

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2023

Ondřej Chovanec

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Cu-Li-Al směsné oxidy odvozené z podvojných vrstevnatých hydroxidů:
příprava a vlastnosti

Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Ondřej Chovanec**
Osobní číslo: **C20109**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Cu-Li-Al směsné oxidy odvozené z podvojných vrstevnatých hydroxidů: příprava a vlastnosti**
Téma práce anglicky: **Cu-Li-Al mixed oxides derived from layered double hydroxides: preparation and properties**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte odbornou rešerši na téma Li-Al podvojných vrstevnatých hydroxidů a směsných oxidů soustředící se na jejich přípravu a specifické vlastnosti. Popište potenciál Li-Al směsných oxidů s obsahem Cu jako heterogenních katalyzátorů.
2. Připravte Cu-Li-Al směsné oxidy rozkladem podvojných vrstevnatých hydroxidů.
3. Změřte a analyzujte vybrané povrchové vlastnosti připravených oxidů pomocí experimentálních metod zaměřených na teplotně programové techniky.
4. Získaná data z charakterizace materiálů zhodnoťte a diskutujte.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Karel Frolich, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Alena Komersová, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

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

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

V Pardubicích dne 28.06. 2023

Chovanec Ondřej

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych tímto poděkovat Ing. Karlu Frolichovi, PhD. za odborné vedení, trpělivost, rady a čas věnovaný ke zpracování této bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Janu Malinovi za poskytnuté rady, a hlavně za pomoc při experimentální části a zpracování výsledků. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat rodině za poskytnutou podporu během studia.

ANOTACE

Bakalářská práce je zaměřená na směsné oxidy Cu-Li-Al vytvořené tepelným rozkladem podvojných vrstevnatých hydroxidů. Zabývá se především jejich redoxními a acidobazickými vlastnostmi. Byly studovány směsné oxidy o různém zastoupení přechodového kovu ve struktuře.

Vybrané vlastnosti směsných oxidů byly studovány pomocí experimentálních technik teplotně programovaných, jako je teplotně programovaná redukce s H_2 , a desorpce s CO_2 a NH_3 , čímž byl získán popis o množství redoxních, bazických a kyselých center na povrchu směsného oxidu, která se uplatňují při katalýze např. Guerbetovy reakce při přípravě vyšších alkoholů. Údaje o množství aktivních center byly doplněny o další dostupné strukturní informace, z technik rentgenové difrakční analýzy a N_2 -fyzisorpce. Pomocí těchto technik byla ověřena struktura materiálů, prostudována textura a teplotní stabilita.

KLÍČOVÁ SLOVA

podvojně vrstevnaté hydroxidy, Cu-Li-Al, směsné oxidy kovů, charakterizace povrchu

ANNOTATION

The bachelor's thesis is focused on Cu-Li-Al mixed oxides formed by the thermal decomposition of layered double hydroxides. It mainly deals with their redox and acid-base properties. Mixed oxides with variable content of the transition metal in the structure were studied.

Selected properties of mixed oxides were studied using temperature-programmed experimental methods, such as temperature-programmed reduction with H₂, and desorption with CO₂ and NH₃, thus obtaining a description of the amount of redox, basic and acid centres on the surface of the mixed oxide, which would apply in the catalysis of the Guerbet reaction for synthesis of higher alcohols. The data on the number of active centres were supplemented with other available structural information from the techniques of X-ray diffraction analysis and N₂-physisorption. Using these techniques, the structure of the materials was verified, the texture and thermal stability were studied.

KEYWORDS

layered double hydroxides, Cu-Li-Al, mixed metal oxides, surface characterization

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	11
SEZNAM TABULEK.....	12
SEZNAM ROVNIC	12
SEZNAM ZKRATEK	13
1 ÚVOD.....	13
2 TEORIE.....	14
2.1 Podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH).....	14
2.1.1 LDH materiály s Li-Al kovy.....	15
2.1.2 Příprava LDH materiálů.....	16
2.1.3 Kalcinace	18
2.1.4 Směsné oxidy	18
2.1.5 Rehydratace	19
2.2 Katalýza	20
2.2.1 Homogenní katalýza	21
2.2.2 Heterogenní katalýza	21
2.2.3 Biokatalýza	22
2.3 Analytické metody	22
2.3.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	22
2.3.2 Optická emisní spektrometrie (ICP-OES)	23
2.3.3 N ₂ – fyzisorpce.....	24
2.3.4 Teplotně programované metody (TPD a TPR).....	27
2.3.5 Hmotnostní spektrometrie (MS).....	29
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	31
3.1 Syntéza.....	31
3.2 ICP-OES	32
3.3 XRD	32
3.4 N ₂ -fyzisorpce	33
3.5 TPD a TPR.....	33

4	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE	36
4.1	Skutečné molární poměry kovů	36
4.2	XRD	37
4.3	Specifický povrch a distribuce pórů (N ₂ -fyzisorpce)	39
4.4	Acidobazické vlastnosti	41
4.4.1	Množství bazických center (CO ₂ -TPD)	42
4.4.2	Množství kyselých center (NH ₃ -TPD)	45
4.5	Oxidačně-redukční vlastnosti	48
	ZÁVĚR	50
	Použitá literatura	52

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Struktura brucitu [6]	14
Obrázek 2 – Obecná struktura podvojných vrstevnatých hydroxidů [11]	15
Obrázek 3 – Li-Al LDH [14]	16
Obrázek 4 – Rozklad močoviny ve vodném prostředí [20]	17
Obrázek 5 – Paměťový efekt [29]	20
Obrázek 6 – Průběh nekatalyzované a katalyzované reakce [30]	21
Obrázek 7 - Difraktogram mědi [33]	23
Obrázek 8 – Schéma ICP-OES [35]	24
Obrázek 9 – Typy adsorpčních izoterem [38]	25
Obrázek 10 – Tvary hysterézních smyček [38]	26
Obrázek 11 - Desorpční křivky Mg-Al směsných oxidů [7]	28
Obrázek 12 - H ₂ redukční křivky pro čisté vzorky CuO kalcinovaných při teplotách: 500, 600 a 700 °C [42]	29
Obrázek 13 – Schéma hmotnostního spektrometru [44]	30
Obrázek 14 – Micromeritics AutoChem II 2920	33
Obrázek 15 – Schéma zařízení AutoChem II 2920 [30]	34
Obrázek 16 – Difraktogram LDH	37
Obrázek 17 - Difraktogram směsných oxidů	38
Obrázek 18 – N ₂ -fyzisorpční izotermy vzorků směsných oxidů	39
Obrázek 19 – Distribuce pórů na povrchu vzorků směsných oxidů	40
Obrázek 20 – Desorpční křivka CO ₂ směsných oxidů	42
Obrázek 21 – Normovaná desorpční křivka CO ₂ směsných oxidů	43
Obrázek 22 – Desorpční křivka NH ₃ směsných oxidů	45
Obrázek 23 – Normovaná desorpční křivka NH ₃ směsných oxidů	46
Obrázek 24 – H ₂ redukční křivky směsných oxidů Cu-Li-Al	48

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Navážky chemikálií.....	31
Tabulka 2 – Skutečné molární poměry kovů	36
Tabulka 3 – Hodnoty specifického povrchu	41
Tabulka 4 – Koncentrace bazických center	44
Tabulka 5 – Koncentrace kyselých center	47
Tabulka 6 – Maxima redukčních píků a spotřeba vodíku	49

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1 – Obecný vzorec LDH	14
Rovnice 2 – Braggův zákon	22

SEZNAM ZKRATEK

A ⁿ⁻	Aniont s nábojem n ⁻
BET	Braunauer, Emmett, Teller
HT	Hydrotalcit
ICP-OES	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LDH	Podvojně vrstevnaté hydroxidy
M ²⁺	Kationt s nábojem 2 ⁺
M ³⁺	Kationt s nábojem 3 ⁺
MS	Hmotnostní spektrometr
NLDFT	Nelokální teorie funkcionálu hustoty
TCD	Tepelně vodivostní detektor
TPD	Teplotně programovaná desorpce
TPR	Teplotně programovaná redukce
XRD	Rentgenová difrakční analýzy

1 ÚVOD

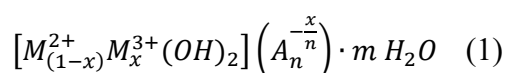
Minerál hydrotalcit byl nalezen prof. K. J. A. Theodorem Scheererem (1813-1875) ve Snarumu, v Norsku. Minerál byl takto nazván pro svůj vysoký obsah vody ('Hydro-') a pro svou podobnost k mastku ('-talc') [1]. Materiál je složen z vrstvené struktury podvojných hydroxidů [2]. Materiály strukturně podobající se hydrotalcitu s jiným složením (jinými kovy a jejich poměry) se nazývají hydrotalcitové materiály nebo také obecně podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH), což jsou minerální a syntetické materiály brucitového typu s kladně nabitými vrstvami směsných hydroxidů kovů. Anionty nacházející se v mezivrstevných prostorech kompenzují kladný náboj kationtové vrstvy [3]. Díky možnosti obsazení různými kationty a anionty o různých molárních poměrech lze připravit mnoho druhů LDH, což má velký potenciál pro jejich studium a aplikace. Své uplatnění nachází v medicíně, průmyslu atd. [4, 5]. LDH tvořené prvky Li a Al, respektive směsné oxidy z nich odvozené, nedostaly v minulosti tolik pozornosti jako LDH a směsné oxidy na bázi prvků Mg/Al, byť se svými vlastnostmi mohou těmto materiálům rovnat, ne-li je předčít. Proto se tato práce bude zabývat studiem LDH a směsných oxidů Li-Al dopovaných mědi, která byla vybrána pro své redoxní a katalytické účinky.

