl postupně přidáván KMnO₄. V tomto stavu byla směs ponechána po dobu 72 h za stálého

míchání. Následoval přídavek 35 % H_2O_2 a promytí odfiltrované sraženiny směsí H_2O_2 + H_2SO_4 a destilovanou H_2O . Na závěr byla sraženina přesypána do destilované H_2O , vzniklá suspenze homogenizována pomocí ultrazvuku a následně redukována přídavkem NH_3 a N_2H_4 . Na závěr byl smíchán oxid grafenu s již připraveným perovskitem $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, působením ultrazvuku byla suspenze homogenizována a následně filtrována a vysušena při teplotě $100\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 h. Bylo zjištěno, že perovskit $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dopovaný pomocí oxidu grafenu měl vyšší měrný povrch ($134\text{ m}^2/\text{g}$) oproti stejnému perovskitu bez přítomnosti oxidu grafenu ($77\text{--}89\text{ m}^2/\text{g}$). Dále byla zjištěna vynikající fotokatalytická aktivita vzorku obsahující oxid grafenu při rozkladu methylenové modři, která zde sloužila jako testovací látka. K tomuto rozkladu postačovalo přírodní sluneční světlo. Tento perovskit se tedy jeví jako velmi nadějný fotokatalyzátor k odstraňování toxických organických barviv z průmyslových odpadních vod. [19]

1.2.1.4 Katalytické spalování methanu

Poslední dobou získává na významu katalytické spalování. Důvodem je tlak na snižování emisí vznikajících při spalování fosilních paliv. V případě spalování methanu se tradičně jako katalyzátory využívají ušlechtilé kovy jako Pt, Pd, Rh případně Ir nanesené na základní látku, například na Al_2O_3 . Důvod, proč se využívají tyto ušlechtilé kovy je jednoduchý. Jsou schopné velmi dobře aktivovat jak vazby C-H, tak i vazby O-O, což je při spalování methanu žádoucí. Mezi další výhodu patří i teplotní rozsah, kdy tyto ušlechtilé kovy prokazují katalytickou účinnost i při teplotách pod $350\text{ }^\circ\text{C}$. Tyto katalyzátory mají však také řadu nevýhod. Mezi první patří relativně vysoká těkavost oxidů. Dále pak při teplotách nad $500\text{ }^\circ\text{C}$ mají tendenci slinovat. A v neposlední řadě samozřejmě vysoká pořizovací cena. Z těchto důvodů je zde snaha v pozici katalyzátoru nahradit ušlechtilé kovy za perovskity. Testovány byly perovskity $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, přičemž hodnota x nabývala hodnot 0, 0,2 a 0,4. Dále $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{BO}_3$, kdy se pod písmenem B skrývaly kovy Fe nebo Ni. A jako poslední $\text{La}_{0,9}\text{A}'\text{CoO}_3$, kde symbol A' skrýval Eu a Ce. Všechny vzorky byly připraveny citrátovou metodou. [20]

1.2.1.5 Katalyticky aktivní základní nosiče

Mimo již několikrát zmíněné využití ve formě katalyzátorů nachází perovskity využití také jako základní nosiče pro jiné látky. Oproti jiným běžně používaným základním nosičům jako je například SiO_2 nebo Al_2O_3 mají však perovskity výhodu, jelikož i pokud jsou primárně použity pouze jako základní nosiče pro jiné katalyzátory, tak stále mohou sekundárně vykazovat katalytickou aktivitu. Prvním příkladem takového využití je případ, kdy na určitý perovskit nanese Pt jako aktivní látku. Pokud nanese Pt na perovskit, může být látka stabilizována,

avšak atom B z perovskitové struktury stále slouží jako další aktivní místo pro reakce a tím celou katalýzu podporuje. Podobné chování můžeme vidět také při použití Ag jako aktivní látky. Nanesením Ag na základní nosič perovskitového typu bylo pozorováno zvýšení katalytické aktivity při odstraňování NO. Patrně došlo k tomu, že část Ag posloužila k substituci atomu A perovskitové struktury a tím nastala změna vlastností nosného perovskitu, která se projevila jeho zvýšenou katalytickou aktivitou. [16]

1.2.2 Metody přípravy LaNiO₃

1.2.2.1 Příprava čistého a substituovaného LaNiO₃

Metod, jak připravit perovskity, je mnoho. Patří mezi ně například metoda sol-gel, spalovací metoda, Pechiniho metoda nebo chelatační prekurzorová metoda. Níže jsou uvedeny vybrané postupy založené na srážení, které souvisí s experimentální částí této práce. [15]

1.2.2.1.1 Srážecí metody

Příprava jednofázového perovskitu LaNiO₃ byla provedena pomocí spolusrážení z roztoku rozpustných solí za použití různých organických srážedel. Po výpalu získané sraženiny při teplotě 800 °C byl získán perovskit stabilní až do teploty 1000 °C. Při vystavení vyšším teplotám byl pozorován vznik LaNi₂O₄ a dalších blíže nespecifických směsí kovových oxidů. Kromě metody srážení byl proveden pokus také s metodami sol-gel a metodou odpařování. Tyto dvě metody se však neukázaly jako příliš vhodné, jelikož docházelo ke vzniku špatně homogenních vrstev oxidů. Další úsilí bylo zaměřeno na zkoumání vlivu teploty a metody přípravy na strukturu LaNiO₃. Experimentálně byly prověřeny všechny zmíněné metody, tj. metoda sol-gel, spolusrážení a technika odpařování. V případě metody odpařování byly v deionizované H₂O rozpuštěny dusičnany obou kovů v odpovídajícím stechiometrickém poměru. Takto připravený roztok byl ponechán při teplotě 70 °C, dokud nedošlo k odpaření kapaliny. Poté následovalo rozemletí vzniklých krystalů a kalcinace při teplotách 700-1100 °C po dobu 4 až 16 h. Metoda spolusrážení spočívala v přípravě roztoku dusičnanů kovů, které byly následně sráženy pomocí hydroxidu tetramethylamonného přidaného v nadbytku. Získaná sraženina byla důkladně promyta deionizovanou H₂O, podtlakově odfiltrována a následně sušena při teplotě 70 °C. Suché krystaly byly poté rozemlety a opět kalcinovány při teplotě 700 - 1100 °C po dobu 4 až 16 h. Sol-gel metoda s využitím základních látek La(NO₃)₃·6 H₂O a Ni(NO₃)₂·6 H₂O probíhala ze začátku stejně jako obě předchozí metody, avšak po vzniku sraženiny došlo k přidání koncentrované HNO₃ do směsi za účelem peptizace. Takto připravený vzorek byl při 70 °C vysušen, následně proběhl velmi pomalý tepelný rozklad při teplotách 250 - 300 °C po dobu až 150 h. Závěrem byl vzorek stejně jako v předešlých případech rozemlet

a následně kalcinován při teplotě 700 - 1100 °C po dobu 4 až 16 h. Všechny připravené vzorky byly charakterizovány pomocí práškové rentgenové difrakce, elektronového mikroskopu a metodou diferenciální skenování kalorimetrie. Z výsledků měření vychází spolusrážení jako nejlepší nízkoteplotní metoda přípravy LaNiO_3 . Tato metoda poskytuje až 99 % výtěžek při teplotách 800 - 1000 °C. Zároveň dochází ke tvorbě velmi homogenních vzorků. Naopak při metodě odpaření vzniká velmi porézní vrstva LaNiO_3 s nízkou hustotou a při použití sol-gel metody je povrch perovskitu potažen lanthanitou vrstvou obecného vzorce LaX . [18]

Jako výchozí suroviny pro srážení byly použity také dusičnany všech kovů, konkrétně $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Látky byly převedeny do roztoku v požadovaném látkovém poměru pro přípravu konkrétního perovskitu, například 1 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: 0,9 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: 0,1 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ pro vznik výsledného $\text{LaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$. Za stálého míchání proběhlo postupné srážení pomocí 2 M roztoku NaOH + Na_2CO_3 , přičemž srážení bylo ukončeno při dosažení hodnoty pH 10. Vzniklá suspenze byla po dobu 4 hodin ponechána v laboratoři, následně došlo k přefiltrování a důkladnému promytí. Takto připravená sraženina byla přes noc sušena při teplotě 120 °C a následně proběhla kalcinace při teplotě 750 °C po dobu 5 hodin. [18]

Při parní reformaci zemního plynu nachází využití již zmíněný perovskit LaNiO_3 ve své čisté formě, případně dopovaný pomocí Fe nebo Co o obecných vzorcích $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, resp. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Hodnota x v těchto případech nabývala hodnot 0,4 a 0,7. Všechny vzorky byly připraveny srážecí metodou, avšak pomocí dvou odlišných způsobů. Při prvním postupu byl připraven roztok dusičnanů požadovaných kovů v požadovaném poměru, ke kterému byl následně pomalu přidáván přebytek roztoku Na_2CO_3 . Vzniklá sraženina byla odfiltrována, promyta pomocí 2 l destilované H_2O a následně vložena do sušárny při teplotě 60 °C po dobu 20 h. Poté byla látka na 3 h vložena do pece nastavené na 550 °C. Na závěr došlo ke kalcinaci vzorku při teplotě 800 °C po dobu 5 h, případně 900 °C v délce 5, 10 nebo 15 h. Ve druhém případě byl postup naprosto stejný, avšak k přidání nadbytku roztoku Na_2CO_3 došlo rychle. [21]

K získání LaNiO_3 byla použita také kombinace srážení a reakce roztavených solí. Jako výchozí suroviny byly použity látky LaCl_3 , NiCl_2 a KOH . Při reakční teplotách 800 - 900 °C byly získány jemné částice LaNiO_3 ve směsi s La_2NiO_4 o velikosti přibližně 0,1 μm . Důvodem vzniku La_2NiO_4 je nestabilita LaNiO_3 při vysoké teplotě. Srážení pomocí KOH je oproti použití NaOH nebo LiOH výhodné z důvodu lepší slinovatelnosti vzniklého LaNiO_3 . [22]

Perovskit LaNiO_3 byl připraven za účelem vytvoření superkondenzátoru. S nárůstem problémů v oblasti životního prostředí a omezeným zdrojům fosilních paliv se objevuje potřeba skladování energie. V této oblasti se jeví nejlepší elektrochemické superkondenzátory díky dlouhé životnosti, rychlému nabíjení i vybíjení a nízkým nákladům na údržbu. Perovskity mají výhodné složení z pohledu elektronové struktury, tepelné stability a také jejich redoxních vlastností. Perovskit LaNiO_3 pro tento experiment byl připraven metodou srážení s následnou kalcinací. Zjistilo se, že teplota kalcinace má přímý vliv jak na strukturu, tak také na elektrochemický výkon. Kalcinační teplota nižší než $600\text{ }^\circ\text{C}$ se ukázala jako neúčinná. Stejně tak při teplotách $800 - 900\text{ }^\circ\text{C}$ nebyly výsledky tak dobré, jako v případě vzorku kalcinovaného při $700\text{ }^\circ\text{C}$. Jako výchozí suroviny pro přípravu nanokrystalů LaNiO_3 byly použity $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ze kterých byl připraven roztok o koncentraci 1 M . Následné srážení bylo provedeno směsí $1\text{ M K}_2\text{CO}_3 + 1\text{ M NaOH}$. Vznikající suspenze byla 3 h intenzivně míchána, dále odstředěna a promyta destilovanou H_2O a ethanolem. Sušení probíhalo při teplotě $120\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 6 h následované kalcinací při teplotách $600 - 900\text{ }^\circ\text{C}$. Měřením vzorků pomocí rentgenové strukturní analýzy bylo zjištěno, že vzorky vykazují krystalický charakter a dále elektrochemické studie prokázaly vysokou kapacitní hodnotu vzorku. Z toho důvodu je možné použít LaNiO_3 pro přípravu elektrod v superkondenzátorech za účelem uložení elektrické energie. [23]

Perovskit $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ byl připraven metodou srážení. Hodnoty x a y v tomto případě nabývaly hodnot $0,5$. Jako výchozí suroviny byly použity $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Suroviny byly ve stechiometrickém poměru převedeny do roztoku, kde byly následně při teplotě $40\text{ }^\circ\text{C}$ míchány po dobu 30 minut . Srážení vzorku bylo provedeno přidávkem 32% roztoku NH_3 , přičemž po překročení $\text{pH } 11$ začalo docházet ke tvorbě sraženiny. Získaná sraženina byla filtrována, promyta destilovanou H_2O a následně přes noc sušena při teplotě $110\text{ }^\circ\text{C}$. Vysušený vzorek byl rozemlet a po dobu 4 h žihán při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$. [19]

1.2.2.1.2 Sol-gel metoda

Modifikovaný Pechiniho proces přípravy využíval polymerní citráty jako výchozí suroviny pro přípravu tenkých vrstev LaNiO_3 . Tvorba krystalů byla dokončena až při teplotě $790\text{ }^\circ\text{C}$. Požadované tenké vrstvy byly připraveny pomocí metody odstředivého nanášení a zároveň docházelo k postupnému zvyšování teploty rychlostí $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ v rozsahu teplot $600 - 800\text{ }^\circ\text{C}$.

V rámci snahy o dosažení požadované kvality tenké vrstvy byla optimalizována reakční teplota a výchozí koncentrace surovin. [24]

Vylepšenou Hummerovou metodou se podařilo připravit vrstevnatý LaNiO_3 na bázi grafenu pomocí sol-gel srážení a technikou odstředování na skleněném substrátu. Následnou analýzou byl zjištěn rovnoměrný růst nanokrystalů LaNiO_3 o velikosti okolo 20 nm na grafenovém listu. Při zkoumání fotokatalytické aktivity připravených krystalů bylo zjištěno, že při 4 % obsahu grafenu vykazuje LaNiO_3 dvakrát vyšší fotokatalytickou aktivitu než čistý LaNiO_3 . [25]

Pomocí tepelného rozkladu vodných roztoků amorfních citrátů se gelovou metodou podařilo připravit nanokrystal LaNiO_3 . Získané produkty srážení byly dále žihány při teplotách 550 a 750 °C. Pomocí elektronové mikroskopie byla potvrzena tvorba perovskitových nanokrystalů. Byl pozorován vliv kalcinační teploty na velikost nanokrystalů. Za použití kalcinačních teplot 650, 700 a 750 °C měly krystal LaNiO_3 homogenní velikost 30, 42 a 65 nm. [26]

1.2.2.1.3 Příprava pomocí rozkladných reakcí směsných meziproduktů

Méně tradiční metodou přípravy LaNiO_3 je tepelný rozklad směsných uhličitanů nebo šřavelanů příslušných kovů. Při rozkladných reakcích docházelo ke tvorbě husté suspenze připomínající pastu. Při použití uhličitanů jako výchozích surovin dochází přímo ke tvorbě požadovaného LaNiO_3 . V případě šřavelanů dochází v důsledku vedlejších reakcí ke vzniku směsi LaNiO_3 a La_2O_3 . Takto připravený LaNiO_3 vykazuje při teplotách 650 - 930 °C velmi dobré katalytické vlastnosti při rozkladu N_2O , díky vhodnému složení, morfologii a specifickému povrchu získaných touto metodou přípravou. [27]

Na základní nosiče Si a Pt/Ti/SiO₂/Si byly připraveny tenké vrstvy LaNiO_3 metodou metalorganického rozkladu v kombinaci s rychlým tepelným žiháním. Získaný produkt byl následně analyzován pomocí rentgenové difrakční analýzy, mikroskopie atomárních sil a elektronového mikroskopu. Závěrem analýzy bylo, že povrch tenké vrstvy LaNiO_3 je jednotný bez přítomnosti trhlin a vykazuje dobrý kovový charakter. [28]

Tepelným rozkladem vodných roztoků je možné připravit tenké vodivé vrstvy LaNiO_3 . Vlastnosti těchto vodivých vrstev lze ovlivnit pomocí reakčních podmínek. Při žihání za použití pomalého zvyšování teploty a bez přítomnosti glycinu bylo dosaženo jednotného a hustého povrchu. Měrný elektrický odpor takto připravené vrstvy při použití teploty žihání 650 - 700 °C byl 0,81 mΩ.cm. Naopak při rychlém zvýšení teploty a v přítomnosti glycinu měl výsledný povrch znatelně horší vlastnosti. [29]

1.2.2.1.4 Příprava pomocí chelatačních činidel

Jednostupňová metoda přípravy LaNiO_3 byla provedena pomocí chitosanu. Základní látky $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ byly rozpuštěny v roztoku chitosanu, který zde plnil funkci chelatačního činidla. Získaný vzorek byl vložen do sušárny, kde proběhl rozklad reakčních látek. Po sušení následovala kalcinace a byly provedeny katalytické testy při teplotách 600, 700 a 800 °C. Bylo zjištěno, že takto připravený perovskit LaNiO_3 poskytuje velmi dobrou konverzi směsi $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ na výsledné produkty $\text{CO} + \text{H}_2$. Tato metoda je tedy vhodná na rychlou a jednoduchou přípravu LaNiO_3 za účelem suchého reformování CH_4 . [30]

Podařilo se připravit LaNiO_3 vykazující fotocitlivost v ultrafialové části vlnového spektra. Výchozími surovinami byly octan lanthanitý a octan nikelnatý. Dále byl do směsi jako chemický moderátor přidán acetylaceton a jako rozpouštědlo posloužila směs ethanolu a ethylenglykolmonomethyletheru. Došlo k chelatační reakci mezi acetylacetonem a ionty Ni^{3+} za vzniku Ni chelátů fotocitlivých na ultrafialové záření. Působením ultrafialového záření docházelo k rozkladu vzniklého chelátu a ten měl za následek snížení rozpustnosti LaNiO_3 v použitých rozpouštědlech. Pomocí tohoto postupu se podařilo připravit jemné struktury LaNiO_3 ve vrstvách. [31]

1.2.2.1.5 Přípravy za využití tepelných operací

Pomocí plazmového odpařování se podařilo připravit tenké vrstvy LaNiO_3 na základním Si nosiči. Příprava proběhla při běžném atmosférickém tlaku. Jako výchozí suroviny posloužily pevný $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a vodný roztok $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, který byl atomizován pomocí ultrazvuku a následně veden do vysokofrekvenčního indukčně vázaného plazmatu. Velikost vzniklých krystalů rostla s rostoucí koncentrací $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. [32] Při dalším pokusu byly jako výchozí suroviny použity roztoky $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, které byly opět odpařovány pomocí plazmatu. Bylo zjištěno, že získané tenké vrstvy LaNiO_3 mají perovskitovou strukturu a při teplotě 630 °C nebyly ve vrstvě detekovány žádné nečistoty. Na velikost částic měla přímý vliv reakční teplota a rychlost ukládání částic do vznikající vrstvy spojená s rychlostí atomizace surovin. Vzniklá vrstva LaNiO_3 připravená během 20 min při reakční teplotě 630 °C byla následně žíhána při teplotě 400 °C po dobu 2 hodin a došlo opět ke snížení měrného elektrického odporu měřeného za laboratorní teploty. [33]

Přípravou perovskitu LaNiO_3 dopovaného Sr pomocí reakce roztavených solí kovů při teplotě 800 °C byly získány jemné částice o velikosti 0,1 μm. Tento dopovaný perovskit vykazuje za vysoké teploty vyšší stabilitu než čistý LaNiO_3 . Přidáním NaOH dojde ke zlepšení

slinovatelnosti částic. Díky tomu dochází k poklesu elektrického odporu výsledného La_2NiO_4 oproti klasickému LaNiO_3 . [34]

Nanočástice LaNiO_3 o velikosti 10-23 nm byly připraveny pomocí spalování glycinu za použití pevného $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ jako výchozích surovin. Glycin zde sloužil jako palivo a dále jako gelační činidlo. Samotná příprava vzorku byla monitorována za pomoci termogravimetrické a diferenciální termické analýzy. Dále byl studován vliv reakční teploty na následnou velikost vznikajících nanokrystalů LaNiO_3 . [35]

Pomocí izostatického lisování za tepla bez přítomnosti tavidla se podařilo připravit silné vrstvy perovskitu LaNiO_3 . Takto připravená vrstva vykazovala dobré kovové vlastnosti. Jako výchozí suroviny pro přípravu byly použity práškové La_2O_3 a NiO ve stechiometrickém poměru. Prvním krokem přípravy byla kalcinace připravené směsi po dobu 5 hodin za teploty $900\text{ }^\circ\text{C}$. Následně došlo k namletí vzorku a slinování po dobu 20 hodin za teploty $1100\text{ }^\circ\text{C}$, případně $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Takto připravený vzorek byl složen z NiO a La_2NiO_4 . Tato směs byla finálně vystavena teplotě $1400\text{ }^\circ\text{C}$ v atmosféře plynného Ar s příměsí 20% O_2 a tlaku 101 MPa po dobu 2 hodin. Takto získaný LaNiO_3 vykazoval velmi nízký měrný elektrický odpor. [36]

Na Si destičky byly připraveny orientované tenké vrstvy LaNiO_3 pomocí metody nanášení pulzním laserem. Při této metodě byly pozorovány změny vlastností filmu při teplotě zpracování $400 - 750\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku kyslíku $50 - 200\text{ mTorr}$. Nejlepší kvalita byla dosažena během přípravy při teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku kyslíku 50 mTorr . Naopak při teplotě pod $550\text{ }^\circ\text{C}$ nedocházelo ke vzniku krystalů a vrstva měla amorfni složení. Nejvyšší kvalita vrstvy LaNiO_3 vykazovala extrémně hladký povrch bez přítomnosti trhlin. [37]

1.2.2.1.6 Ostatní metody přípravy

Perovskit LaNiO_3 byl úspěšně připraven pomocí mikrovln. Jako výchozí sloučeniny byly použity dusičnany obou kovů. Vzorek byl vystaven po dobu 10 minut působení mikrovln o frekvenci $2,45\text{ GHz}$. Takto připravené částice LaNiO_3 měly velikost pod $1\text{ }\mu\text{m}$ a působením mikrovln byly získané práškové částice slinovány na velmi vysokou hustotu. [38]

Tenké perovskitové filmy LaNiO_3 byly připraveny na základním Si nosiči pomocí prekurzoru ve formě amorfni heteronukleárního komplexu. Na výslednou krystalizaci měla značný vliv teplota žihání. Tloušťku vrstvy lze ovlivnit pomocí koncentrace prekurzoru. Lepších vlastností bylo dosaženo přidáním polyethylenglykolu. Zvýšením teploty žihání na $800\text{ }^\circ\text{C}$ mělo za následek významný pokles elektrického odporu tenké vrstvy. [39] Při použití konkrétního amorfni heteronukleárního komplexu $\text{LaNi}(\text{DTPA})_6\text{H}_2\text{O}$ došlo ke vzniku nanočástic

LaNiO₃ při kalcinační teplotě 700 °C. Změna velikosti krystalů byla pozorována se změnou kalcinační teploty v rozmezí 600 - 900 °C. Doba kalcinace naopak neměla větší vliv. Opět zde byl pozorován pokles elektrického odporu v závislosti na stoupající teplotě kalcinace. Tato metoda je tedy vhodná na přípravu tenké vrstvy LaNiO₃ s požadovaným elektrickým odporem. [40]

Příprava tenkých vrstev LaNiO₃ na různé nosné látky byla provedena za využití technologie rotačního povlaku. Základní suroviny přípravy byly naftenát nikelnatý a naftenát lantanitý. Při použití SrTiO₃ nebo LaAlO₃ jako základních substrátů byl pozorován vznik velmi hladkých vrstev LaNiO₃ bez přítomnosti trhlin. Naopak v případě použití safíru jako nosné látky byl pozorován vznik polykrystalické struktury LaNiO₃. Vyhodnocením grafů závislosti měrného odporu na teplotě bylo zjištěno, že připravené tenké vrstvy měly dobrý kovový charakter. [41]

1.2.3 Využití LaNiO₃

1.2.3.1 Katalytické využití

U perovskitu LaNiO₃ bylo zkoumáno katalytické využití převážně při výrobě syntézního plynu, avšak lze jej částečně využít také pro katalýzu oxidace NO. Bohužel při měření katalytických vlastností na oxidaci NO byly naměřeny poměrně nízké hodnoty v porovnání s LaCoO₃. Na druhou stranu Ni je výrazně levnější oproti Co, takže je výhodnější z ekonomického hlediska. Řešení vzniklého problému je příprava dopovaného LaNiO₃ s přídavkem Co, jehož obecný vzorec je LaNi_{1-x}Co_xO₃. Tento dopovaný perovskit byl připraven metodou srážení. [18]

Významné využití LaNiO₃ nachází poslední dobou při výzkumu suchého reformování zemního plynu. Tento proces je žádaný, jelikož dochází za katalýzy LaNiO₃ k přeměně CH₄ a CO₂ na směs CO + H₂. Ze dvou skleníkových plynů získáme syntézní plyn, který má následné využití jako vstupní surovina při výrobě dalších chemických látek, případně jako čistý zdroj energie. Pro tuto syntézu je vhodné použít LaNiO₃ připravený metodou nanocastingu, tj. základní matrice SiO₂ se použije jako forma pro následnou syntézu LaNiO₃. U perovskitu připraveného metodou nanocastingu získáváme specifický povrch až 150 m²/g. Specifický povrch při použití klasického citrátového postupu dosahuje hodnoty pouze 50 m²/g. Účinkem vznikajícího H₂ dochází k částečné redukci LaNiO₃ za vzniku Ni/La₂O₃. U přípravy metodou nanocastingu byla pozorována vyšší aktivita Ni/La₂O₃ k přeměně výchozích látek než v případě klasické přípravy. [42]

Rozklad NH₃ je další chemický proces, při kterém je možné využít katalýzy LaNiO₃. Tato reakce se využívá jako bezpečnější možnost uložení H₂ než skladování velkého množství

čistého H₂. Přítomností H₂ dochází opět k částečné redukci LaNiO₃ na Ni/La₂O₃. Katalytické vlastnosti ovlivňuje metoda přípravy a teplota kalcinace. Nejúčinnější konverze nastává při obsahu 40 % Ni. V tomto složení bylo dosaženo při teplotě 550 °C konverze 78,9 %. [43]

LaNiO₃ může nalézt využití při přípravě uhlíkatých nanotrubic. Aktivní složkou je zde obsažený Ni. Částečnou redukcí LaNiO₃ vznikají jemně rozptýlené částice kovového Ni, který následně katalyzuje rozklad CH₄ a vznik požadovaných nanotrubic. [44]

Při částečné substituci původního LaNiO₃ pomocí Fe a přítomnosti částic NiO byl pozorován katalytický účinek na oxidaci CO. Katalyzátor byl připraven metodou sol-gel za využití kyseliny citronové jako chelatačního činidla. Studium katalytických účinků na oxidaci CO bylo zjištěno, že nejlepších katalytických účinků bylo dosaženo v případě nízké substituce původního Ni atomy Fe a zároveň volně rozptýlenými částicemi NiO na povrchu LaNiO₃. [45]

Přípravou nanočástic LaNiO₃ pomocí metody společného strážení za použití ultrazvuku došlo ke zlepšení katalytických účinků při rozkladu NO. Použití ultrazvuku vedlo ke zmenšení průměrné velikosti vzniklých částic na 20 nm, přičemž hodnota specifického povrchu dosáhla 11,27 m²/g. [46]

1.2.3.2 Základní nosič

Využitím LaNiO₃ jako základního nosiče pro LaMnO₃ byla připravena bifunkční elektroda, kterou lze použít pro redukci nebo vývoj kyslíku. Velký specifický povrch LaNiO₃ byl připraven pomocí přidání ZnO do reakční směsi. ZnO byl pak odstraněn přídavkem roztoku KOH. Dále byl pomocí reverzního homogenního srážení připraven LaNiO₃ o velikosti částic přibližně 40 nm. Takto připravený LaNiO₃ díky svému velkému specifickému povrchu výrazně vylepšuje aktivitu LaMnO₃ při reakcích s kyslíkem. [47]