Směsné oxidy lze získat řadou postupů, nicméně v moderních aplikacích figurují podvojně vrstevnaté hydroxidy jako prekurzory, ze kterých se směsné oxidy získávají tepelnou úpravou zvanou kalcinace. V této práci byla zvolena metoda koprecipitace s močovinou (tzv. močovinová syntéza), která se na základě literární rešerše ukázala být jako nejvíce vhodná pro syntézu Li-Al, respektive Cu-Li-Al LDH a směsných oxidů. Metoda poskytuje možnost úpravy složení výsledného směsného oxidu, která je prováděna úpravou poměru jednotlivých kovů na vstupu do syntézní směsi. Úpravy často vedou k ovlivnění vlastností jako např.: (i) struktura (krystalinita), (ii) specifický povrch, (iii) distribuce velikosti pórů, (iv) acidita, (v) bazicita, (vi) redukovatelnost přechodového kovu. Tyto změny vlastností jsou dány vzájemnou interakcí různých kovů obsažených ve výsledných směsných oxidech. Samotné směsné oxidy Li-Al disponují acidobazickými vlastnostmi, které zajišťují Lewisovská a Brønstedova centra. Přidáním mědi do Li-Al lze tento směsný oxid obohatit o redoxní vlastnosti. Modifikovaný směsný oxid lze považovat za bi-funkční katalyzátor, neboť disponuje acidobazickými a redoxními vlastnostmi. Pro definování vlastností řady čtyř Cu-Li-Al směsných oxidů připravených v této práci byla použita řada experimentálních technik, a to: (i) emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, (ii) rentgenově difrakční analýza, (iii) N₂-fyzisorpce, (iv) teplotně programované techniky, do kterých spadá desorpce amoniaku, oxidu uhličitého a redukce mědi v proudu plynného vodíku.

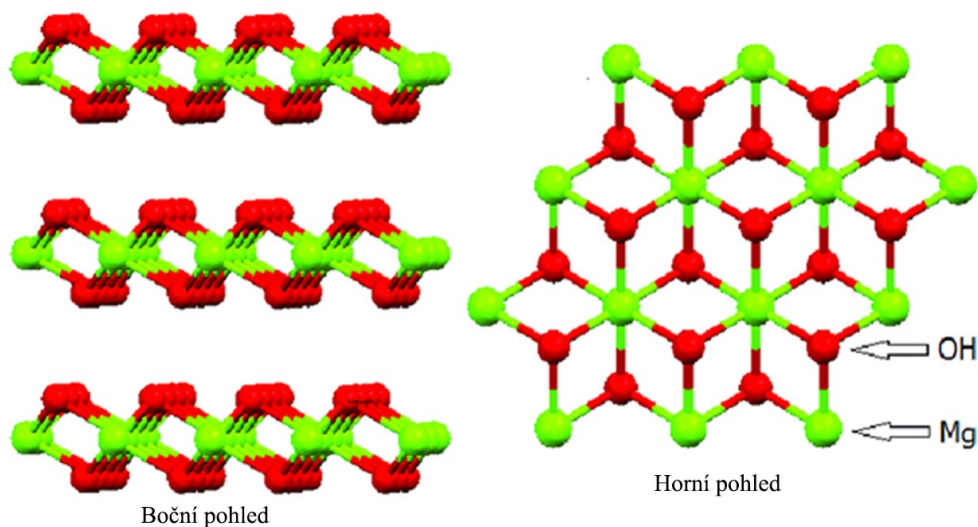
2 TEORIE

2.1 Podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH)

Hydrotalcit (HT) patří do skupiny aniontových jílovitých minerálů se dvouvrstvou hydroxidovou strukturou, které se přirozeně vyskytují v přírodě. Podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH), do kterých spadají i HT, mají široké uplatnění pro své vlastnosti a možnosti obsazení různými kationty a anionty o různých molárních poměrech. Materiály jsou si podobné pro svou dvouvrstvou strukturu, obsah aniontu v mezivrstvě, kde HT obsahují CO_3^{2-} , obsah krystalové vody atd. Obecný vzorec pro LDH je znázorněn níže.



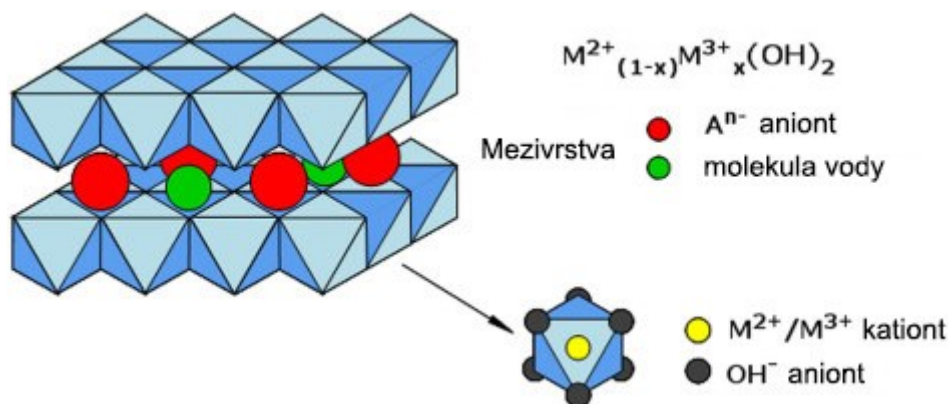
kde M^{2+} jsou např. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , M^{3+} jsou např. Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} a A^n jsou např. OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} . Hodnota x se pohybuje v rozmezí 0,1 – 0,5. Kovové ionty obsazují pozice v oktaedrálně koordinované vrstvě hydroxidu, podobné minerálu brucitu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), (Obrázek 1),



Obrázek 1 – Struktura brucitu [6]

zatímco anionty a krystalová voda se vyskytují v aniontové mezivrstvě (Obrázek 2). Kladný náboj vrstvy kovových iontů je kompenzován záporným nábojem mezivrstvy anion-voda, kde nejčastějším kompenzujícím iontem je OH^- , a také CO_3^{2-} . LDH obsahují dva typy OH^- iontů, první typ představuje Brønstedova bazická centra. Oproti tomu druhý typ je součástí kationtové vrstvy a představuje slabá bazická Lewis centra [7, 8]. Katalytická aktivita není dána pouze bazicitou LDH, ale také její krystalinitou. Pojem krystalinita je definován jako poměr obsahu

krystalického podílu vzorku a amorfní fáze [9]. Materiály s vyšší krystalinitou jsou více bazické a mají vyšší katalytickou aktivitu [10]. Obecná struktura podvojných vrstevnatých hydroxidů pak vypadá následovně.

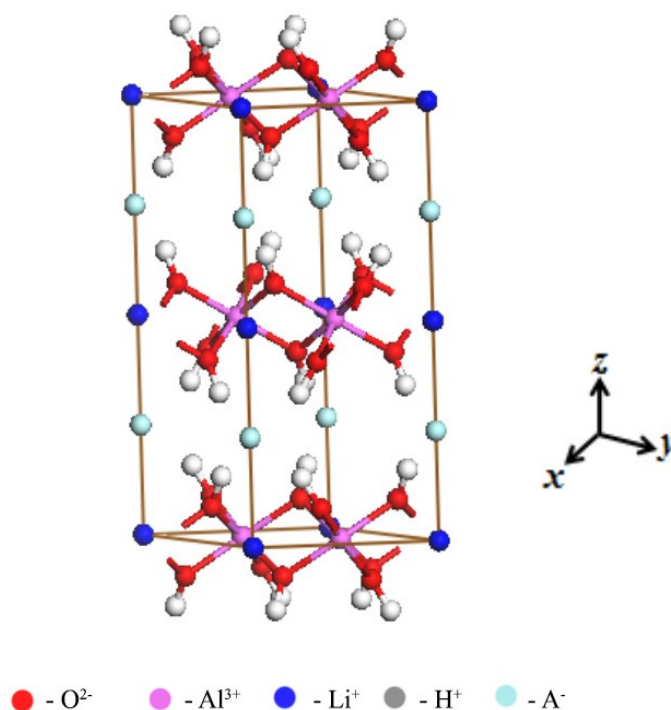


Obrázek 2 – Obecná struktura podvojných vrstevnatých hydroxidů [11]

Své uplatnění nachází primárně v katalýze, nebo jako nosiče katalyzátorů, především pro jejich acidobazické vlastnosti. Uplatňují se při aldolizacích, oxidačně-redukčních, kondenzačních reakcích a transesterifikaci. Další využití nachází ve fotokatalýze, adsorpci a retardéry hoření [12].

2.1.1 LDH materiály s Li-Al kovy

Li-Al LDH je jedinečná a zatím méně prostudovaná forma LDH, protože kation lithia je pouze jedním z kationtů alkalických kovů, které mohou být zabudovány do struktury LDH, aniž by došlo k porušení oktaedrální struktury. Ve struktuře Li-Al LDH jsou kationty Li^{+} umístěny na volných oktaedrických místech ve vrstvě $Al(OH)_3$, ve které ionty Al^{3+} zaujímají 2/3 oktaedrických míst, a přispívají tak ke kladným nábojům hydroxidových vrstev (Obrázek 3). Další důležitou vlastností je, že hustota náboje vrstvy Li-Al LDH je nejvyšší ze všech známých LDH. V praktických aplikacích LDH mohou být tedy Li-Al LDH preferovány před M^{2+}/M^{3+} LDH kvůli jejich vyšší aniontové výměnné kapacitě. Tato vlastnost může být také užitečná, když jsou aktivní kovové komplexy ukotveny během přípravy katalyzátoru [13].