1.2.3.3 Elektrotechnické využití

Vysokofrekvenčním magnetronovým rozprašováním byly za pokojové teploty připraveny tenké amorfnní vrstvy LaNiO₃ na základní Si matici. Takto připravená vrstva vykazovala velký elektrický odpor i po následném žíhání při teplotě 800 °C. Avšak při žíhání v atmosféře čistého O₂ za tlaku 1,5 – 8,0 MPa a teplotě 400 °C došlo k přeměně původně amorfnní struktury na polykrystalickou. Polykrystalická forma naopak vykazovala velmi malý měrný elektrický odpor, až 1,09x10⁻⁴ Ω.cm. [48]

1.2.3.4 Využití jako výchozí suroviny

Z perovskitu LaNiO_3 jako výchozí suroviny se podařilo připravit deficitní perovskit $\text{LaNiO}_{2,5}$. Příprava spočívala v částečné redukcí výchozího LaNiO_3 pomocí kovového Zr při teplotě $400\text{ }^\circ\text{C}$ v evakuovaných ampulích. Analýza výsledného vzorku pomocí elektronové difrakční analýzy prokázala velmi napjatou metastabilní strukturu látky. Z tohoto důvodu je sloučenina $\text{LaNiO}_{2,5}$ méně stabilní než původní LaNiO_3 a při zahřátí nad $175\text{ }^\circ\text{C}$ dochází velmi snadno k absorpci kyslíku a opětovnému vzniku stabilního LaNiO_3 . [49]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

- hexahydrát dusičnanu lanthanitého $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, čistota p.a $\geq 99,0 \%$, výrobce FLUKA ANALYTICAL
- hexahydrát dusičnanu nikelnatého $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, čistota $> 99,0\%$, výrobce HiChem s.r.o
- hydroxid sodný NaOH, čistota p.a $\geq 98,0 \%$, výrobce PENTA s.r.o
- uhličitan draselný K_2CO_3 , čistota p.a $\geq 99,0 \%$, výrobce LACHEMA a.s.
- demineralizovaná H_2O

POUŽITÉ PŘÍSTROJE

- Peristaltická čerpadla PCD 1031 a PCD 1083, výrobce FISCHER SCIENTIFIC
- Laboratorní váha PIONEER PA413C, výrobce OHAUS CORP
- Podtlaková vývěva model 412422-10, výrobce WELCH
- Odstředivka FRONTIER 5706, výrobce OHAUS
- Digitální pH metr, výrobce OMEGA
- Enkapsulátor B-390, výrobce Büchi
- Elektrická odporová pec, maximální teplota výpalu $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, výrobce CLASIC
- Práškový rentgenový difraktometr MiniFlex 600, výrobce RIGAKU
- TG/DSC přístroj Labsys, výrobce Setaram

2.1 Popis experimentu

2.1.1 Příprava meziprojektu srážením z vodných roztoků

Byl připraven roztok $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ o koncentraci $0,04\text{M}$ a roztok $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $0,04\text{M}$. Navážky obou chemikálií byly společně rozpuštěny v malé kádince pomocí demineralizované H_2O . Po rozpuštění všech krystalů byl vzniklý roztok kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 500 ml a doplněn demineralizovanou vodou. K uložení takto připraveného roztoku posloužila nadepsaná zásobní lahev. Ke srážení první série meziprojektů byl použit roztok NaOH. Původně byl ke srážení prvních meziprojektů použit 5% roztok NaOH. Během prvních experimentů se ukázalo, že 5% roztok NaOH je příliš silný a udržování hodnoty pH v požadovaném intervalu bylo velmi problematické. Z tohoto důvodu bylo rozhodnuto o změně koncentrace NaOH na 2% . U druhé série meziprojektů jako srážedlo posloužil roztok K_2CO_3 . V tomto případě byl v prvním pokusu připraven 2% roztok K_2CO_3 , Zde však došlo k opačnému

problému než v případě srážení první série. V tomto případě nebyl připravený roztok dostatečně alkalický a nebylo možné při srážení dosáhnout požadované hodnoty pH 10. Následně bylo rozhodnuto o použití roztoku K_2CO_3 o koncentraci 20 %

Každý den před začátkem přípravy vzorků bylo nutné provést kalibraci digitálního pH metru podle návodu k obsluze přístroje.

Digitální pH metr (regulátor pH) byl propojen s peristaltickými čerpadly, která střídavě čerpala roztok solí a roztok srážedla tak, aby hodnota pH byla neustále udržována na nastavené hodnotě po celou dobu srážení. Průtok čerpadla čerpající „kyselý“ roztok vzniklý smícháním připravených roztoků $La(NO_3)_3$ a $Ni(NO_3)_2$ byl nastaven na 5 ml/min (10 % maximálního průtoku). V případě alkalického roztoku bylo čerpadlo nastaveno také na hodnotu průtoku na 5 ml/min (5 % maximálního průtoku) bez ohledu na to, zda byly vzorky sráženy pomocí 2 % roztoku NaOH nebo 20 % roztoku K_2CO_3 . Srážení pomocí 2 % roztoku NaOH probíhalo při pH 9, 10, 11 a 12. Pomocí 20 % K_2CO_3 byly připraveny vzorky při pH 9 a 10. Ve snaze udržet co nejpřesnější podmínky srážení byla u každé hodnoty pH nastavena tolerance $\pm 0,05$.

Do předloženého roztoku $La(NO_3)_3 + Ni(NO_3)_2$ byla vložena skleněná elektroda a magnetické míchadlo. Míchadlo bylo důležité z důvodu udržování homogenního roztoku v celém objemu. Na závěr byly vloženy hadičky vedoucí z obou peristaltických čerpadel. Díky propojení čerpadel s regulátorem pH docházelo vždy ke spuštění byrety čerpající potřebný roztok tak, aby došlo k udržení nastavených hodnot pH ve zvoleném intervalu. Brzy po začátku přidavku alkalického roztoku byl pozorován vznik zákalu a jemné suspenze. Tímto postupem bylo připraveno přibližně 300 ml suspenze. Jelikož se suspenze ukázala jako příliš jemná a nebylo možné jí v praktickém čase filtrovat za pomoci Büchnerovy nálevky a podtlakové vývěvy, bylo rozhodnuto o využití odstředování. Suspenze byla přelita do centrifugačních plastových nádob a tyto byly vloženy do laboratorní odstředivky. Všechny vzorky byly opakovaně dekantovány tak, aby došlo k vymytí rozpuštěných látek. Každé odstředování probíhalo rychlostí 3000 ot/min po dobu 10 minut. Po třetím odstředění proběhla opět dekantace, avšak nyní byla suspenze roztřepána do minimálního množství demineralizované H_2O a následně přelita do připravené malé kádinky. Díky tomuto postupu se podařilo snížit objem suspenze z původních 300 ml na přibližně 30 - 40 ml. Toto malé množství bylo možné filtrovat a důkladně promýt demineralizovanou vodou. Pracovní postup byl totožný bez ohledu na to, zda byl jako srážecí alkalický roztok použit 2 % roztok NaOH nebo 20 % roztok K_2CO_3 . Sraženina byla následně ponechána volně vyschnout při laboratorní teplotě. Po vyschnutí byla pomocí

třecí misky s tloučkem rozetřena do formy jemného prášku a uložena. Vzhledově se v obou případech jednalo o zelené sraženiny, avšak vzorek sražený pomocí 20 % K_2CO_3 měl zřetelně světlejší odstín.

2.1.2 Termická analýza meziproduktů

Pro správné nastavení kalcinace meziproduktu, který vznikl při procesu srážení a popis výsledků fázové analýzy byly meziprodukty nejprve podrobeny termické analýze. Při této analýze se použilo malé množství vzorku, řádově desítky miligramů. Vzorek byl vložen do malého žihacího kelímku. Následně byl podroben postupnému zahřívání v peci podle předem zvoleného teplotního programu a termočlánkem pak byla měřena aktuální teplota vzorku. Vzorek byl umístěn na vahách a bylo tak možné průběžně zaznamenávat jeho hmotnost. Lze tedy zaznamenat exotermní a endotermní procesy a procesy, které mohou být doprovázené změnou hmotnosti. K měření byl použit přístroj Labsys. V této práci byly k termogravimetrické analýze použity vzorky meziproduktů sražené pomocí 2 % NaOH při pH 9 a 12. V případě srážení pomocí 20 % K_2CO_3 byly použity vzorky získané při pH 9 a 10.

Všechny vzorky byly měřeny na vzduchu v rozmezí teplot 25 - 900 °C. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/min. Získané hodnoty byly následně vyhodnoceny do podoby grafů s využitím SW Labsys.

2.1.3 Kalcinace meziproduktů

Přibližně 1g každého vzorku byl převeden do označených vypalovacích korundových kelímků. Takto připravené vzorky byly vloženy do elektrické pece. Podle výsledků z termické analýzy byla nastavena první vypalovací teplota na 120 °C po dobu 3 h, při rychlosti ohřevu 10 °C/min. Po skončení výpalu byl vzorek ponechán do druhého dne uvnitř pece samovolně vychladnout na pokojovou teplotu. Následující den byl vzorek analyzován pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy (XRD). Po analýze byly vzorky opět navraceny do stejných vypalovacích kelímků a vloženy zpět do vypalovací pece, tentokrát nastavené na další zvolenou teplotu. Celý postup se následně vždy opakoval až do finální teploty výpalu 1000 °C. Při teplotě výpalu 300 °C došlo ke změně barvy vzorky ze zelené na černou, která již zůstala beze změny. Zvyšování vypalovací teploty probíhalo z počátku o 100 °C. Ve chvíli, kdy již vzorky začaly podle výsledků rentgenové difrakční analýzy projevoval strukturální změny a tvorbu prvních krystalů, byla teplota zvyšována pouze o 50 °C. Konkrétní teploty výpalu jsou uvedeny

v tabulce číslo 1 pro vzorky připravené 2% NaOH a následně v tabulce číslo 2 pro vzorky připravené 20% K₂CO₃.

Tabulka 1 Teploty výpalu meziproductů připravených pomocí 2% NaOH

Meziprodukt číslo:	Teplota výpalu [°C]
1	Pokožová teplota
2	120
3	200
4	300
5	400
6	450
7	500
8	550
9	600
10	650
11	700
12	800
13	900
14	1000

Tabulka 2 Teploty výpalu meziproductů připravených pomocí 20% K₂CO₃

Meziprodukt číslo:	Teplota výpalu [°C]
1	Pokožová teplota
2	120
3	300
4	400
5	450
6	500
7	550
8	600
9	650
10	700
11	800
12	900
13	1000

2.1.4 Fázová analýza vzorků

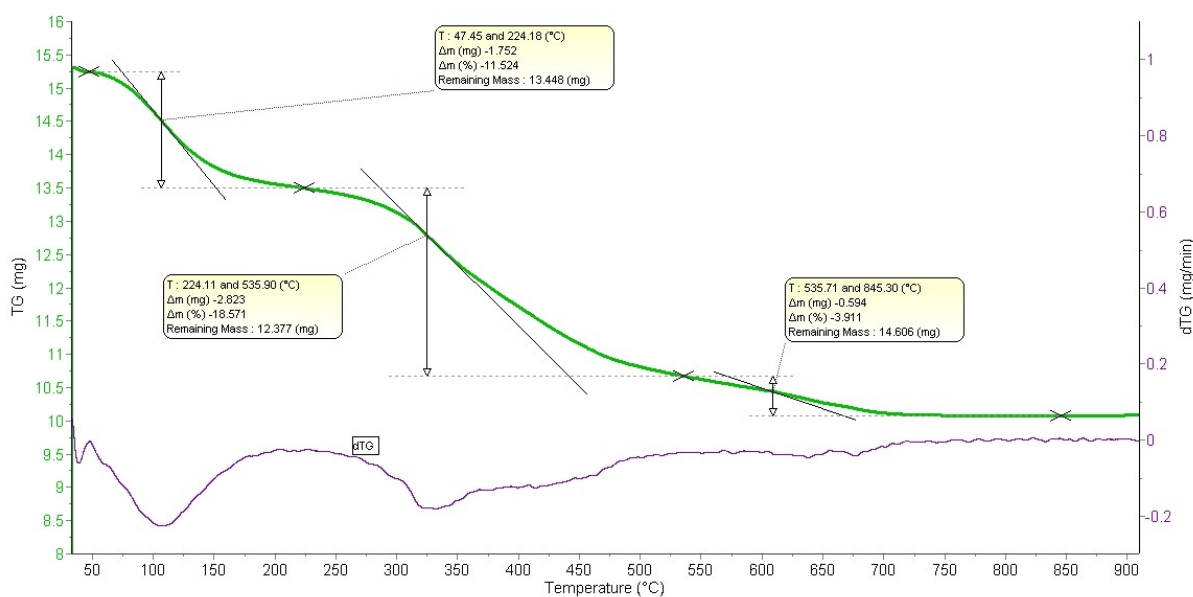
Principem XRD je ostřelování vzorku proudem rentgenového záření. Na základě vnitřní struktury dochází při průchodu proudu záření k ohybům a odrazům, které jsou následně zachycovány a analyzovány. K měření vzorků byl použit rentgenový difraktometr. V přístroji

byla použita Cu-lampa. Úhly měření (2 θ) byly v rozsahu 5 – 60 °, rychlost změny úhlu byla 10 °/min a jednotlivé kroky po 0,02°. Část každého vzorku byla nasypána na speciální skleněnou destičku, která v sobě obsahovala malý čtvercový výřez. Pomocí rovného hodinového sklíčka byl výřez zcela zaplněn vzorkem a povrch vzorku byl zarovnán do hladka s úrovní okolního skla okolo výřezu. Takto připravený vzorek byl následně vložen do přístroje na analýzu. Průběh měření byl nastaven a řízen pomocí programu MiniFlex Guidance.