Obrázek 3 – Li-Al LDH [14]

2.1.2 Příprava LDH materiálů

LDH mohou být syntetizovány různými technikami v závislosti na specifických požadavcích a vlastnostech sloučenin. Obecným principem přípravy je hydrolýza kovů v alkalickém prostředí, aby došlo k vytvoření daného směšného hydroxidu. Poté dochází ke kondenzaci na finální formu hydroxidu, a nakonec se produkt separuje z reakční směsi. Pro syntézu homogenního M^{2+}/M^{3+} LDH je optimální poměr $M^{3+} / (M^{3+} + M^{2+})$ v rozmezí 0,17 až 0,34 [15]. Je třeba poznamenat, že se tento poměr může více či méně měnit v závislosti na druhu srážených kovů. Mezi široce uplatitelné způsoby přípravy LDH patří: ko-precipitace při konstantním pH s alkáliemi NaOH (+Na₂CO₃), pak při proměnném pH (požadavkem je dosažení přesycení kovů), dále precipitace s močovinou (pomalý rozklad močoviny zajišťuje konstantní pH), hydrotermální syntézy (tzn. ko-precipitace s alkáliemi nebo močovinou v autoklávu při vyšších teplotách i tlacích), sol-gel (například z alkoxidů kovů ve vhodném rozpouštědle), rehydratace na vzduchu případně pod inertním plynem v dekarbonizované vodě (aby se dosáhlo maximální koncentrace OH⁻ skupin jako kompenzačních aniontů), mikrovlnná srážení (ovlivňuje tvorbu micel, lze takto připravit materiály s kovy o různých pH srážení), spalovací syntéza (založená na explozivním rozkladu organických látek, které jsou zdrojem tepla a molekul CO₂ a H₂O, které následně interagují s kovovými ionty) [16, 17].

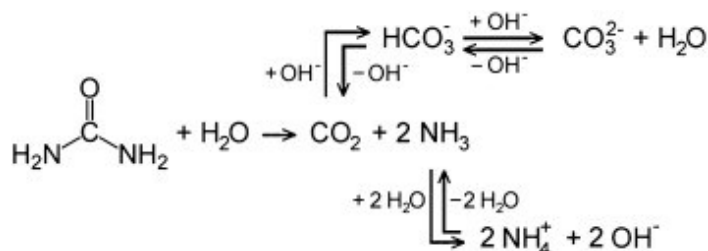
Homogenní syntéza Li-Al LDH během alkalického srážení obvykle probíhá za nadbytku Li vůči maximální stechiometrii Li-Al 1:2, ale ani při nadbytku Li vůči stechiometrii není často dosaženo maximálního množství zabudovaného Li ve struktuře. Poměr Li-Al 1:2 v LDH nelze navýšit z důvodů strukturního uspořádání [18]. Syntéza tohoto LDH je poněkud náročnější pro vyšší hodnotu pH, aby docházelo k hydrolyze Li, proto se volí metody typu močovinné ko-precipitace a hydrotermální syntézy v různém experimentálním uspořádání.

Syntéza srážením (ko-precipitace)

Metoda srážení je pravděpodobně nejhojněji užívána pro možnost přímé syntézy širokého spektra LDH. Principem této metody je příprava dvou výchozích roztoků, kde první obsahuje ionty kovů, ze kterých se bude skládat konečný produkt a druhý roztok obsahuje rozpuštěný hydroxid (např. NaOH), který je často doplněn o uhličitan (např. Na₂CO₃). Roztoky jsou postupně smíchány při udržování konstantního pH, při kterém dochází k srážení přítomných kovů. Volba pH je vázána na požadavek dosažení srážení hydroxidů přítomných kovů (přesycení). Po vysrážení a filtraci se získá syntetický LDH [19].

Hydrolyza močovinou

Hydrolyza močovinou využívá močovinu jako srážecí činidlo namísto hydroxidu (s uhličitanem) jako je u standardní ko-precipitace. Použití močoviny je lepší pro nízký stupeň přesycení během srážení. Močovina je velmi slabá Brønstedova báze (pK_B = 13,8). Je vysoce rozpustná ve vodě a řízená hydrolyza ve vodných roztocích má za následek tvorbu OH⁻ iontů, což zapříčiní zvýšení hodnoty pH roztoku, ve kterém dochází ke srážení hydroxidů kovů a formování LDH. Reakční schéma hydrolyzy močoviny je znázorněno níže (Obrázek 4).



Obrázek 4 – Rozklad močoviny ve vodném prostředí [20]

Kontrola reakční teploty je důležitá, protože ovlivňuje nejen krystalinitu (podíl krystalické fáze LDH), ale také stejnoměrnost a velikost částic. Při nižších teplotách jsou částice větší v důsledku nižší rychlosti nukleace, zatímco při vysokých teplotách jsou částice menší a jednotnější [16, 20, 21].

2.1.3 Kalcinace

Kalcinace je obecně proces, při které se působením teploty mění fyzikální a chemické vlastnosti dané látky. Účelem kalcinace je obvykle odstranění vody, která může být přítomna jako krystalová nebo strukturní, nebo odstranění oxidů siřičitého, oxidu uhličitého a jiné těkavé složky z mezivrstev. Dále může sloužit v určitých případech k oxidaci části nebo celku [22].

Kalcinací LDH se získávají směsné oxidy s větším měrným (specifickým) povrchem než LDH a odlišnými vlastnostmi (delaminovaného) povrchu. Teplota kalcinace těchto materiálů se liší v závislosti na jejich využití a složení. Rozklad syntetizovaných LDH probíhá obecně ve čtyřech krocích: (i) vypařování adsorbované vody (do 100 °C), (ii) odstranění vody z mezivrstvy (do 200 °C), (iii) dehydroxylace a dekarbonizace LDH (až 350 °C) a (iv) dekarbonizace (až do 550 °C). V rozmezí teplot 350-600 °C, ztrácejí kalcinované LDH svoji strukturu a vytvářejí aktivní oxidy kovů. Hodnota cílené teploty kalcinace může být pro každý druh LDH jiná, v závislosti na obsažených kovech ve struktuře a možné tvorbě spinelů, které jsou z pohledu katalýzy nechtěným produktem kalcinace. Spinely mohou totiž vést k výraznému snížení specifického povrchu materiálu, a s tím pak související inaktivitě připraveného směsného oxidu v uvažované katalyzované reakci [19].

2.1.4 Směsné oxidy

Na rozdíl od jednoduchých oxidů jsou směsi oxidů založeny na alespoň dvou kovových nebo polokovech, které je třeba při syntéze materiálu úzce sdružovat. V katalýze se používá několik typů směsí oxidů, mezi nimi zeolity a zeotypy, fylosilikáty atd. [23].

Vlastnosti směsných oxidů závisí na mnoha parametrech, jako je složení směsného oxidu, druh a množství přítomných příměsí a případných nečistot. Vlastnosti směsných oxidů připravených rozkladem LDH mohou být ovlivněny syntézními podmínkami LDH a podmínkami kalcinace, jako je rychlost ohřevu, teplota, čas a atmosféra tepelného zpracování. Nejdůležitějšími vlastnostmi připravených směsných oxidů jsou proměnné acidobazické vlastnosti, paměťový efekt, vysoká krystalinita a tvorba nestechiometrických spinelů. Výhodou směsných oxidů připravených z LDH, oproti směsí oxidů připravených mechanicky (mletí), nanesených oxidů na (inertních) nosičích – impregnované atd., je obecně vyšší měrný povrch a vyšší vzájemná interakce různých kovů přinášející synergické efekty. Přítomnost souvislých strukturních rovin a strukturních defektů vzniklých kalcinací původních LDH dávající vznik koordinačně jak nasycených, tak i nenasycených iontů na povrchu směsného oxidu, které mohou představovat aktivní centra pro adsorpci molekul a pro jejich reakce.

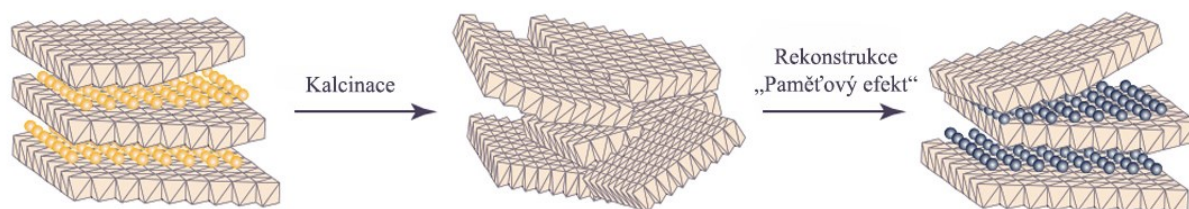
Acidobazické vlastnosti směsných oxidů lze snadno modifikovat zavedením vhodných kationtů během přípravy. Oxidy odvozené z LDH jsou považovány především za bazické oxidy. Síla bazických míst může být ovlivněna molárním poměrem kationtů. V případě směsných oxidů Mg-Al se počet bazických míst zvyšuje se zvyšujícím se množstvím Mg. Směsný oxid s poměrem $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3 = 5,23$ vykazoval nejvyšší počet Brönstedových bazických míst na jednotku plochy porézní struktury. Brönstedova centra se kalcinací transformují na Lewisova centra. Směsné oxidy mají tři typy aktivních povrchových bazických míst: nejsilnější izolovaná nenasycená O^{2-} místa, středně silná O^{2-} místa umístěná v blízkosti kationtů kovů ($\text{Me}^{n+}-\text{O}^{2-}$ páry) a slabá bazická místa, která souvisí s OH^- skupinou [24]. Kovové kationty vystavené na povrchu mohou být koordinačně nenasycené a jsou považovány za Lewisova kyselá centra [25].