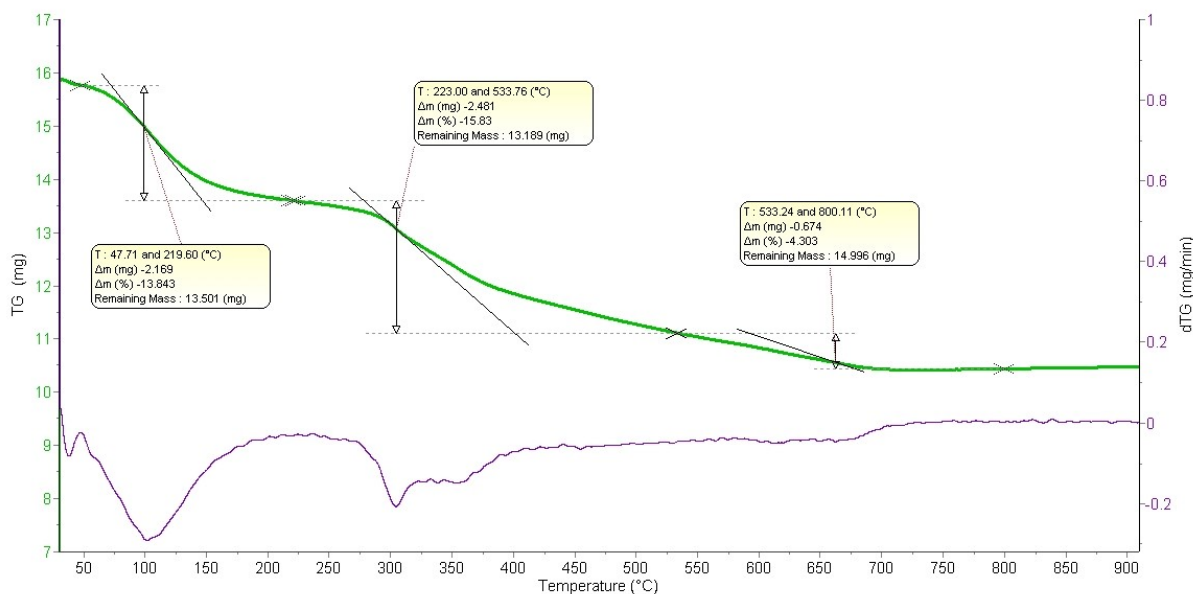
3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Výsledky termické analýzy

Nejprve byla analyzována termogravimetrická data (TG), která jsou zobrazena na záznamech zelenou křivkou. Aby bylo možné přesněji určit jednotlivé efekty, byla vygenerována pomocná křivka z derivovaných hodnot (dTG), pomocí které bylo možné lépe určit hranice jednotlivých úseků křivky. Po označení jednotlivých částí křivky byl ke stanovenému úseku určen rozsah teplot, absolutní a relativní úbytek hmotnosti vzorku a zbývající hmotnost vzorku.



Obrázek 2 TG a dTG meziprojektu připraveného srážením při pH 9 pomocí 2 % roztoku NaOH



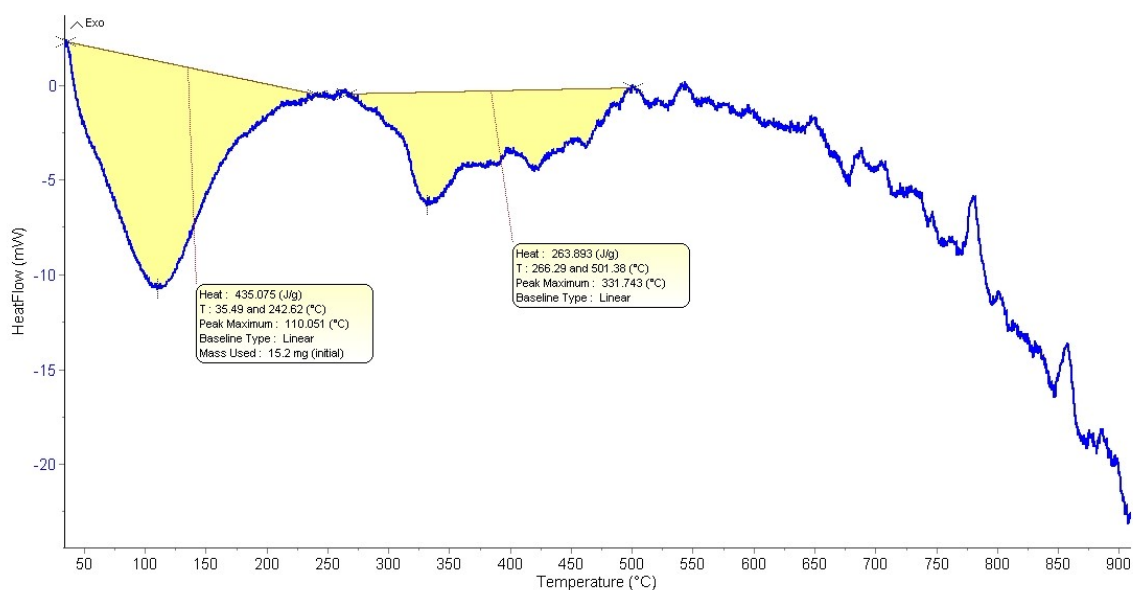
Obrázek 3 TG a dTG meziprojektu připraveného srážením při pH 12 pomocí 2 % roztoku NaOH

Obrázek číslo 2 zobrazuje změnu hmotnosti meziprojektu připraveného pomocí 2 % roztoku NaOH při pH 9 v závislosti na zvyšující se teplotě (podle zvoleného teplotního programu). První znatelný úbytek hmotnosti lze pozorovat v rozmezí teplot 47,5 – 224,2 °C. Konkrétně se jedná o úbytek 1,752 mg meziprojektu, což odpovídá 11,524 %. Vzhledem k rozpětí teplot lze předpokládat, že se jedná o odpařování volné vody, kterou vzorek obsahoval. Zároveň díky vysoké horní hraniční teplotě je možné také předpokládat uvolňování vázané vody (krystalové). Druhý hmotnostní úbytek se nachází v rozmezí teplot 224,2 – 535,9 °C. V tomto rozsahu teplot meziprojekt ztratil dalších 2,823 mg, tj. 18,571 %. XRD analýza tohoto meziprojektu neodhalila žádné konkrétní sloučeniny, pouze amorfni směs s příměsí blíže nespécifických krystalů viz. kapitola 3.2 Výsledky XRD analýzy vzorků. Jelikož byl tento vzorek srážen pomocí 2 % roztoku NaOH, je možné předpokládat výskyt amorfni hydroxidů obou kovů ve vzorku, tedy konkrétně La(OH)₃ a Ni(OH)₂, případně jejich směsi. Bylo zjištěno, že k rozkladu La(OH)₃ na výsledný La₂O₃ probíhá přes meziprojekt LaOOH v intervalu teplot 200 – 500 °C. [50] Další úbytek má pravděpodobně na svědomí rozklad zmíněného Ni(OH)₂ na výsledný NiO. Rozklad Ni(OH)₂ na NiO probíhá převážně v rozmezí teplot 250 – 340 °C, kdy dochází k přeměně většiny Ni(OH)₂. Nad 340 °C lze pozorovat pokračující rozklad, avšak výrazně pomaleji. [51] Lze tedy předpokládat, že tento úbytek hmotnosti je zapříčiněn postupným rozkladem původního La(OH)₃ přes meziprojekt LaOOH na výsledný La₂O₃, kdy jako vedlejší produkt těchto přeměn vzniká voda, která se okamžitě odpařuje a způsobuje úbytek hmotnosti. Stejně tak postupným rozkladem Ni(OH)₂ na NiO za vzniku vody, která se okamžitě odpařovala. Lze konstatovat dobrou shodu naměřených údajů s literárními. Poslední a nejméně patrný úbytek hmotnosti lze pozorovat v teplotním rozsahu 535,7 – 845,3 °C. Dochází zde k úbytku 0,594 mg vzorku, tj. 3,911 %. XRD analýza (tabulka číslo 3) při teplotě 550 °C stále neukazuje žádnou konkrétní krystalickou fázi. Avšak od teploty 600 °C do teploty 800 °C se zde již nachází hledaný perovskit LaNiO₃ bez obsahu vedlejší fáze. Tento slabý úbytek hmotnosti má na svědomí pravděpodobně rozklad La₂O₂CO₃ na La₂O₃. La₂O₂CO₃ sice nebyl ve vzorku přímo detekován, avšak je běžné, že malá část La₂O₃ vznikající rozkladem při nižší teplotě následně reaguje se vzdušným CO₂ za vzniku La₂O₂CO₃, který se následně při vysoké teplotě opět rozkládá na původní látky. [50]

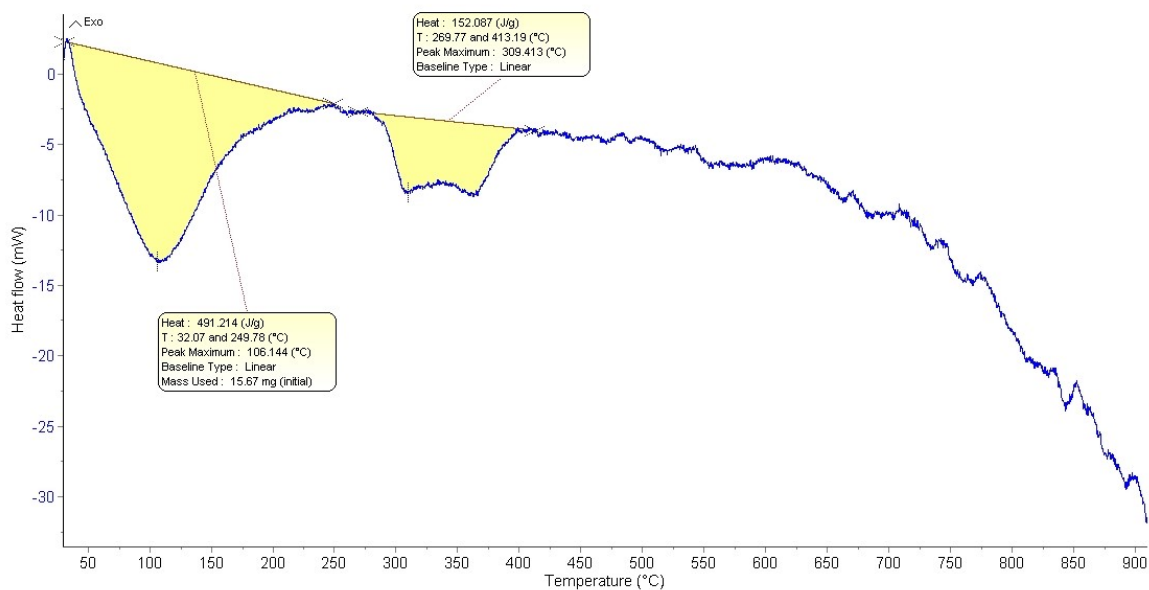
Obrázek číslo 3 zobrazuje termickou analýzu meziprojektu připraveného při pH 12 pomocí 2 % roztoku NaOH. První pokles hmotnosti pozorujeme v rozmezí teplot 47,7 – 219,6 °C. Konkrétně se jedná o úbytek 2,169 mg neboli 13,843 %. Stejně jako v předešlém případě se zde jedná o uvolňování volné vody, případně vázané vody Druhý hmotnostní úbytek pozorujeme

v rozsahu teplot 223,0 – 533,8 °C. Jedná se o úbytek 2,481 mg, tj. 15,83 %. Oproti předchozímu meziproductu lze při XRD analýze tohoto meziproductu (tabulka číslo 6) detekovat přítomnost dříve zmíněného $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, který zde při teplotách 450 – 550 °C tvoří vedlejší fázi. Lze tedy předpokládat, že v tomto případě zde mimo rozklad $\text{La}(\text{OH})_3$ na La_2O_3 a $\text{Ni}(\text{OH})_2$, případně NiCO_3 na NiO probíhá u horní hranice tohoto teplotního intervalu také začátek rozkladu přítomného $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Závěrečný hmotnostní úbytek v intervalu teplot 533,2 – 800,1 °C, při kterém došlo k poklesu hmotnosti o 0,674 mg neboli 4,303 % je pravděpodobně stejně jako v předešlé analýze způsoben finálním rozkladem zbývajících velmi malého množství $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

Dále byla hodnocena křivka tepelného toku. V tomto případě nebylo nutné generovat křivku derivace, protože jednotlivé píky byly zřetelně ohraničené. K ohraničení píky byla použita přímka mezi vrcholy. V tomto případě byly získány hodnoty tepla, rozsah teplot jednotlivého píky a teplota na vrcholu píky. Legenda k prvnímu píku obsahuje také hodnotu navážky vzorku.



Obrázek 4 Měření tepelného toku meziproductu připraveného srážením při pH 9 pomocí 2 % roztoku NaOH

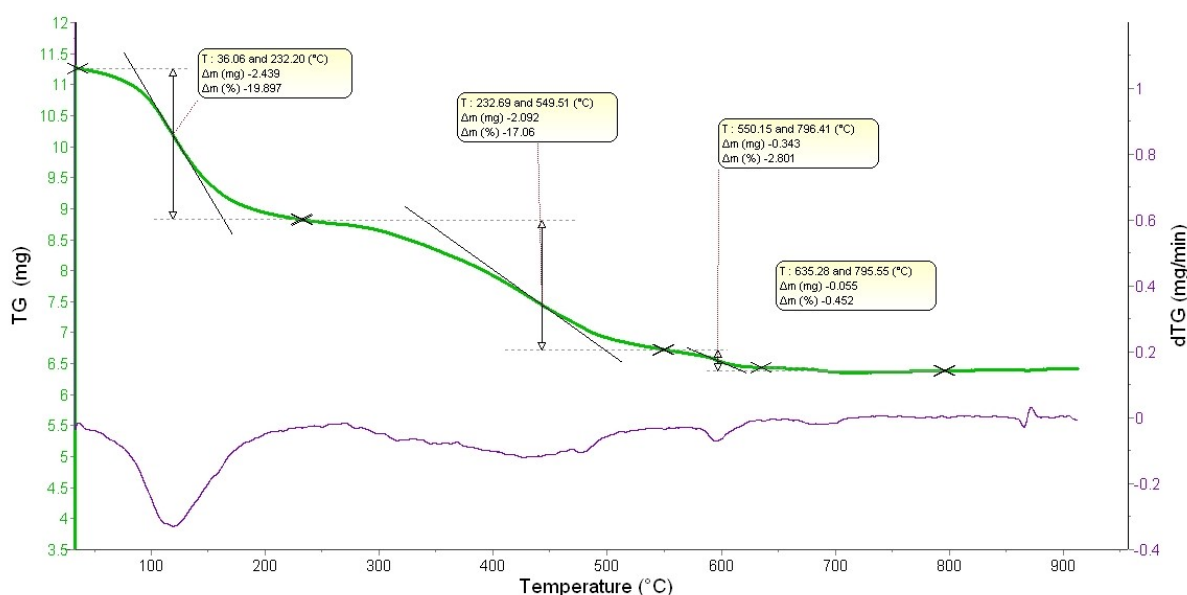


Obrázek 5 Měření tepelného toku meziproductu připraveného srážením při pH 12 pomocí 2 % roztoku NaOH

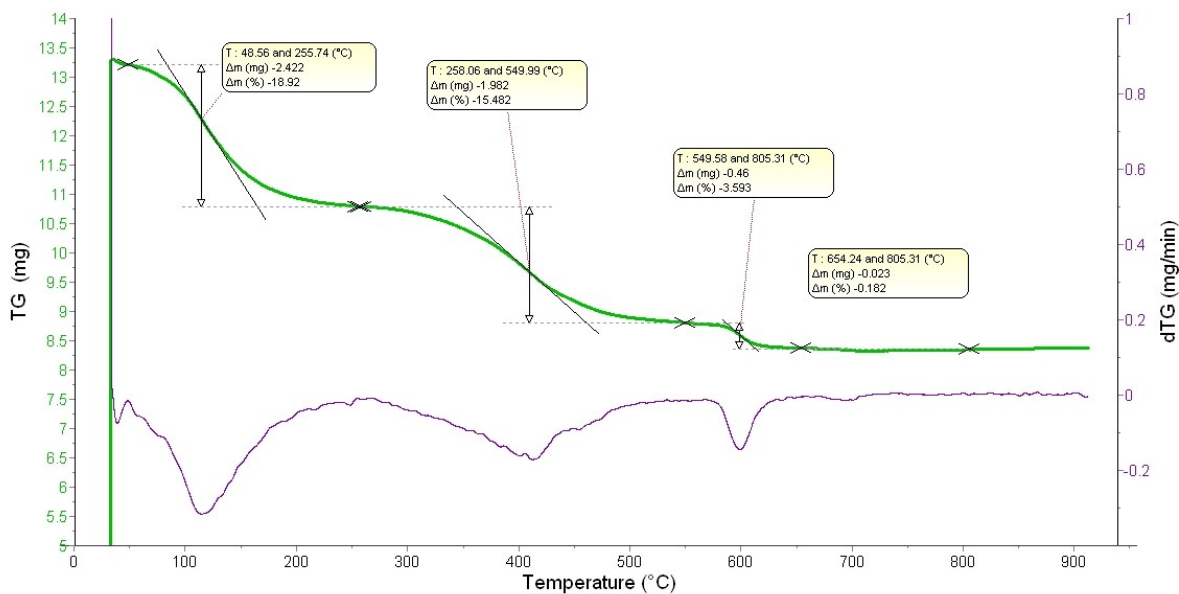
Obrázky číslo 4 a 5 které znázorňují grafy měření tepelného toku vzorků meziproductu připravených při pH 9 a 12 pomocí 2 % roztoku NaOH také vykazují podobnost, stejně jako dříve komentované obrázky číslo 2 a 3. Na obrázku číslo 4 vidíme výrazný endotermní pík v teplotním rozpětí 35,5 – 242,6 °C. Naměřený tepelný tok zde má hodnotu 435,075 J/g a maximální hodnoty pík dosahuje při teplotě 110,1 °C. V souvislosti se značným poklesem hmotnosti lze předpokládat, že se jedná o odpařování volné vody ze vzorku spojené s možným odštěpením a odpařením krystalové vody. Druhý výrazný endotermní pík pozorujeme při teplotách 266,3 – 501,4 °C. Vrchol pík se zde nachází při teplotě 331,7 °C a hodnota tepelného toku byla naměřena 263,893 J/g. Na základě zjištěných teplot rozkladu $\text{La}(\text{OH})_3$ a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ použitých již u komentáře obrázků číslo 2 a 3 lze usuzovat, že příčinou vzniku tohoto endotermního pík je jejich rozklad. Tvar tohoto pík, který lze vizuálně rozdělit na dvě části vzbuzuje předpoklad, že se ve vzorku nachází další fáze, které se nepodařilo pomocí XRD detekovat. Vzhledem k teplotnímu rozsahu lze předpokládat, že zde dochází i k rozkladům malého množství uhličitanů vzniklých reakcí vzdušného CO_2 s alkalickým 2 % roztokem NaOH. Případný třetí pík, který by vysvětloval poslední úbytek hmotnosti u obrázku číslo 2, nelze z důvodu šumu přístroje identifikovat a popsat. Obrázek číslo 5 zobrazuje první endotermní pík v rozsahu teplot 32,1 – 249,8 °C. Hodnota tepelného toku je 491,214 J/g a maximum pík nalezneme při teplotě 106,1 °C. Stejně jako v předešlém případě lze předpokládat, že se jedná o odpařování vody z meziproductu spojené s možným uvolněním krystalové vody. Druhý endotermní pík vidíme v intervalu teplot 269,8 - 413,2 °C, s tepelným tokem o hodnotě 152,087 J/g a maximem při teplotě 309,4 °C. Oproti obrázku číslo 3 má tento

endotermní pík znatelně menší horní teplotu. XRD analýza tohoto vzorku (tabulka číslo 6) neodhalila v požadovaném intervalu teplot žádné konkrétní fáze. Lze se tedy domnívat, že se stejně jako v předchozím případě jedná o rozklad $\text{La}(\text{OH})_3$, případně $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ a $\text{Ni}(\text{OH})_2$, případně NiCO_3 na La_2O_3 , resp. NiO . Ke slabému třetímu poklesu hmotnosti zobrazený v obrázku číslo 3 v tomto případě opět z důvodu šumu přístroje nelze přiřadit žádný konkrétní pík.

Analýza v případě vzorků srážených pomocí uhličitanu draselného probíhala za stejných podmínek a stejným postupem jako v předešlém případě. Ze získaných dat byly nejprve vytvořeny dvě křivky grafu. Zelená pro termogravimetrická data, modrá pro naměřené hodnoty tepelného toku. Jako první byla opět podrobně analyzována TG data. K lepším výsledkům byla stejně jako v minulém případě vygenerována pomocná dTG křivka na přesnější určení jednotlivých úseků.



Obrázek 6 TG a dTG meziproduktů připravených srážením při pH 9 pomocí 20 % K_2CO_3

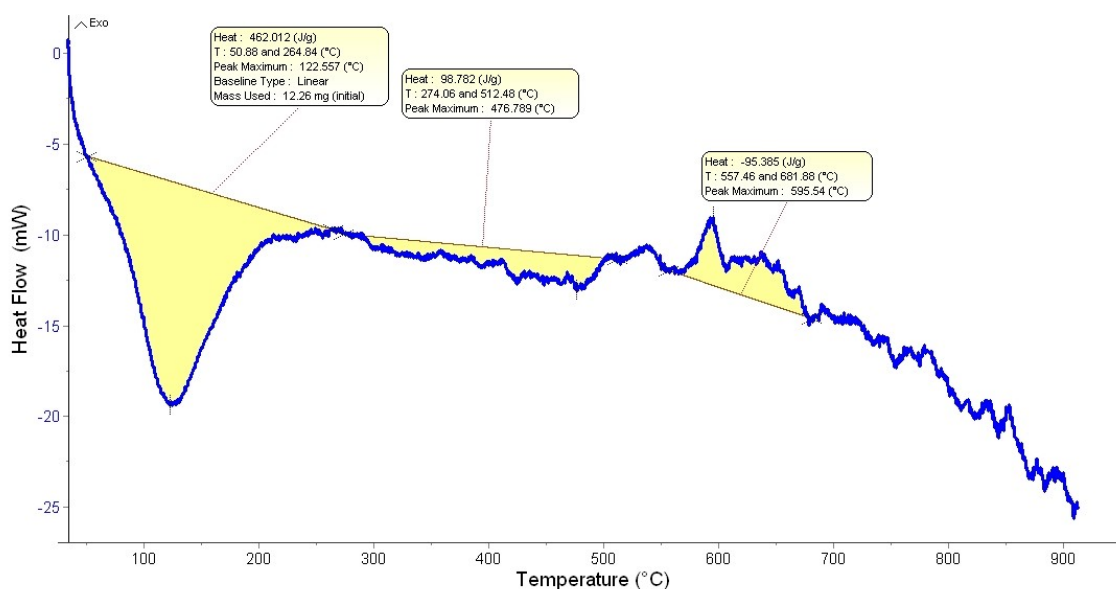


Obrázek 7 TG a dTG meziproduktů připravených srážením při pH 10 pomocí 20 % K_2CO_3

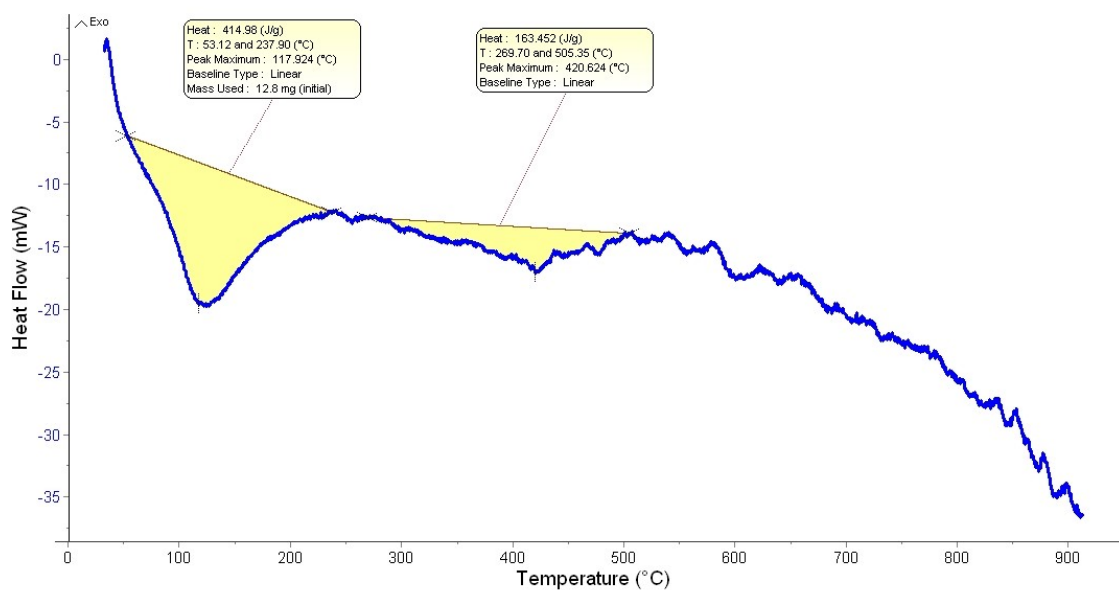
Obrázek číslo 6 znázorňuje termogravimetrickou křivku meziproduktu připraveného při pH 9 pomocí 20 % roztoku K_2CO_3 . První pokles hmotnosti byl zaznamenán v intervalu teplot 36,1 – 232,2 °C. Konkrétně se jedná o úbytek 2,439 mg, neboli 19,897 %. Vzhledem k rozsahu teplot se opět jedná o odstraňování vody ze vzorku, a to jak vody volné, tak případné vody krystalové. Druhý hmotnostní úbytek lze vidět při teplotách 232,7 – 549,5 °C. XRD analýza tohoto vzorku (tabulka číslo 7) odhalila při teplotě 400 °C vedlejší fázi tvořenou $La_2O_2CO_3$, který následně při teplotách 450 a 500 °C tvoří primární fázi, avšak při teplotě 550 °C se již nedochází k její detekci pomocí XRD. Z toho lze usuzovat, že za tento úbytek hmotnosti je zodpovědný rozklad $La_2O_2CO_3$ na La_2O_3 a CO_2 . Mimo to lze předpokládat rozklad $NiCO_3$ (resp. hydratovaného hydroxid-uhličitanu nikelnatého) na NiO . Uhličitan nikelnatý sice nebyl ve vzorku pomocí XRD přímo detekován, ale vzhledem k teplotě a podmínkám srážení lze očekávat jeho přítomnost. Jelikož se stále nacházíme v alkalickém prostředí, nelze vyloučit ani přítomnost a rozklad určitého množství $La(OH)_3$ a $Ni(OH)_2$, které se nepodařilo konkrétně identifikovat pomocí XRD vzhledem k předpokládanému amorfnímu charakteru. Třetí pokles hmotnosti byl zaznamenán v teplotním intervalu 550,2 – 796,4 °C. Hmotnostní úbytek zde činí 0,343 mg, tj. 2,801 %. Zároveň se překrývá se čtvrtým velmi malým poklesem v intervalu 635,3 – 795,6 °C, ve kterém došlo k úbytku hmotnosti o 0,055 mg, tj. 0,452 %. XRD analýza v tomto intervalu teplot odhalila téměř neměnné složení primární i vedlejší fáze, pouze při teplotě 550 °C tvoří vedlejší fáze čistě NiO , avšak při vyšších teplotách se zde již objevuje také La_2O_3 . Jelikož se v těchto případech jedná o malé úbytky hmotnosti a složená fáze se téměř nemění, lze usuzovat na dobíhající rozklad uhličitanů a zmíněných hydroxidů.