Redoxní vlastnosti směsných oxidů závisí na jejich složení. Pokud je směsný oxid tvořen např. z Mg a Al, nebude vykazovat velkou redoxní aktivitu, za přijatelných podmínek, z důvodů nepřítomnosti prvku, který je schopen se redukovat nebo oxidovat za běžných reakčních teplot ($150 - 500\text{ }^\circ\text{C}$). Prvky, které vykazují dobré redoxní vlastnosti jsou tzv. přechodové kovy, jedná se o prvky, které mají valenční elektrony v 3d orbitalu, jsou také ve velmi těsné blízkosti, pokud jde o energetické hladiny, k orbitalu 4s. Malá energetická mezera mezi těmito orbitály je schopna poskytnout přechodným kovům různé oxidační stavy, stejně jako všechny další speciální chemické vlastnosti. Příkladem nejpoužívanějších redoxních kovů jsou Cu (pro svou jednodušší dostupnost), Ti, V, Mn, Co, Ni atd. [26].

2.1.5 Rehydratace

LDH, které jsou přeměněny na směsné oxidy s periklasovou strukturou, jsou prakticky reverzibilní. Struktura LDH je rekonstruována rehydratací směsných oxidů. Tento jev je známý jako paměťový efekt. Rehydrataci lze provést vystavením kalcinovaného LDH v dusíku nasyceném vodní párou nebo ponořením kalcinovaného LDH do dekarbonizované vody. Rekonstruovaný LDH obsahuje v mezivrstvách ionty OH^- . Rehydratace mohou probíhat vsádkově v reaktoru s dekarbonizovanou vodou a inertní atmosférou nebo průtokově, kde se vzorek nachází v lóži, přes který proudí kapalina pod inertem. S vhodnými anionty a prouděním kapaliny dojde k rekonstrukci mezivrstvy OH^- . Když se rehydratace provádí na vzduchu nebo ve vodě s obsahem CO_2 , ionty CO_3^{2-} jsou zabudovány do mezivrstev. Bylo pozorováno, že rekonstruovaný LDH produkoval vyšší Brönstedovu zásaditost v důsledku přítomnosti OH^- aniontů ve

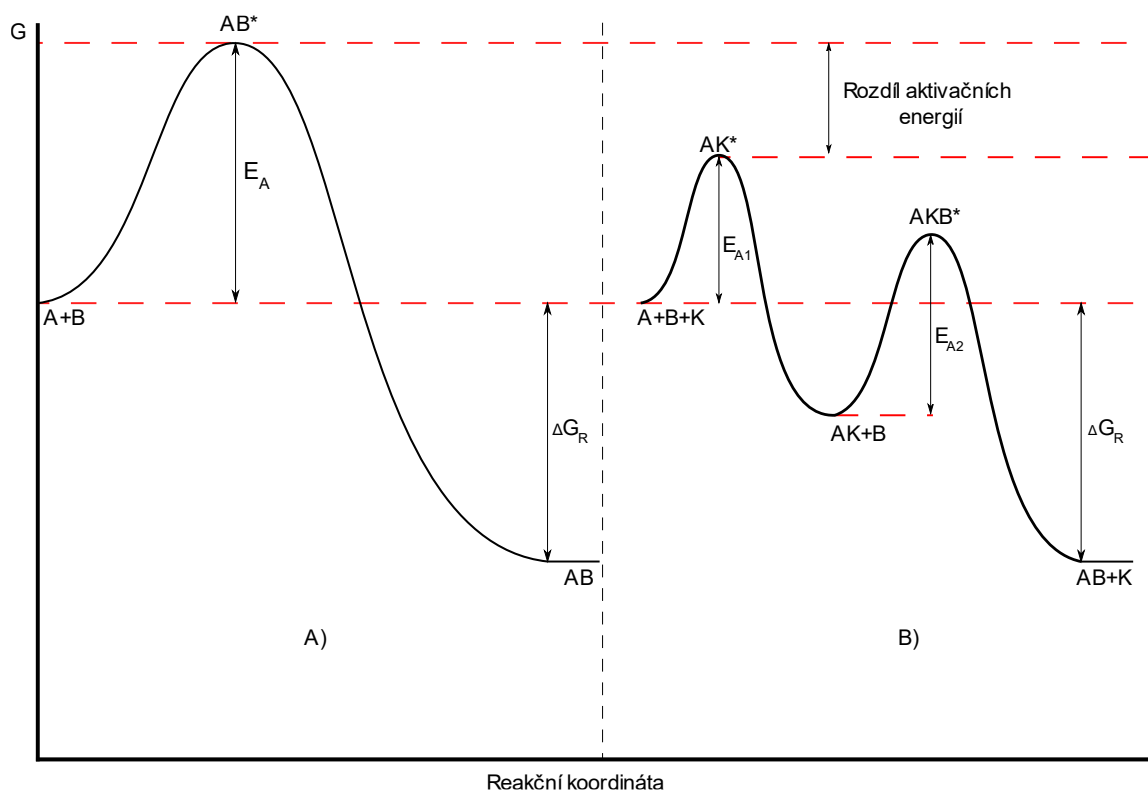
srovnání s přítomnými CO_3^{2-} ionty v syntetizovaném LDH [27]. Různé anionty mohou být začleněny využitím paměťového efektu (Obrázek 5) [28]. Je třeba poznamenat, paměťový efekt není univerzální a pouze některé typy materiálů jsou schopny této reverzibilní přeměny mezi oxidickou a původní vrstvenou hydroxidovou formou. Schopnost aniontové výměny a paměťový efekt jsou důležité při přípravě LDH s vysoce definovanou strukturou a složením.



Obrázek 5 – Paměťový efekt [29]

2.2 Katalýza

Reakce, které za běžných podmínek (standardní teploty) probíhají pomalu, je možné zprostředkovat pomocí přidané látky (katalyzátoru), která změní mechanismus reakce natolik, že reakce bude probíhat dostatečně rychle již při nízkých teplotách než reakce bez oné látky. Primárně se jedná o snížení aktivační energie reakce, z čehož lze odvodit i zvýšení její rychlosti. Katalyzátor neovlivňuje chemickou rovnováhu, protože ovlivňuje jak reakci ve směru produktů, tak i reaktantů (reversibilní). Princip snížení aktivační energie (E_A) je zobrazen níže (Obrázek 6). Aplikace katalyzátorů nacházejí ve světě široká uplatnění a jsou používány přibližně v 90 % všech chemických výrobních procesů. Katalýzu rozdělujeme do několika skupin: homogenní katalýza, heterogenní katalýza, biokatalýza, a v neposlední řadě fotokatalýza.



Obrázek 6 – Průběh nekatalyzované a katalyzované reakce [30]

2.2.1 Homogenní katalýza

V homogenní katalýze se nachází reaktanty a katalyzátor ve stejné fázi. Výhodou homogenní katalýzy je, že reakce je katalyzována a látky reagují v celém objemu, každá molekula katalyzátoru může sloužit jako aktivní centrum. Hlavní nevýhodou homogenní katalýzy je následná separace samotného katalyzátoru od produktů, nezreagovaných látek a případných inertů. Příkladem homogenní katalyzované reakce může být transesterifikace olejů za pomoci kyseliny nebo zásady [31].

2.2.2 Heterogenní katalýza

V heterogenní katalýze se nachází reaktanty a katalyzátor v rozdílných fázích. Nejčastěji se jedná o pevný katalyzátor a reaktanty ve formě plynu, kde důležitou roli hraje difúze plynu. Aktivní katalytická centra se nachází na povrchu porézní struktury katalyzátoru. Důležitá je koncentrace a distribuce katalytických center na povrchu. Principem je interakce jednoho reaktantu s povrchem ve fyzikálním procesu adsorpce, tak že chemická vazba reaktantu zeslábne a poté se přeruší. Tímto látka přechází do aktivovaného stavu a následně dochází k reakci s dalším reaktantem. Po ukončení reakce dochází k desorpci produktu a katalyzátor znovu interaguje

s další reakční komponentou. Pevné katalyzátory, respektive jejich povrch může být zanášen nežádoucími látkami nebo produkty reakce, v horším případě může nastat deaktivace vlivem katalytických jedů (příkladem mohou být sulfidy). Příkladem heterogenně katalyzované reakce je například hydrogenace, kde reakční složka je v kapalně či plynné fázi, zatímco katalyzátor ve fázi pevné.

2.2.3 Biokatalýza

Jedná se o enzymatickou katalýzu, která prakticky spadá pod heterogenní katalýzu. Enzymy se vyskytují v rozdílné fázi než ostatní reakční komponenty. V technické praxi lze enzymy použít v rozptýleném stavu, což umožňuje interakci v celém objemu, ale o to náročnější je následující separace. Dalším způsobem, jak vystavit enzymy reakci je nanosení na daný povrch materiálu (tzv. ukotvení na nosiči). Nanosení se provádí více způsoby, často se používá určitá forma impregnace. Impregnaci lze provést absorpcí, přichycením, obalením a kovalentním navázáním na povrch (inertního) nosiče.