Obrázek číslo 7 zobrazuje termogravimetrické měření vzorku připraveného při pH 10 pomocí 20 % roztoku K_2CO_3 . První pokles hmotnosti v intervalu 48,6 – 255,7 °C, kdy hmotnost poklesla o 2,422 mg, tj. 18,920 % lze opět připisat odstranění přítomné volné, případně také krystalové vody. Druhý pokles hmotnosti, konkrétně 1,982 mg, tj. 15,482 % nastává v intervalu 258,1 – 550,0 °C. Podle XRD analýzy (tabulka číslo 8) se zde v tomto teplotním intervalu nacházely fáze tvořené v primární nebo vedlejší fázi $La_2O_2CO_3$ buď v čisté podobě, anebo v podobě podvojného uhličitanu společně se srážedlem K_2CO_3 v podobě $K_2CO_3.La_2O_2CO_3$. Lze tedy usuzovat, že pokles hmotnosti v tomto intervalu teplot má souvislost s rozklady přítomných uhličitanů. Uhličitan nikelnatý opět nebyl pomocí XRD detekován, ale znovu lze vzhledem k podmínkám předpokládat jeho přítomnost, resp. tepelný rozklad v tomto intervalu teplot, zároveň dochází k formování krystalické fáze. Třetí pokles hmotnosti v intervalu teplot 549,6 – 805,3 °C, kdy došlo k poklesu hmotnosti o 0,46 mg resp. 3,593 % se opět překrývá se čtvrtým a velmi slabým úbytkem v intervalu teplot 654,2 – 805,3 °C, kdy hmotnost klesne pouze o 0,023 mg neboli 0,182 %. V tomto rozsahu teplot bylo možné pomocí XRD sledovat změnu složení vedlejší fáze. Vedle původního $K_2CO_3.La_2O_2CO_3$ se ve vedlejší fázi nejprve objeví La_2O_3 a následně se $K_2CO_3.La_2O_2CO_3$ ztrácí. Z toho lze usuzovat, že zde dochází k rozkladu zbytků uhličitanů, které se nestačily rozložit dříve při nižších teplotách.

Na závěr byla analyzována získaná data z měření tepelného toku, která jsou stejně jako v případě první série vzorků znázorněna modrou křivkou.



Obrázek 8 Měření tepelného toku meziproductu připraveného srážením při pH 9 pomocí 20 % K_2CO_3



Obrázek 9 Měření tepelného toku meziproductu připraveného srážením při pH 10 pomocí 20 % K_2CO_3

Na obrázku číslo 8 lze vidět první endotermní pík v rozsahu teplot 50,9 – 264,8 °C. Maximální hodnoty pík dosahuje při teplotě 122,6 °C a hodnota tepelného toku nabývá hodnoty 462,012 J/g. Tento pík je způsoben odpařováním volné a případně krystalové vody ze vzorku, což je endotermní proces. Druhý endotermní pík se zde nachází v intervalu teplot 274,1 – 512,5 °C. Maximum tohoto píku se nachází při teplotě 476,8 °C. Hodnota tohoto tepelného píku je 98,782 J/g. XRD analýza (tabulka číslo 7) odhaluje při teplotách 400 – 500 °C přítomnost $La_2O_2CO_3$ nejprve ve vedlejší fázi a následně v primární fázi. Lze tedy předpokládat, že tento endotermní pík je způsobený rozkladem přítomného $La_2O_2CO_3$. Zároveň je možné, že se v přítomné amorfnní fázi vzhledem k pH 9 při přípravě může nacházet také $La(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ a hydratovaný $NiCO_3$, jenž se při této teplotě také budou rozkládat a zároveň bude docházet ke vzniku krystalické fáze. V tomto případě zde lze detekovat také třetí pík, který je však jako jediný ze všech měření exotermní, nachází se v rozsahu teplot 557,5 – 681,9 °C, maximum nabývá při teplotě 595,5 °C a dosahuje hodnoty - 95,385 J/g. Podle XRD analýzy nedochází v tomto teplotním rozsahu ke změně složení primární fáze. Ve vedlejší fázi zde pouze dochází mimo NiO také k detekci La_2O_3 . Existence tohoto exotermního píku je vzhledem k očekávaným probíhajícím dějům abnormální. Jako možné vysvětlení se dá předpokládat oxidace přítomného Ni^{2+} na Ni^{3+} , jelikož tento děj je exotermní. U ostatních měření je tento proces pravděpodobně překryt nebo není tak výrazný, aby byla možná jeho detekce na pozadí šumu přístroje, přestože tato oxidace musí probíhat ve všech případech.

Obrázek číslo 9 zobrazuje měření hodnot tepelného toku vzorku připraveného při pH 10 pomocí 20 % roztoku K_2CO_3 . V rozsahu teplot 53,1 – 237,9 °C zde opět nalezneme endotermní pík,

který má maximum při teplotě 117,9 °C a nabývá hodnoty 414,98 J/g. Stejně jako v předešlých případech lze tento endotermní pík vysvětlit odpařováním volné, případně i krystalové vody ze vzorku. Druhý endotermní pík se zde nachází v intervalu 269,7 – 505,4 °C s maximální hodnotou při teplotě 420,6 °C a hodnotě tepelného toku 163,452 J/g. Podle XRD analýzy (tabulka číslo 8) se zde v tomto teplotním rozmezí nachází zpočátku neidentifikovatelná amorfnní směs, ve které se může nacházet uhličitany a hydroxidy, případně jejich směsi. Endotermní pík je pak spojený s jejich rozkladem a vznikem krystalické fáze.

Na základě získaných výsledků z termické analýzy bylo rozhodnuto, že u všech vzorků bude počáteční teplota výpalu nastavena na 120 °C.

3.2 Výsledky XRD analýzy vzorků

Záznamy naměřené rentgenovým difraktometrem byly následně analyzovány pomocí programu PDXL2. Všechny získané výsledky byly zapsány do tabulek rozdělených podle hodnot pH, při kterých byl připraven meziprodukt pro následný výpal, a podle použitého srážecího roztoku. Jako první byly vyhodnoceny výsledky vzorků sražené pomocí 2 % NaOH při pH 9. Výsledky jsou zaznamenány v tabulce číslo 3.

Tabulka 3 Výsledky XRD analýzy vzorků připravených pomocí 2 % NaOH při pH 9 a postupně vypalovaných v elektrické peci

Teplota výpalu [°C]	Primární fáze	Vedlejší fáze
Pokožová teplota	Amorfnní fáze	X
120	Amorfnní fáze	X
200	Amorfnní fáze	X
300	Amorfnní fáze	X
400	Amorfnní fáze	X
450	Amorfnní fáze	X
500	Amorfnní fáze	Neidentifikovaná krystalická fáze
550	Amorfnní fáze	Neidentifikovaná krystalická fáze
600	LaNiO ₃	X
650	LaNiO ₃	X
700	LaNiO ₃	X
800	LaNiO ₃	X
900	LaNiO ₃	NiO
1000	LaNiO ₃	NiO, La ₂ NiO ₄

Data v tabulce číslo 3 ukazují, že v případě meziproduktu připraveného pomocí 2 % NaOH při pH 9 dochází k identifikaci krystalického perovskitu LaNiO₃ nejdříve po výpalu při teplotě 600 °C. S dalším zvyšováním teploty výpalu až na hodnotu 1000 °C se ve vzorku nacházel

převážně LaNiO_3 . Pouze při teplotě 900 a 1000 °C lze detekovat kontaminaci vedlejšími produkty, viz tabulka. Za přítomnost dalších fází odpovídá pravděpodobně částečný tepelný rozklad původního LaNiO_3 . Naopak při teplotách výpalu pod 600 °C nebylo možné pomocí XRD identifikovat žádné konkrétní sloučeniny. Jednalo se pouze o amorfni směs, ve které se při teplotách výpalu 500 a 550 °C začaly objevovat blíže neidentifikovatelné píky krystalické fáze.

Tabulka 4 Výsledky XRD analýzy vzorků připravených pomocí 2 % NaOH při pH 10 a postupně vypalovaných v elektrické peci

Teplota výpalu [°C]	Primární fáze	Vedlejší fáze
Pokožová teplota	Amorfni fáze	X
120	Amorfni fáze	X
200	Amorfni fáze	X
300	Amorfni fáze	X
400	Amorfni fáze	X
450	Amorfni fáze	Neidentifikovaná krystalická fáze
500	Amorfni fáze	Neidentifikovaná krystalická fáze
550	Amorfni fáze	Neidentifikovaná krystalická fáze + LaNiO_3
600	LaNiO_3	X
650	LaNiO_3	X
700	LaNiO_3	X
800	LaNiO_3	X
900	LaNiO_3	NiO
1000	LaNiO_3	NiO, La_2NiO_4

Vzorky připravené z meziproduktu sráženého pomocí 2 % roztoku NaOH při pH 10 vykazují podobný trend jako vzorky při pH 9. Krystalický LaNiO_3 byl identifikován ve vzorcích s teplotou výpalu 600 °C a více. Dále při teplotách 900 a 1000 °C byla opět detekována kontaminace stejnými vedlejšími fázemi, které vznikají rozkladem produktu při vysokých vypalovacích teplotách. Naopak při nižších teplotách byla pozorována částečná změna. Při teplotách výpalu do 400 °C se ve vzorcích nacházela pouze amorfni fáze, kterou nebylo možné pomocí XRD blíže identifikovat. Krystalická fáze byla identifikována od teploty výpalu 450 °C do teploty 550 °C, nicméně při těchto teplotách nebylo možné k píkům na difraktogramu přiřadit žádnou sloučeninu. Dále se pak při teplotě 550 °C podařilo vedle amorfni fáze a neurčité krystalické fáze detekovat perovskit LaNiO_3 , avšak pouze v malém množství. Při zvýšení teploty výpalu o 50 °C pak vzorky obsahovaly výhradně požadovanou perovskitovou fázi.

Tabulka 5 Výsledky XRD analýzy vzorků připravených pomocí 2 % NaOH při pH 11 a postupně vypalovaných v elektrické peci

Teplota výpalu [°C]	Primární fáze	Sekundární Fáze
Pokojová teplota	Amorfní fáze	X
120	Amorfní fáze	X
200	Amorfní fáze	X
300	Amorfní fáze	X
400	Amorfní fáze	X
450	Amorfní fáze	Neidentifikovaná krystalická fáze
500	Amorfní fáze	La ₂ O ₂ CO ₃
550	LaNiO ₃	La ₂ O ₂ CO ₃
600	LaNiO ₃	X
650	LaNiO ₃	X
700	LaNiO ₃	X
800	LaNiO ₃	X
900	LaNiO ₃	X
1000	LaNiO ₃	NiO

Při teplotách výpalu do 550 °C nebylo vzorek možné analyzovat z důvodu přítomnosti amorfní fáze, perovskit LaNiO₃ však tvoří primární složku vzorku již od teploty výpalu 550 °C, což je o 50 °C méně než v případě meziproduktu připraveného při nižších hodnotách pH. Ve vzorcích vypálených při teplotách 500 a 550 °C byl identifikován oxid-uhličitan lanthanitý. Příčinou vzniku této sloučeniny i bez použití uhličitanu jako srážedla je reakce (absorpce) vzdušného CO₂ s se silně alkalickým roztokem během srážení. Při výpalu na vysoké teploty byla v tomto případě odhalena kontaminace vedlejšími produkty pouze při teplotě 1000 °C, konkrétně se jednalo o NiO. Z dosažených výsledků lze usuzovat na nepatrně vyšší tepelnou stabilitu LaNiO₃ v tomto případě.

Tabulka 6 Výsledky XRD analýzy vzorků připravených pomocí 2 % NaOH při pH 12 a postupně vypalovaných v elektrické peci

Teplota výpalu [°C]	pH	Fáze
Pokojová teplota	Amorfní fáze	X
120	Amorfní fáze	X
200	Amorfní fáze	X
300	Amorfní fáze	X
400	Amorfní fáze	X
450	Amorfní fáze	La ₂ O ₂ CO ₃
500	Amorfní fáze	La ₂ O ₂ CO ₃
550	LaNiO ₃	La ₂ O ₂ CO ₃
600	LaNiO ₃	X
650	LaNiO ₃	X
700	LaNiO ₃	X
800	LaNiO ₃	X
900	LaNiO ₃	X
1000	LaNiO ₃	NiO

Tabulka číslo 6 představuje výsledky analýz vzorků připravených z meziprojektu vysráženého pomocí 2 % roztoku NaOH při pH 12. Při nízkých teplotách výpalu meziprojektu byla ve vzorcích přítomna opět pouze amorfní fáze. Z. V tomto případě se oxid-uhličitan lanthanitý podařilo identifikovat již při teplotě 450 °C, tedy při teplotě o 50 °C nižší než v případě meziprojektu sráženého při pH 11. Z toho lze usuzovat na vyšší koncentraci zachyceného CO₂ v roztoku. Nejnižší teplota výpalu, při níž byl získán vzorek s obsahem LaNiO₃, je v tomto případě také 550 °C, a stejně jako při pH 11 obsahuje NiO pouze vzorek vypálený na nejvyšší teplotu, tzn. 1000 °C. Při této teplotě tedy již dochází k tepelnému rozkladu perovskitové fáze.

Obdobně jako v případě vzorků sražených 2 % NaOH byly zpracovány také výsledky vzorků, které byly připraveny pomocí 20 % K₂CO₃. I v tomto případě bylo provedeno zanesení výsledků do tabulek, konkrétně do tabulek číslo 7 a 8.

Tabulka 7 Výsledky XRD analýzy vzorků připravených pomocí 20 % K₂CO₃ při pH 9 a následně postupně vypalovaných v elektrické peci

Teplota výpalu [°C]	Primární fáze	Vedlejší fáze
Pokojová teplota	Amorfní fáze	X
120	Amorfní fáze	X
300	Amorfní fáze	X
400	Amorfní fáze	La ₂ O ₂ CO ₃
450	La ₂ O ₂ CO ₃	X
500	La ₂ O ₂ CO ₃	X
550	LaNiO ₃	NiO
600	LaNiO ₃	NiO, La ₂ O ₃ ,
650	LaNiO ₃	NiO, La ₂ O ₃
700	LaNiO ₃	NiO, La ₂ O ₃
800	LaNiO ₃	NiO, La ₂ O ₃
900	LaNiO ₃	NiO
1000	La ₄ Ni ₃ O ₁₀	X

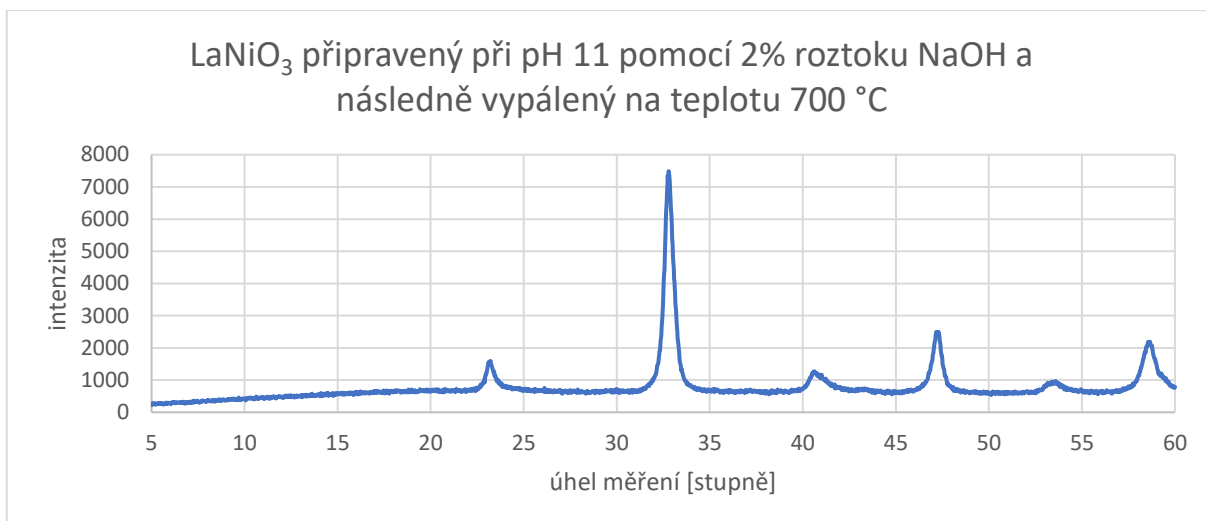
Tabulka číslo 7 ukazuje výsledky měření vzorků připravených z meziprojektu sráženého při pH 9 pomocí 20 % K₂CO₃. Oproti vzorkům připraveným pomocí roztoku NaOH je zde několik zásadních rozdílů. Oxid-uhličitan lanthanitý se zde jako vedlejší fáze vyskytuje již při teplotě 400 °C a následně při teplotách 450 a 500 °C se z této sloučeniny stává dominantní fáze. Od teploty výpalu 550 °C do teploty 900 °C získáváme jako hlavní fázi perovskit LaNiO₃. Avšak ve všech případech je LaNiO₃ doprovázen také vedlejší fází a vzorek tedy není jednofázový. Další zásadní změna přichází při teplotě výpalu 1000 °C, kdy se ve vzorku již požadovaný LaNiO₃ vůbec nenachází a je nahrazen sloučeninou La₄Ni₃O₁₀.

Tabulka 8 Výsledky XRD analýzy vzorků připravených pomocí 20 % K₂CO₃ při pH 10 a následně vypalovaných v elektrické peci

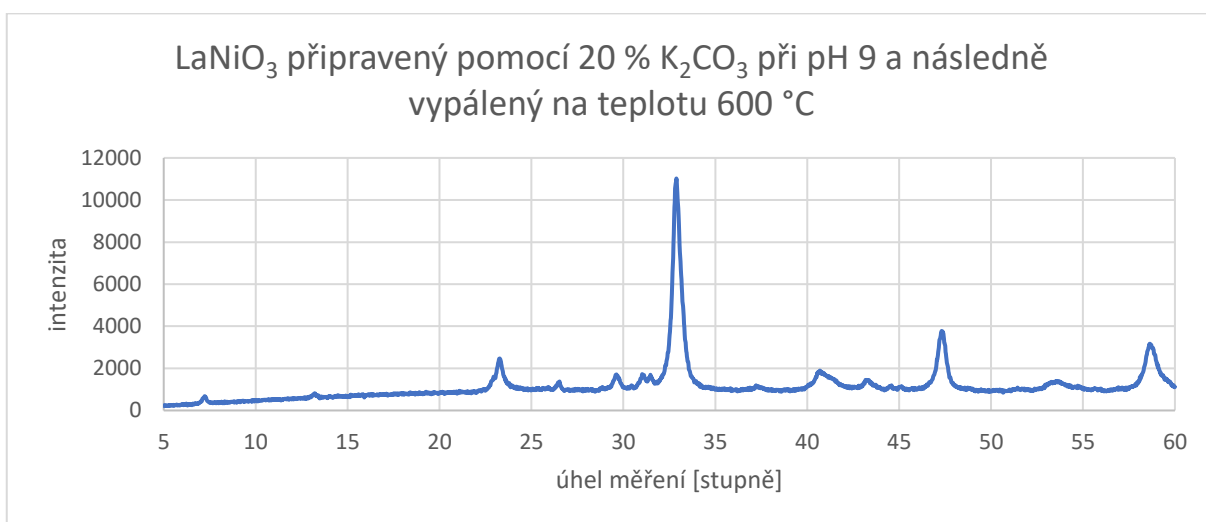
Teplota výpalu [°C]	Primární fáze	Vedlejší fáze
Pokojová teplota	Amorfní fáze	La ₂ (CO ₃) _{3.8} H ₂ O
120	Amorfní fáze	X
300	Amorfní fáze	X
400	Amorfní fáze	La ₂ O ₂ CO ₃
450	Amorfní fáze	La ₂ O ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ .La ₂ O ₂ CO ₃
500	K ₂ CO ₃ .La ₂ O ₂ CO ₃	Amorfní fáze
550	LaNiO ₃	K ₂ CO ₃ .La ₂ O ₂ CO ₃
600	LaNiO ₃	La ₂ O ₃ , K ₂ CO ₃ .La ₂ O ₂ CO ₃
650	LaNiO ₃	La ₂ O ₃
700	LaNiO ₃	La ₂ O ₃
800	LaNiO ₃	La ₂ O ₃ , NiO
900	LaNiO ₃	NiO
1000	La ₄ Ni ₃ O ₁₀	NiO, LaNiO ₃

Tabulka číslo 8 obsahuje naměřené výsledky vzorků připravených z meziprojektu sráženého při pH 10 pomocí 20 % K_2CO_3 . V tomto případě se podařilo identifikovat konkrétní fázi i při velmi nízké teplotě, konkrétně při pokojové teplotě, byla ve vzorku detekována kromě amorfni fáze také vedlejší fáze tvořená krystalickým $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$. Další analýza vzorků vyuzpálených při teplotách 120 - 300 °C vykazuje podobné výsledky jako v případě srážení při nižším pH. Při teplotě výpalu 400 °C byla kromě amorfni fáze nalezena vedlejší krystalická fáze oxidu-uhlčitanu lanthanitého, která byla identifikována i u vzorku vypáleného při teplotě 450 °C. Zde se však mimo jiné nachází ve směsi s uhlčitanem draselným (identifikována byla podvojná sůl) při teplotě výpalu 500 °C pak tato fáze převládá. V rozsahu teplot výpalu 550 - 900 °C byla identifikována jako primární fáze $LaNiO_3$, ani zde není vzorek fázově čistý a vždy byla ve vzorku identifikována minimálně jedna vedlejší fáze. Při teplotě výpalu 1000 °C byla opět zaznamenána jako hlavní fáze $La_4Ni_3O_{10}$. Na rozdíl od předešlého způsobu přípravy se zde $LaNiO_3$ alespoň omezeně nachází ve vedlejší fázi.

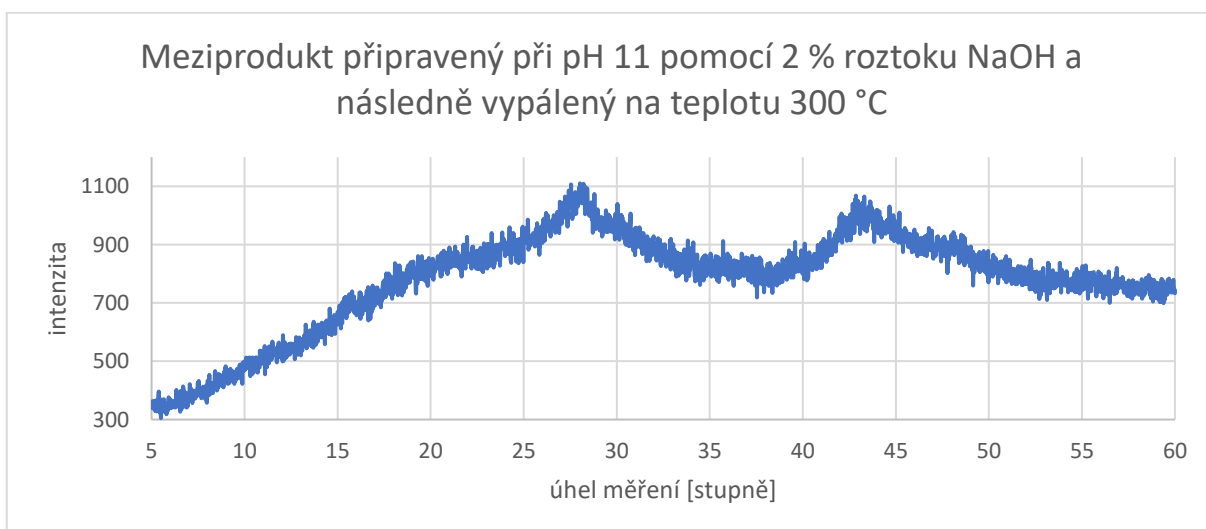
Difraktogram vzorku, který je tvořen pouze perovskitem $LaNiO_3$ je uveden na obrázku číslo 10. Jedná se o záznam vzorku připraveného pomocí 2 % roztoku NaOH při pH 11, který je následně vypálený na teplotu 700 °C... Na záznamu byly všechny identifikované píky přiřazeny na základě porovnání s databází PDF2 sloučenině $LaNiO_3$, jedná se tedy o jednofázový vzorek. Jako příklad difraktogramu s více identifikovanými fázemi může posloužit obrázek číslo 11. Konkrétně se jedná o měření vzorku připraveného při pH 9 pomocí 20 % roztoku K_2CO_3 , který je vypálen na teplotu 600 °C. V tomto konkrétním případě se jednalo o vedlejší fázi tvořenou NiO a La_2O_3 . Podařilo se přiřadit všechny píky uvedeným fázím. Obrázek číslo 12 opět ukazuje XRD vzorku připraveného při pH 11 pomocí 2 % NaOH, avšak následně vypáleného na teplotu pouze 300 °C. Tento vzorek tedy ještě neobsahuje žádnou krystalickou fázi, což je dokázáno tvarem grafu, ve kterém se nenachází žádné zřetelné píky, což značí přítomnost pouze amorfni fáze.



Obrázek 10 Ukázka XRD měření vzorku připraveného při pH 9 pomocí 2 % NaOH a následně vypáleného na 700 °C



Obrázek 11 Ukázka XRD měření vzorku připraveného při pH 9 pomocí 20 % roztoku K₂CO₃ a následně vypáleného na 600 °C



Obrázek 12 Ukázka XRD měření meziproductu připraveného při pH 11 pomocí 2 % roztoku NaOH a následně vypáleného na teplotu 300 °C

4 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo pokusit se připravit metodou srážení vodných roztoků s následným výpalem perovskit LaNiO_3 za využití dvou odlišných srážecích roztoků při různých hodnotách pH. První série meziproduktů byla srážena pomocí 2 % roztoku NaOH. Pro druhou sérii meziproduktů byl za srážecí roztok zvolen 20 % roztok K_2CO_3 . Z výsledků XRD měření vyplývá, že se podařilo připravit hledaný perovskit LaNiO_3 ve všech případech, ne vždy však bylo dosaženo jednofázového složení.

Na základě získaných informací je možné dojít k následujícímu závěru. Perovskit LaNiO_3 je možné metodou srážení z vodných roztoků $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ připravit pomocí obou testovaných srážecích roztoků, tedy 2 % NaOH a také 20 % K_2CO_3 . Jako nejvýhodnější se jeví příprava za využití 2 % roztoku NaOH při vyšších hodnotách pH, konkrétně při pH 10 a pH 11. Hodnota pH 10 je vhodná v případě, že chceme získat velmi čistý produkt, avšak nepožadujeme tepelnou stabilitu při vyšších teplotách, jelikož již při teplotě 900 °C dochází k částečnému rozkladu LaNiO_3 za vzniku vedlejších fází NiO a později také La_2NiO_4 . Pokud naopak vyžadujeme od vzorku vyšší tepelnou stabilitu, je vhodnější použít při přípravě pH 11. Tento vzorek je stabilní i při teplotě 900 °C. Až při teplotě 1000 °C je možné pozorovat částečný rozklad za vzniku vedlejší fáze NiO. Naopak nevýhodou takto alkalického pH je již značná absorpce vzdušného CO_2 , kvůli kterému dochází ke tvorbě uhličitanů. Zároveň se neliší nejnižší teplota, pro které lze získat čistou primární fází LaNiO_3 . V obou případech se jedná o teplotu 600 °C. Použití 20 % roztoku K_2CO_3 se jeví jako méně výhodné. Získané produkty vykazují nižší tepelnou stabilitu a vedle získaného perovskitu LaNiO_3 také vysoký výskyt vedlejších fází ve všech případech. Při žádném testovaném pH ani teplotě výpalu nebylo možné pomocí srážení 20 % roztokem K_2CO_3 získat čistý LaNiO_3 bez přítomnosti vedlejších fází. Při teplotě 1000 °C dochází k tepelnému rozkladu původního LaNiO_3 na sloučeninu $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

Předmětem dalšího výzkumu by měly být další parametry, které mohou ovlivnit proces srážení, například teplota srážení a rychlost míchání. Dále je potřeba věnovat se podrobněji materiálovým vlastnostem připravených perovskitů, zejména z hlediska velikosti částic, velikosti specifického povrchu, morfologie apod. Tento výzkum může předcházet katalytickým testům.