2.3 Analytické metody

2.3.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

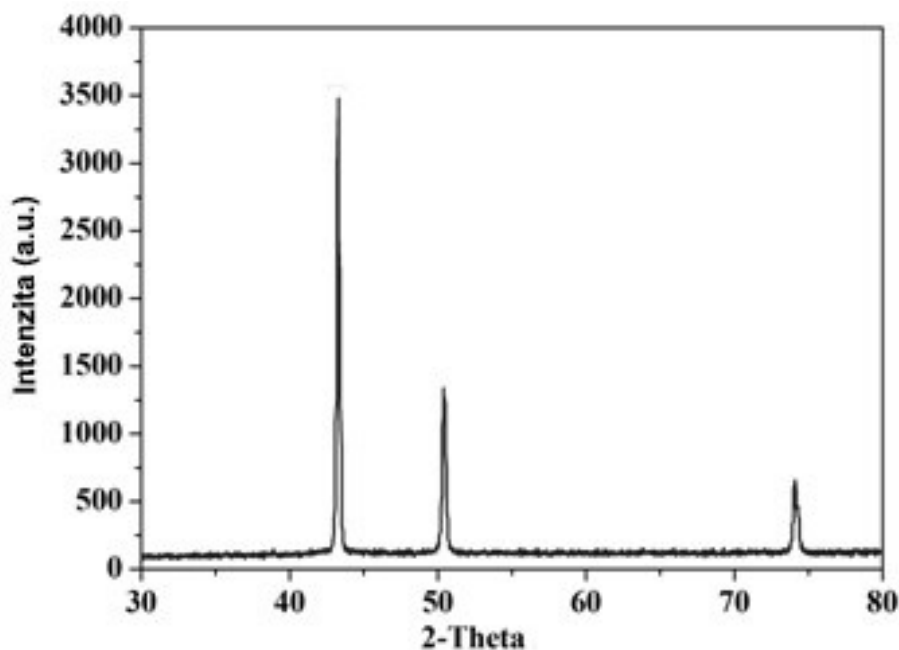
Rentgenová difrakce (XRD) je výkonná nedestruktivní metoda pro charakterizaci krystalických anorganických a organických materiálů. Poskytuje informace o strukturách, fázích, preferovaných krystalových orientacích, a dalších strukturních parametrech, jako je průměrná velikost zrna, krystalinita a defekty krystalů. Rentgenové difrakční linie jsou vytvářeny konstruktivní interferencí monochromatického svazku rentgenových paprsků rozptýleného pod určitými úhly na základě Braggova zákona od každé sady mřížkových rovin ve vzorku.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2)$$

kde n je celé číslo, λ je vlnová délka rentgenového záření, d je mezivětrinná vzdálenost generující difrakci a θ je difrakční úhel.

Výsledkem měření je závislost intenzity záření na úhlu 2θ . Intenzity difrakčních linií jsou určeny rozložením atomů v mřížce. V důsledku toho je obrazec rentgenové difrakce otiskem periodického uspořádání atomů v daném materiálu například pro měď (Obrázek 7). Rent-

genová difrakce jako analytická metoda se uplatňuje v oblasti materiálového inženýrství, farmacie, forenzní vědy, geologických aplikací, mikroelektroniky a výroby skla a také v korozní analýze [32].

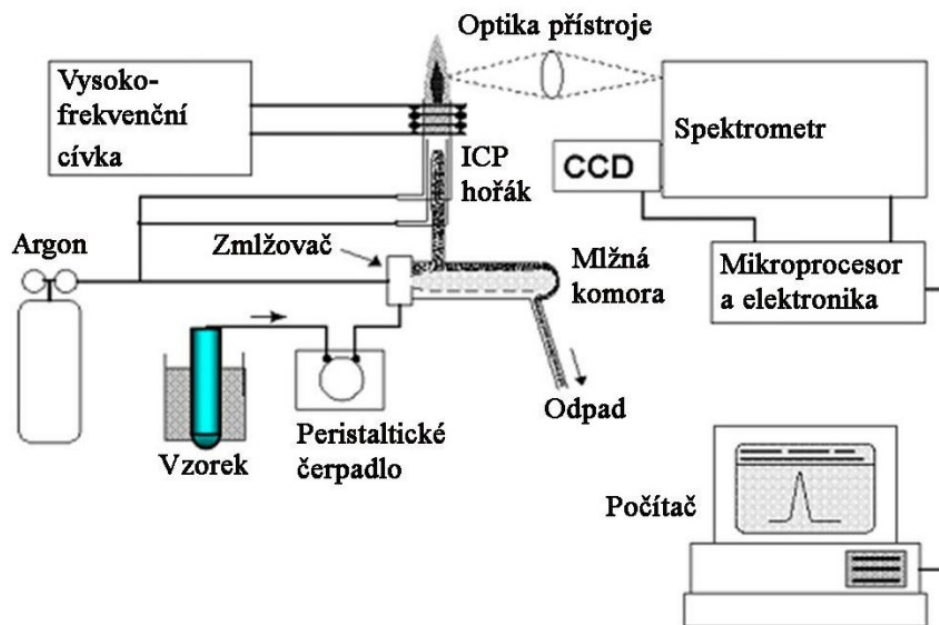


Obrázek 7 - Difraktogram mědi [33]

2.3.2 Optická emisní spektrometrie (ICP-OES)

ICP-OES je jednou z metod optické emisní spektrometrie. Roztok vzorku se zavádí do systému pod vysokým tlakem, který se vyrábí pumpami do rozprašovače, kde se vzorek přemění na aerosol. Rozprašovací komora je mezi zmlžovačem a hořákem, který odvádí přebytečné kapičky v aerosolu odtokem a umožňuje vzorku projít do hořáku. Když je v hořáku přiváděna energie analyzovanému vzorku zvenci, dochází k excitaci prvků (atomů) složek. Pro generování plazma se nejprve do cívky hořáku přivede plynný argon a na pracovní cívku na konci trubky hořáku se přivede vysokofrekvenční elektrický proud. Pomocí elektromagnetického pole vytvořeného v trubici hořáku vysokofrekvenčním proudem se ionizuje plynný argon a vzniká plazma (Obrázek 8). Toto plazma má vysokou elektronovou hustotu a teplotu (10 000 K) a jeho energie se využívá při excitaci vzorku. Když se excitované atomy vrátí do nízkoenergetické polohy, uvolní se energie spojená s přechodem elektronů do základních hladin a získá se charakteristické emisní spektrum příslušného atomu.

Emisní paprsky, které odpovídají vlnové délce fotonu, se shromažďují pomocí různých optik a zařízení s vlnovou délkou se měří pomocí různých detektorů. Typ prvku je určen na základě polohy spektrální čáry, a obsah každého prvku je určen na základě intenzity spektrální čáry [34].



Obrázek 8 – Schéma ICP-OES [35]

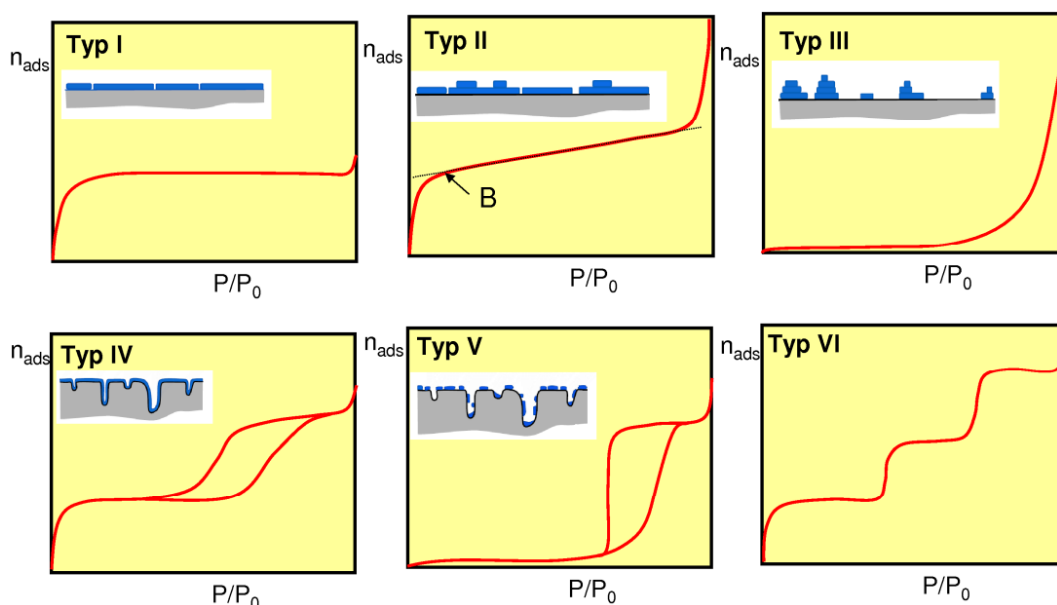
2.3.3 N₂ – fyzisorpce

Adsorpce plynů má zásadní význam pro charakterizaci všech porézních materiálů. Adsorpce je fyzikální děj, kdy dochází k adhezi atomů nebo molekul na daný povrch a vytváří film na povrchu adsorbentu. Všechny pevné i kapalné látky přitahují okolní atomy nebo molekuly plynů. Fyzisorpce je založená na mezimolekulových interakcích zvaných van der Waalovy síly, které jsou však velmi slabé. Energie těchto vazeb je v řádu 20 až 40 kJ/mol. Chemisorpce je oproti fyzisorpci založená na sdílení elektronů mezi adsorbovanou molekulou a povrchem, a jejich energie jsou v řádu 40 až 400 kJ/mol. Aby bylo možné provádět měření fyzisorpce je k zapotřebí pracovat za nízkých teplot. Volba dusíku je nejvhodnější z ekonomického hlediska a jeho snadnou dostupností. Principem je měření tlaku a výpočet množství N₂, který se adsorbuje na daném materiálu při přibližné teplotě 77 K. Výstup je vyjádřen tzv. adsorpční izotermou – závislost adsorbovaného látkového množství nebo objemu adsorbované látky na jejím relativním tlaku při konstantní teplotě. N₂-Fyzisorpce umožňuje stanovení specifického povrchu, např. pomocí teorie Brunauer–Emmett–Teller (BET). Zastoupení jednotlivých velikostí pórů, distribuce pórů, a jejich objemy jsou vyhodnocovány např. metodou Barrett-Joyner-

Halenda (BJH) nebo metodou nelokální korelace-teorie funkcionálu hustoty (NL-DFT) [36, 37]. Dále je možno použití argonu, s kterým se pracuje za teploty 87,3 K, oxid uhličitý za teploty 273 K a v neposlední řadě krypton při 77,3 K.

Typy izoterem

- I. Typ izotermy charakteristický pro mikroporézní materiály s relativně malou plochou vnějšího povrchu (př. zeolity).
- II. Typický pro neporézní či makroporézní adsorbenty a reprezentuje neomezenou multi-vrstvou adsorpci.
- III. Povrch adsorbentu je nesmáčivý či jen omezeně smáčivý.
- IV. Tento typ izotermy je charakteristický pro jemně rozdělené (práškové, př. nanočásticové) neporézní vzorky, s kapilární kondenzací v mezičásticovém prostoru.
- V. Tento typ izotermy není běžný, ale popisuje adsorpci dusíku v porézních polymerních materiálech nebo adsorpci vody na hydrofobních površích.
- VI. Velmi vzácný případ, který charakterizuje adsorpce argonu či kryptonu na grafitu nebo adsorpci metanu na povrchu MgO (Obrázek 9) [38].



Obrázek 9 – Typy adsorpčních izoterem [38]

Tvary hysterézních smyček

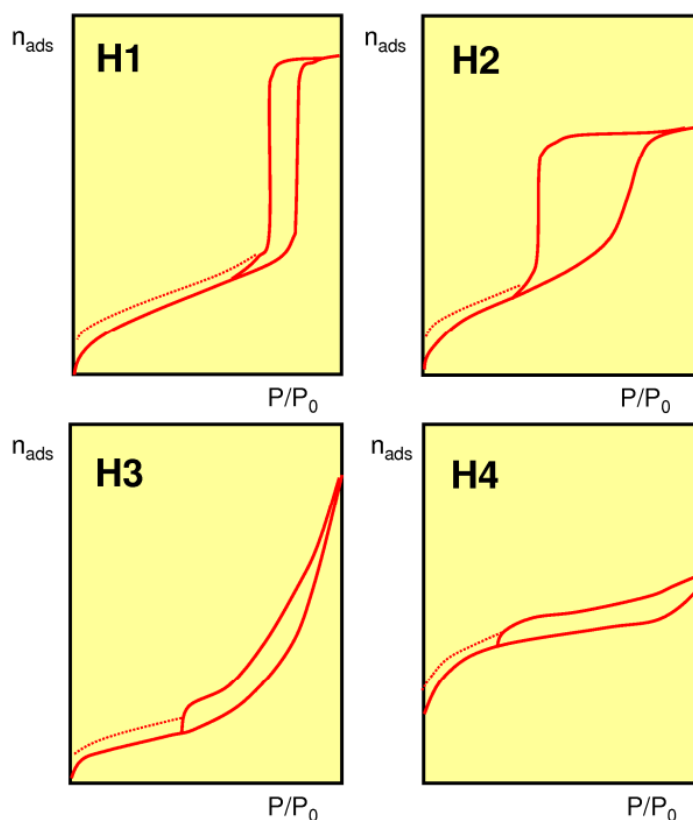
H1 hysterézní smyčka je charakterizována velice strmými, téměř kolmými schody, které jsou na adsorpční a desorpční křivce téměř rovnoběžné. Takováto hysterézní smyčka je charakteristická pro dobře definované válcové póry, anebo pro aglomeráty kompaktních kulovitých částic s jednotnou velikostí.

H2 hysterézní smyčka je typická pro neuspořádané porézní materiály s širokou distribucí velikostí a tvaru pórů. Je typická pro gely anorganických oxidů a porézní skla. V poslední době bývá tento charakter hysterézní smyčky spojován také s tzv. lahvovitými póry – tedy póry mající úzká vstupní hrdla za nimiž se pór rozšiřuje.

H3 hysterézní smyčka nevykazuje žádnou limitu při vysokých tlacích. Je charakteristická pro aglomeráty deskovitých částic vytvářejících v mezičásticovém prostoru štěrbinové póry.

H4 hysterézní smyčka je charakteristická pro úzké štěrbinové póry, avšak na rozdíl od smyčky H3 obsahující póry velikostí spadající do mikropórů, tedy vykazující před kondenzací charakter izotermy typu I (Obrázek 10) [38].

LDH a jejich odvozené směsné oxidy vykazují nejčastěji kombinace IV-H3 a IV-H4 izotermy.



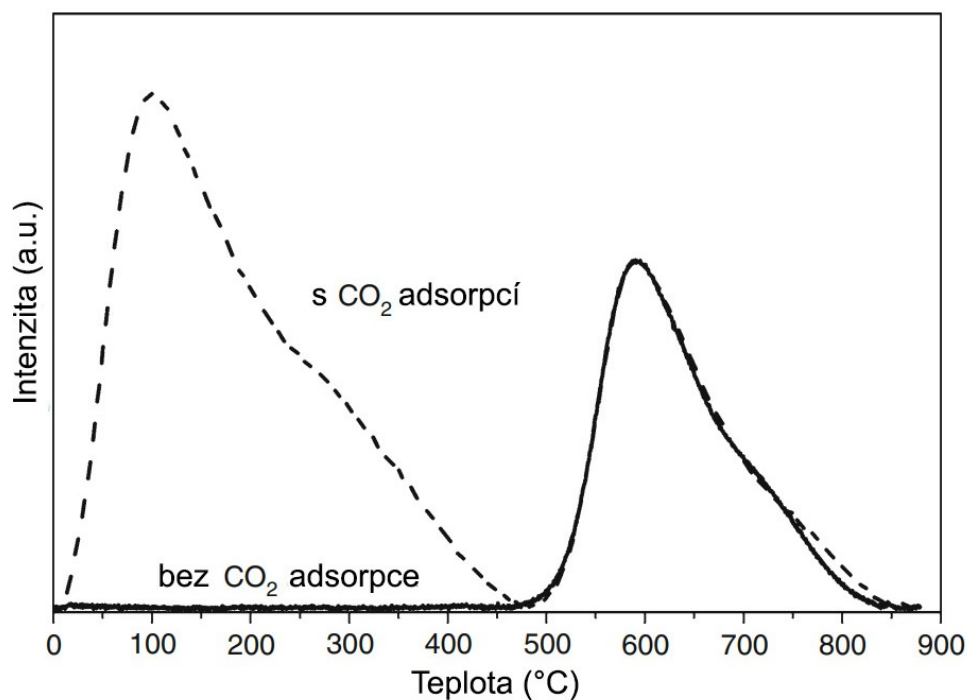
Obrázek 10 – Tvary hysterézních smyček [38]

2.3.4 Teplotně programované metody (TPD a TPR)

Jedná se o analytické metody, kdy se studuje povrch materiálů. Pro analýzu se používají vybrané reakční a inertní plyny, které plní svou funkci při dané analýze. Při typickém experimentu se umístí malé množství katalyzátoru do reaktoru. V kroku předběžné úpravy Ar nebo He vypláchne za zvýšení teploty zbytkový vzduch, odstraní se adsorbovaná voda a případné organické nečistoty z povrchu vzorku pevných látek. Tím dochází k tzv. aktivaci pro měření interakce specifických plynů s povrchem. Zároveň se maximalizuje odstup signálu od šumu signálu detektoru tepelné vodivosti (TCD). Pro zaznamenání signálu lze také použít hmotnostní spektrometr (MS), který je oproti TCD výhodnější, tím že separuje jednotlivé atomy/molekuly a změří jejich zastoupení ve směsi.

Teplotně programovaná desorpce (TPD)

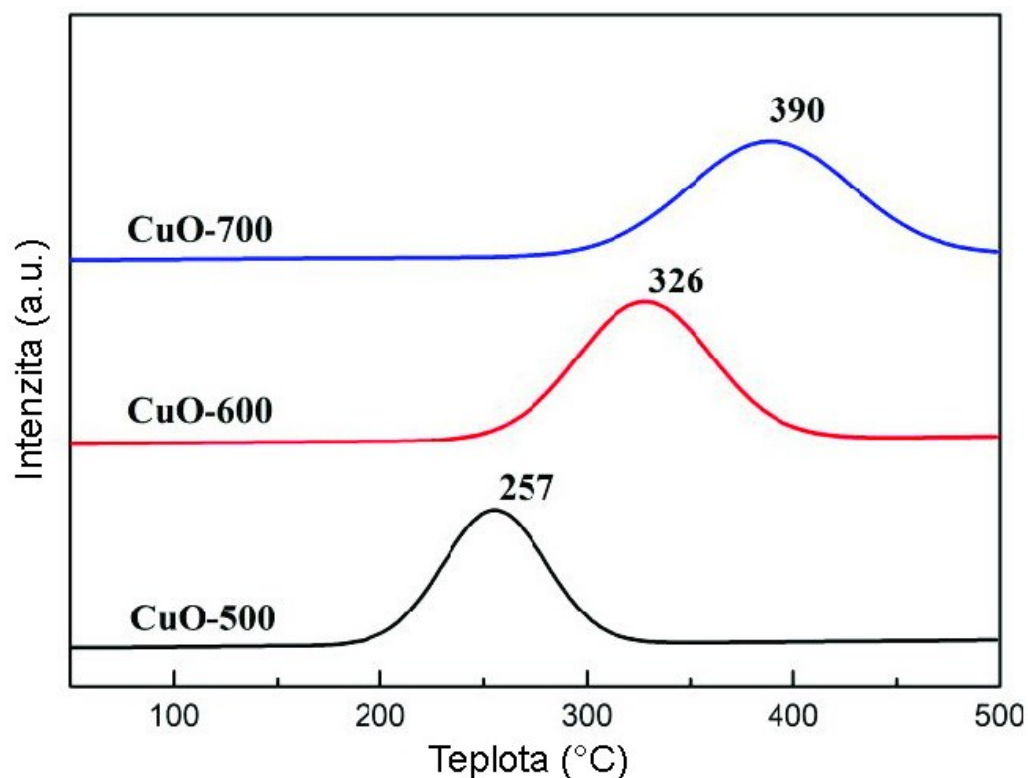
Technika teplotně programované desorpce (TPD) byla vyvinuta zejména v oblasti katalýzy, protože tato technika umožňuje studovat interakci reakčních plynů s pevnými povrchy, a je tak účinným nástrojem jak pro hodnocení aktivních míst na povrchu katalyzátoru, tak porozumění mechanismům katalytických reakcí včetně adsorpce, povrchové reakce a desorpce. Druh plynu volíme dle toho, jaké vlastnosti chceme studovat. V případě metody TPD se jedná nejčastěji o bazická a kyselá centra na povrchu materiálu, proto se používají testovací plyny s charakterem kyselým (CO_2 , H_2S atd.) a bazickým (NH_3). Katalyzátor je zahříván s lineární rychlostí ohřevu pod proudem nosného plynu (He). Množství testovacího plynu, který se desorbuje z povrchu při zahřátí, je monitorováno pomocí detektoru TCD, nebo pomocí MS, jako funkce teploty a vzniká charakteristická desorpční křivka (Obrázek 11) [39, 40]. Z plochy pod desorpční křivkou lze určit celkové množství desorbovaného plynu a množství aktivních center. Z tvaru a příspěvků na desorpční křivce lze určit sílu a zastoupení jednotlivých aktivních center.