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MANIKANDAN, A., Yassine SLIMANI, A. DINESH, et al. Perovskite's potential functionality in a composite structure. *Hybrid Perovskite Composite Materials*. 1. Elsevier, 2021, 2021, s. 181-202. ISBN 9780128199770. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-819977-0.00008-1
- [2] SINGH, Laxman, Ravikant SHARMA, Narayan SINGH, Atendra KUMAR, Dev K MAHATO, Youngil LEE, Mikhael BECHELANY a KD MANDAL. Semi-wet growth and characterization of multi-functional nano-engineered mixed metal oxides for industrial application. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2021, **67**(4), 100542. ISSN 09608974. Dostupné z: doi:10.1016/j.pcrysgrow.2021.100542
- [3] COUSIN, P. a R.A. ROSS. Preparation of mixed oxides: a review. *Materials Science and Engineering: A*. 1990, **130**(1), 119-125. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/0921-5093(90)90087-J
- [4] TANG, Changjin, Bowen SUN, Jingfang SUN, Xi HONG, Yu DENG, Fei GAO a Lin DONG. Solid state preparation of NiO-CeO₂ catalyst for NO reduction. *Catalysis Today*. 2017, **281**(3), 575-582. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2016.05.026
- [5] SULTANA, S.S.P., D.H.V. KISHORE, Mufsir KUNIYIL, Mujeeb KHAN, Abdulrahman ALWARTHAN, K.R.S. PRASAD, Joselito P. LABIS a S.F. ADIL. Ceria doped mixed metal oxide nanoparticles as oxidation catalysts: Synthesis and their characterization. *Arabian Journal of Chemistry*. 2015, **8**(6), 766-770. ISSN 18785352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2015.05.008
- [6] HAYASHI, Hikoshiro, Kazuyori URABE a Koichi NIIHARA. Preparation of Stoichiometric Crystalline Li(Nb,Ti)O₃ Solid Solutions by Sol-Gel Processing with Metal Alkoxides. *Key Engineering Materials*. 1998, **161-163**, 501-504. ISSN 1662-9795. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.161-163.501
- [7] KHALEEL, Abbas a Ali AL-MARZOUQI. Alkoxide-free sol-gel synthesis of aerogel iron-chromium mixed oxides with unique textural properties. *Materials Letters*. 2012, **68**, 385-387. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2011.11.002
- [8] MACHMUDAH, Siti, Widiyastuti WIDIYASTUTI, Wahyudiono WAHYUDIONO, Sugeng WINARDI, Hideki KANDA a Motonobu GOTO. Hydrothermal Synthesis: Low-Temperature Subcritical Water for Ceria-Zirconia Mixed Oxides

Preparation. *Indonesian Journal of Chemistry*. 2020, **21**(1), 1-13. ISSN 2460-1578. Dostupné z: doi:10.22146/ijc.47357

[9] HO LEE, Seong, Hak-Ju KIM, Jun WOO NAM, Heon JUNG, Sung KYU KANG a Kwan-Young LEE. Preparation of LaCoO₃ with high surface area for catalytic combustion by spray-freezing/freeze-drying method. *Natural Gas Conversion VII, Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium*. 147. Elsevier, 2004, 2004, s. 463-468. Studies in Surface Science and Catalysis. ISBN 9780444515995. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2991(04)80095-8

[10] KHLJUSTOVA, Anna, Nikolay SIROTKIN, Valeriy TITOV a Alexander AGAFONOV. Effect of low-temperature underwater plasma produced of new properties of Mo–Ti mixed oxide composites for electron transport layer in the dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, **858**, 157664. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2020.157664

[11] BUSCA, G., M. DATURI, E. FINOCCHIO, V. LORENZELLI, G. RAMIS a R.J. WILLEY. Transition metal mixed oxides as combustion catalysts: preparation, characterization and activity mechanisms. *Catalysis Today*. 1997, **33**(1-3), 239-249. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/S0920-5861(96)00112-5

[12] GANZOURY, Mohamed A., Saloumeh GHASEMIAN, Nan ZHANG, Matt YAGAR a Charles-François DE LANNOY. Mixed metal oxide anodes used for the electrochemical degradation of a real mixed industrial wastewater. *Chemosphere*. 2022, **286**(1), 131600. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131600

[13] MŮCK, Jáchym, Jaroslav KOCÍK, Martin HÁJEK, Zdeněk TIŠLER, Karel FROLICH a Aleš KAŠPÁREK. Transition metals promoting Mg-Al mixed oxides for conversion of ethanol to butanol and other valuable products: Reaction pathways. *Applied Catalysis A: General*. 2021, **626**, 118380. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2021.118380

[14] LOUIS, Heba K. a Esmat AMIN. Burnup and neutronic analysis for UOX and MOX fuel assemblies in VVER reactor. *Annals of Nuclear Energy*. 2021, **164**, 108586. ISSN 03064549. Dostupné z: doi:10.1016/j.anucene.2021.108586

[15] GARBA, Zaharaddeen N., Weiming ZHOU, Mingxi ZHANG a Zhanhui YUAN. A review on the preparation, characterization and potential application of perovskites as adsorbents for wastewater treatment. *Chemosphere*. 2020, 244(4). ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125474

- [16] ZHU, Junjiang a Arne THOMAS. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009, **92**(3-4), 225-233. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2009.08.008
- [17] FENDRI, Ahmed, Olfa KANOUN a Andreas BUCHHOLZ. Temperature effect on the complex conductivity of Adblue. In: *2015 IEEE 12th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD15)*. IEEE, 2015, 2015, s. 1-4. ISBN 978-1-4799-1758-7. Dostupné z: doi:10.1109/SSD.2015.7348252
- [18] ZHONG, Shifa, Yuanyuan SUN, Hongchuan XIN, Chunpeng YANG, Lei CHEN a Xuebing LI. NO oxidation over Ni–Co perovskite catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2015, **275**, 351-356. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2015.04.046
- [19] IQBAL, Shahid, Ismat BIBI, Sadia ATA, Shagufta KAMAL, Sobhy M. IBRAHIM a Munawar IQBAL. Gd and Co-substituted LaNiO₃ and their nanocomposites with r-GO for photocatalytic applications. *Diamond and Related Materials*. 2020, **110**. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2020.108119
- [20] FERRI, D. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998, **16**(2), 119-126. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/S0926-3373(97)00065-9
- [21] LIMA, Sania Maria de a José Mansur ASSAF. Synthesis and Characterization of LaNiO₃, LaNi(1-x)Fe xO₃ and LaNi(1-x)Co xO₃ Perovskite Oxides for Catalysis Application. *Materials Research*. 2002, **5**(3), 329-335. ISSN 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/S1516-14392002000300018
- [22] NORMAN, A.K a M.A MORRIS. The preparation of the single-phase perovskite LaNiO₃. *Journal of Materials Processing Technology*. 1999, **92-93**, 91-96. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/S0924-0136(99)00187-9
- [23] HARIKRISHNAN, M. P. a A. Chandra BOSE. LaNiO₃ perovskite oxides by co-precipitation method as electrode for high performance supercapacitor. In: *AIP Conf. Proc. 2115*. AIP Publishing, 2019, 2019, s. 030129-. Dostupné z: doi:10.1063/1.5112968
- [24] PANNEERSELVAM, M. a K. J. RAO. Microwave preparation and sintering of industrially important perovskite oxides: LaMO₃ (M = Cr, Co, Ni). *Journal of Materials Chemistry*. 2003, **13**(3), 596-601. ISSN 09599428. Dostupné z: doi:10.1039/b211602b

- [25] WANG, Yanping, Junwu ZHU, Xujie YANG, Lude LU a Xin WANG. Preparation and characterization of LaNiO₃ nanocrystals. *Materials Research Bulletin*. 2006, 41(8), 1565-1570. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2005.11.017
- [26] LING, Yun, Wei REN, Xiao-qing WU, Liang-ying ZHANG a Xi YAO. Preparation and properties of conductive LaNiO₃ thin films by a thermal decomposition of water-based solutions. *Thin Solid Films*. 1997, 311(1-2), 128-132. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-6090(97)00445-8
- [27] OLIVEIRA, Ângelo A.S., Rodolfo L.B.A. MEDEIROS, Gilvan P. FIGUEREDO, et al. One-step synthesis of LaNiO₃ with chitosan for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018, 43(20), 9696-9704. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2018.03.212
- [28] ZHU, Yongfa, Hai WANG, Peng LIU, Wenqing YAO a Lili CAO. Preparation and conducting performance of LaNiO₃ thin film on Si substrate. *Thin Solid Films*. 2005, 471(1-2), 48-52. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2004.04.023
- [29] WANG, Hai. Preparation of nanosized perovskite LaNiO₃ powder via amorphous heteronuclear complex precursor. *Journal of Materials Science*. 2003, 38(9), 1939-1943. ISSN 00222461. Dostupné z: doi:10.1023/A:1023504514207
- [30] KAO, Chen-Feng a Charng-Lih JENG. Preparation and characterisation of lanthanum nickel strontium oxides by combined coprecipitation and molten salt reactions. *Ceramics International*. 2000, 26(3), 237-243. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/S0272-8842(99)00048-6
- [31] HWANG, Kyu-Seog a Byung-Hoon KIM. Preparation of highly oriented LaNiO₃ thin films by spin-coating technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1999, 14(2), 203-207. ISSN 09280707. Dostupné z: doi:10.1023/A:1008742218033
- [32] KAO, Chen-Feng a Charng-Lih JENG. Preparation and characterization of lanthanum nickel oxides by combined coprecipitation and molten salt reactions. *Ceramics International*. 1999, 25(4), 375-382. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/S0272-8842(98)00047-9
- [33] POČUČA, M., G. BRANKOVIĆ, Z. BRANKOVIĆ, D. VASILJEVIC-RADOVIĆ a D. POLETI. Optimization of processing parameters for preparation of LaNiO₃ thin films from the citrate precursors. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, 27(2-3),. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.021

- [34] HUANG, Hui a Xi YAO. Preparation of LaNiO₃ thin films by mist plasma evaporation. *Thin Solid Films*. 2004, 462-463(9), 123-126. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2004.05.078
- [35] HUANG, Hui a Xi YAO. Preparation of LaNiO₃ thin films by mist plasma evaporation from aqueous precursor. *Materials Chemistry and Physics*. 2004, 87(1), 134-137. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2004.05.017
- [36] LE, Ngo Thi Hong, José M. CALDERÓN-MORENO, Mónica POPA, Daniel CRESPO, Le VAN HONG a Nguyen Xuan PHUC. LaNiO₃ nanopowder prepared by an 'amorphous citrate' route. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006, 26(4-5), 403-407. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.004
- [37] CHEN, X.Y., K.H. WONG, C.L. MAK, J.M. LIU, X.B. YIN, M. WANG a Z.G. LIU. The orientation-selective growth of LaNiO₃ films on Si(100) by pulsed laser deposition using a MgO buffer. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2002, 75(4), 545-549. ISSN 0947-8396. Dostupné z: doi:10.1007/s003390101048
- [38] BĚLINA, Petr, Galina SÁDOVSKÁ, Veronika KREJČÍKOVÁ, Žaneta DOHNALOVÁ a Petra ŠULCOVÁ. Preparation of LaNiO₃ perovskite by oxalate and carbonate precursor method for utilization as catalyst for high-temperature decomposition of N₂O. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, 138(6), 4197-4202. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-019-08596-9
- [39] JIA, Jiqiang, Gaoyang ZHAO, Xin WANG a Li LEI. Preparation of a finely patterned LaNiO₃ film via chemical modification. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016, 27(5), 5211-5216. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-016-4415-7
- [40] Li, JK & Yao, Xizhi & Zhang, L.-Y. (2004). The preparation of the single-phase perovskite conductive LaNiO₃ films on different substrates. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 5774. 184-187. Dostupné z: doi:10.1117/12.607561.
- [41] HWANG, Kyu-Seog a Byung-Hoon KIM. Preparation of Highly Oriented LaNiO₃ Thin Films by Spin-Coating Technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1999, 14(2), 203-207. ISSN 09280707. Dostupné z: doi:10.1023/A:1008742218033
- [42] ONG, M.H., L. LU a M.O. LAI. Preparation of LaNiO₃ Thin Film Electrode Grown by Pulsed Laser Deposition. *Materials Science Forum*. 2003, 437-438, 33-36. ISSN 1662-9752. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.437-438.33

- [43] NAIR, Mahesh Muraleedharan, Serge KALIAGUINE a Freddy KLEITZ. Nanocast LaNiO₃ Perovskites as Precursors for the Preparation of Coke-Resistant Dry Reforming Catalysts. *ACS Catalysis*. 2014, 4(11), 3837-3846. ISSN 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/cs500918c
- [44] MUROYAMA, Hiroki, Chikara SABURI, Toshiaki MATSUI a Koichi EGUCHI. Ammonia decomposition over Ni/La₂O₃ catalyst for on-site generation of hydrogen. *Applied Catalysis A: General*. 2012, 443-444(11), 119-124. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2012.07.031
- [45] KURAS, M., R. ROUCOU a C. PETIT. Studies of LaNiO₃ used as a precursor for catalytic carbon nanotubes growth. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007, 265(1-2), 209-217. ISSN 13811169. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2006.10.014
- [46] YUASA, Masayoshi, Hiroshi IMAMURA, Masatoshi NISHIDA, Tetsuya KIDA a Kengo SHIMANOE. Preparation of nano-LaNiO₃ support electrode for rechargeable metal-air batteries. *Electrochemistry Communications*. 2012, 24(10), 50-52. ISSN 13882481. Dostupné z: doi:10.1016/j.elecom.2012.08.015
- [47] ALONSO, José Antonio a María Jesús MARTÍNEZ-LOPE. Preparation and crystal structure of the deficient perovskite LaNiO_{2.5}, solved from neutron powder diffraction data. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. 1995, (17), 2819-2824. ISSN 0300-9246. Dostupné z: doi:10.1039/DT9950002819
- [48] ZHANG, X.D., X.J. MENG, J.L. SUN, et al. Preparation of LaNiO₃ thin films with very low room-temperature electrical resistivity by room temperature sputtering and high oxygen-pressure processing. *Thin Solid Films*. 2008, 516(6), 919-924. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2007.04.162
- [49] DJANI, F., M. OMARI a A. MARTÍNEZ-ARIAS. Synthesis, characterization and catalytic properties of La(Ni,Fe)O₃-NiO nanocomposites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2016, 78(1), 1-10. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-015-3929-4
- [50] HAIBEL, Elena, Ekkehard FÜGLEIN, Anne S. SCHULZE a Dirk WALTER. Thermal decomposition of carbonated lanthanum hydroxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, **138**(5), 3571-3575. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-019-08461-9

[51] CARNEY, C.S., R.E. CHINN, Ö.N. DOĞAN a M.C. GAO. Isothermal decomposition kinetics of nickel (II) hydroxide powder. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, **644**, 968-974. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2015.03.256