Obrázek 11 - Desorpční křivky Mg-Al směsých oxidů [7]

Teplotně programovaná redukce (TPR)

Teplotně programovaná redukce (TPR) charakterizuje redoxní vlastnosti objemových a nanosených katalyzátorů. H_2 nebo CO , jako specifické redukční plyny, procházejí přes předem upravený pevný vzorek, mezitím co pec zvyšuje teplotu konstantní rychlostí. U TCD záznamu se vyhodnocuje pokles koncentrace aktivního plynu (H_2 , CO atd.), využitého pro redukci vzorku, tzv. redukční křivka. Vzniklá voda (při využití H_2), která ovlivňuje záznam TCD, se musí vymrazit a zachytit. Množství redukované látky vypočítáme na základě plochy pod redukční křivkou. Při použití MS se vyhodnocuje pokles koncentrace aktivního plynu i případné změny koncentrace dalších plynů, včetně vody. Teplota, při které začíná reagovat představuje minimální redukční teplotu. Je třeba poznamenat, že u všech TP technik má na výsledný tvar křivky vliv jak rychlost teplotního gradientu, tak i rychlost proudění plynu reaktorem. Metoda TPR je levná, rychlá, snadno se provádí a data lze snadno interpretovat [41]. Typický průběh TPR je zobrazen níže (Obrázek 12).

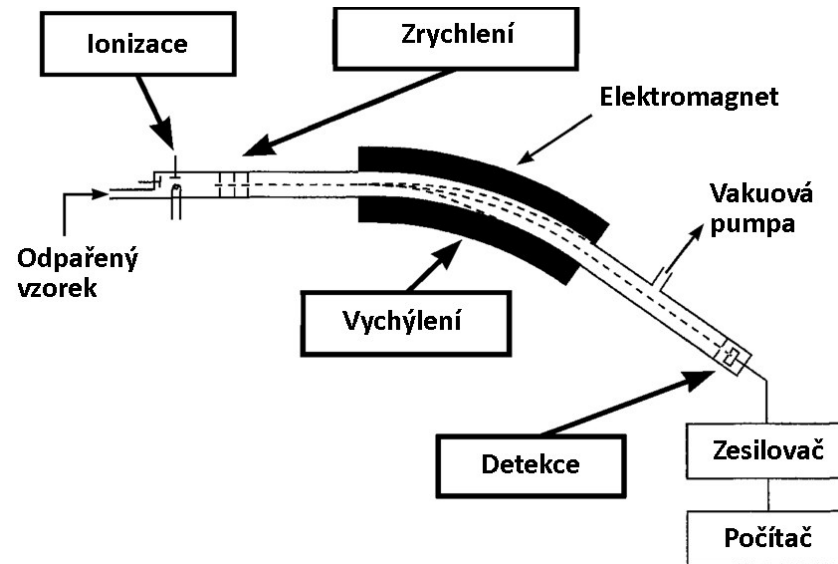


Obrázek 12 - H₂ redukční křivky pro čisté vzorky CuO kalcinovaných při teplotách: 500, 600 a 700 °C [42]

2.3.5 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektrometr je přístroj, který dokáže měřit hmotnosti a relativní koncentrace atomů a molekul. Je to také analytická technika, která identifikuje chemické složení sloučeniny nebo vzorku na základě poměru hmotnosti k náboji nabitých částic. Hmotnostní spektrometr má tři základní moduly, iontový zdroj, který transformuje molekuly ve vzorku na ionizované fragmenty, hmotnostní analyzátor, který pomocí elektromagnetického pole třídí ionty podle jejich hmotnosti, a detektor, který měří hodnotu nějakého indikátoru množství, a tak poskytuje

data pro výpočet množství každého přítomného iontového fragmentu. Technika má jak kvalitativní, tak kvantitativní využití. Hmotnostní spektrometry jsou citlivé detektory izotopů na základě jejich hmotnosti [43].



Obrázek 13 – Schéma hmotnostního spektrometru [44]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Syntéza

Chemikálie

Pro syntézu a studium LDH materiálů a jejich oxidů byly použity následující chemikálie:

- Močovina p.a. (s obsahem >99,5 %, Penta, Česká Republika)
- Dusičnan hlinitý nonahydrát p.a. (s obsahem >98 %, Penta, Česká Republika)
- Dusičnan měďnatý trihydrát p.a. (s obsahem >99 %, Penta, Česká Republika)
- Dusičnan lithný p.a. (s obsahem >99,5 %, Carl Roth, Německo)
- Helium (Tlaková láhev, čistota 99,999 %, Linde Gas, a.s.)
- 10 % CO₂ v He (Tlaková láhev, čistota CO₂ 99,995 %, nosný plyn He 99,999 %, Linde Gas, a.s.)
- 5 % NH₃ v He (Tlaková láhev, čistota NH₃ 99,98 %, nosný plyn He 99,999 %, Linde Gas, a.s.)
- 5 % H₂ v Ar (Tlaková láhev, čistota obou plynů 99,999 %, Linde Gas, a.s.)
- Kyslík (Tlaková láhev, čistota 99,5 %, Linde Gas, a.s.)

Postup

Celkem byly provedeny 4 syntézy LDH materiálů Cu-Li-Al v různých molárních poměrech mědi a hliníku. Molární poměr lithia a hliníku byl volen konstantní. Syntézní poměr Cu-Li-Al pro první syntézu bylo stanoveno v poměru 0,05 mol Cu : 3 moly Li : 1 mol Al. Moly čistých kovů byly přepočteny na hmotnost navážky jejich dusičnanů.

Tabulka 1 – Navážky chemikálií

Syntézní poměr Cu : Li : Al	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	LiNO ₃	Močovina
	Navážka [g]			
0,05 : 3 : 1	0,60	18,53	10,22	55,82
0,25 : 3 : 1	2,84	17,66	9,73	52,99
0,75 : 3 : 1	7,63	15,80	8,71	51,22
3 : 3 : 1	82,83	42,87	23,64	185,33

Odměřila se redestilovaná voda, jejíž objem byl vypočten tak, aby po homogenizaci byl připraven roztok o celkové koncentraci kovů 0,5 mol/l. Do kádinek, ve kterých byly připravené navážky dusičnanů se z takto odměřené vody odlilo menší množství, tak aby se daný dusičnan dal rozpustit. Zvlášť rozpuštěné dusičnany byly smíchány do reaktoru. Naplněný reaktor byl vložen do olejové varné lázně a byl nasazen teploměr společně se spirálovým chladičem. Do reaktoru bylo vloženo také magnetické míchadlo. Reakční směs se za neustálého míchání přehřívala na 90 °C a do reaktoru se nasypala navážená močovina. Reakční směs se nechala ustálit na teplotu 105 °C, kdy docházelo k částečnému varu a v dolní polovině chladiče kondenzovaly páry unikající z reakční směsi. Močovina při této teplotě v roztoku hydrolyzuje, což má za následek zvýšení hodnoty pH. Pro syntézu vzorku se zvýšeným obsahem mědi 3:3:1 byla použita koncentrace kovů 1 mol/l a celkový objem byl upraven na 800 ml.

V reaktoru po ustálení teploty 105 °C se začal tvořit, okem postřehnutelný zákal. Syntéza byla prováděna po dobu 24 (\pm 2) hodin. Po uplynutí této doby byla sraženina zfiltrována přes Büchnerovu nálevku. Filtrační koláč byl promýván demineralizovanou vodou, dokud pH nekleslo na hodnotu 7. Po promytí byl filtrační koláč převeden na hodinové sklo a vysušen v sušárně při teplotě 60 °C po dobu 24 hodin. Po vysušení byl vzorek kalcinován při 550 °C po dobu 4 hodin s přibližným teplotním nárůstem 10 °C/min, čímž byl převeden do finální formy směsného oxidu. Syntéza vzorku bez mědi se syntézním poměrem Li-Al 3:1 byla provedena Jakubem Linhou (Katedra fyzikální chemie Univerzity Pardubice).

3.2 ICP-OES

Analýza obsahu jednotlivých kovů v syntetizovaných materiálech byla provedena v laboratoři na Katedře analytické chemie pod vedením Ing. Jana Patočky, Ph.D., a to pomocí metody ICP-OES. Bylo zkoumáno, zda se podařilo syntetizovat LDH s molárními poměry jednotlivých kovů dle teorie.

3.3 XRD

Měření rentgenových difraktogramů původních Li-Al a Cu-Li-Al LDH a odvozených směsných oxidů s různými Cu-Al poměry byla provedena Mgr. Martinou Michálkovou (Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, Záluží u Litvínova; UniCRE). Měření probíhalo v rozsahu úhlů 2θ od 5 do 70° se skenovací rychlostí 0,02°/s, při napětí 40 kV a velikostí proudu 25 mA.

3.4 N₂-fyzisorpce

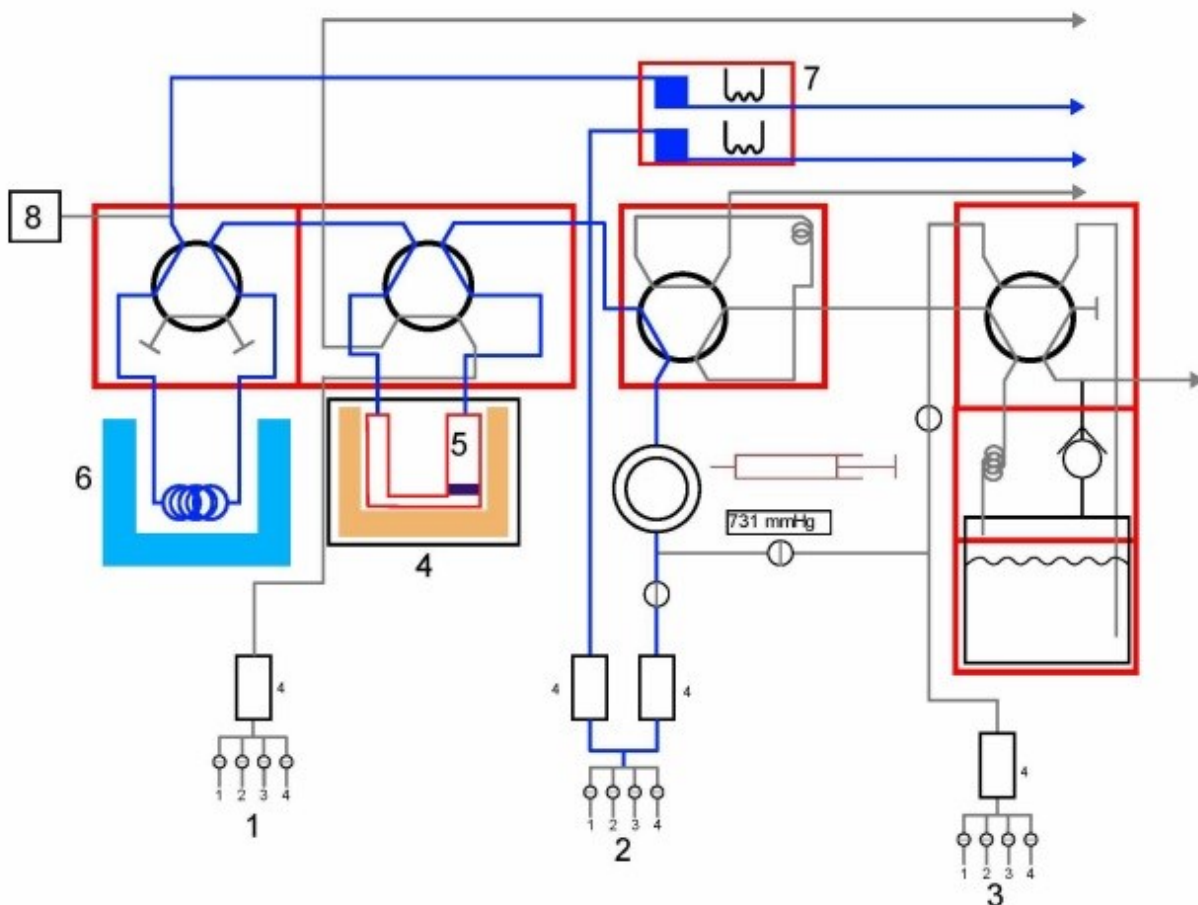
Adsorpce dusíku na vzorcích směsných oxidů byly naměřeny Ing. Kateřinou Peroutkovou (Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, Záluží u Litvínova; UniCRE). Specifický povrch a charakter pórů katalyzátorů byly stanoveny při teplotě kapalného dusíku, na přístroji Autosorb IQ Station 1 (Quantachrome). Před měřením byly vzorky odplyněny ve vakuu při 383,15 K po dobu 24 hodin. K vyhodnocení byla použita BET adsorpční izoterma. Pro určení distribuce pórů bylo využito moderní NL-DFT metody.

3.5 TPD a TPR

Měření teplotně programových technik TPD a TPR probíhalo na přístroji Micromeritics AutoChem II 2920 (Micromeritics Instrument Corp., USA), (Obrázek 14, Obrázek 15). Desorpční signály byly detekovány pomocí TCD. Před testem byla do reaktoru umístěna křemenná vata, aby nedošlo k unášení vzorku proudem plynu do měřicího přístroje. Na připravené lůžko byla nandána přibližná navážka 100 mg kalcinovaného vzorku (směsného oxidu) pro TPD a TPR měření. V případě vzorku Cu-Li-Al se syntézním poměrem 3:3:1 pro metodu TPR byla použita poloviční navážka. Před zavedením reaktoru do přístroje byl manuálně otevřen přívod He pro zbavení případných nečistot, které by mohly ovlivnit výsledek měření. TPD pro vzorek Li-Al se syntézním poměrem 3:1 byl měřen Jakubem Linhou (Katedra fyzikální chemie Univerzity Pardubice).



Obrázek 14 – Micromeritics AutoChem II 2920



1. Přívod plynu - větev pro přeúpravu vzorku
2. Přívod plynu - větev pro měření
3. Přívod plynu - větev pro kalibraci nebo sycení těkavým látkami
4. Pec
5. Vzorek v minireaktoru
6. Vymrazovací lázeň
7. Tepelně vodivostní detektor
8. Hmotnostní spektrometr

Obrázek 15 – Schéma zařízení AutoChem II 2920 [30]

CO₂-TPD

Před samotným měřením proběhl nejprve výplach vzorku v proudu hélia ($25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) při teplotním gradientu $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ na teplotu $550 \text{ }^\circ\text{C}$ pro odstranění nežádoucích molekul z povrchu materiálu. Následně byly vzorky ochlazeny na $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Adsorpce CO₂ byla provedena při $35 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 30 minut 10% CO₂ v heliu ($25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). V dalším kroku proběhlo promytí v proudu čistého hélia ($25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) po dobu 1 hodiny. Samotná desorpce byla provedena v průtoku hélia ($25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) za lineárního ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ z $35 \text{ }^\circ\text{C}$ na $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a výstupní signál byl měřen odezvou na TCD.

NH₃-TPD

Příprava a výplach vzorku byl proveden stejným postupem jako u měření CO₂-TPD. Adsorpce NH₃ byla provedena při 70 °C po dobu 30 minut 5% NH₃ v heliu (25 ml·min⁻¹). V dalším kroku proběhlo promytí v proudu čistého helia (25 ml·min⁻¹) po dobu 1 hodiny. Samotná desorpce byla provedena v průtoku helia (25 ml·min⁻¹) za lineárního ohřevu 10 °C·min⁻¹ ze 70 °C na 550 °C a výstupní signál byl měřen odezvou na TCD jako u CO₂-TPD. Po ukončení měření TPD započalo chlazení, dokud teplotní čidlo v peci nedosáhlo teploty okolního prostředí.

H₂-TPR

Před měřením proběhl výplach společně s oxidací za pomoci proudění O₂ přes vzorek s rychlostí 25 ml·min⁻¹ a lineárního ohřevu 10 °C·min⁻¹ z 35 °C na 600 °C. V dalším kroku proběhlo ochlazení na 120 °C, kdy při této teplotě přes vzorek proudilo inertní čisté He (25 ml·min⁻¹). Následovalo ochlazení na 30 °C. Po ochlazení byl změněn proudící plyn na 5% H₂ v Ar (25 ml·min⁻¹) a započalo měření za lineárního ohřevu 10 °C·min⁻¹ z 30 °C na 600 °C. Vznikající voda byla vymražena ve vymrazovací lázni (Obrázek 15), kde se smyčka potrubí ponoří do nádoby obsahující chladicí médium. Jako chladicí médium byl použit bezvodý ethanol ochlazený kapalným dusíkem na teplotu blízkou bodu tání ethanolu (-114,1 °C). Po ukončení měření byl změněn plyn na He (10 ml·min⁻¹) a společně se změnou plynu započalo chlazení, dokud teplotní čidlo v peci nedosáhlo teploty okolního prostředí.

4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

V následující části budou popsány výsledky charakteristik syntetizovaných LDH a směsných oxidů z nich odvozených. K popisu vlastností studovaných materiálů byly využity charakterizační techniky, jako atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES), rentgenová difrakční analýza (XRD), N_2 – fyzisorpce a teplotně programované techniky (TPD a TPR). Byl učiněn pokus o propojení a diskuzi výsledků napříč jednotlivými technikami.

4.1 Skutečné molární poměry kovů

Pro určení skutečných molárních poměrů prvků u syntetizovaných vzorků LDH byla použita metoda ICP-OES. Poskytla údaje pro výpočet reálných poměrů jednotlivých kovů (Cu-Li-Al), ze kterých byly LDH připraveny. Teoretické a reálné molární poměry jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka 2 – Skutečné molární poměry kovů

Vzorek	Molární poměry			Značení
	Cu	Li	Al	
Li_3Al_1	-	0,51	1	$Li_{0,51}Al_1$
$Cu_{0,05}Li_3Al_1$	0,07	0,47	1	$Cu_{0,07}Li_{0,47}Al_1$
$Cu_{0,25}Li_3Al_1$	0,12	0,49	1	$Cu_{0,12}Li_{0,49}Al_1$
$Cu_{0,75}Li_3Al_1$	0,19	0,47	1	$Cu_{0,19}Li_{0,47}Al_1$
$Cu_3Li_3Al_1$	3,78	0,44	1	$Cu_{3,78}Li_{0,44}Al_1$

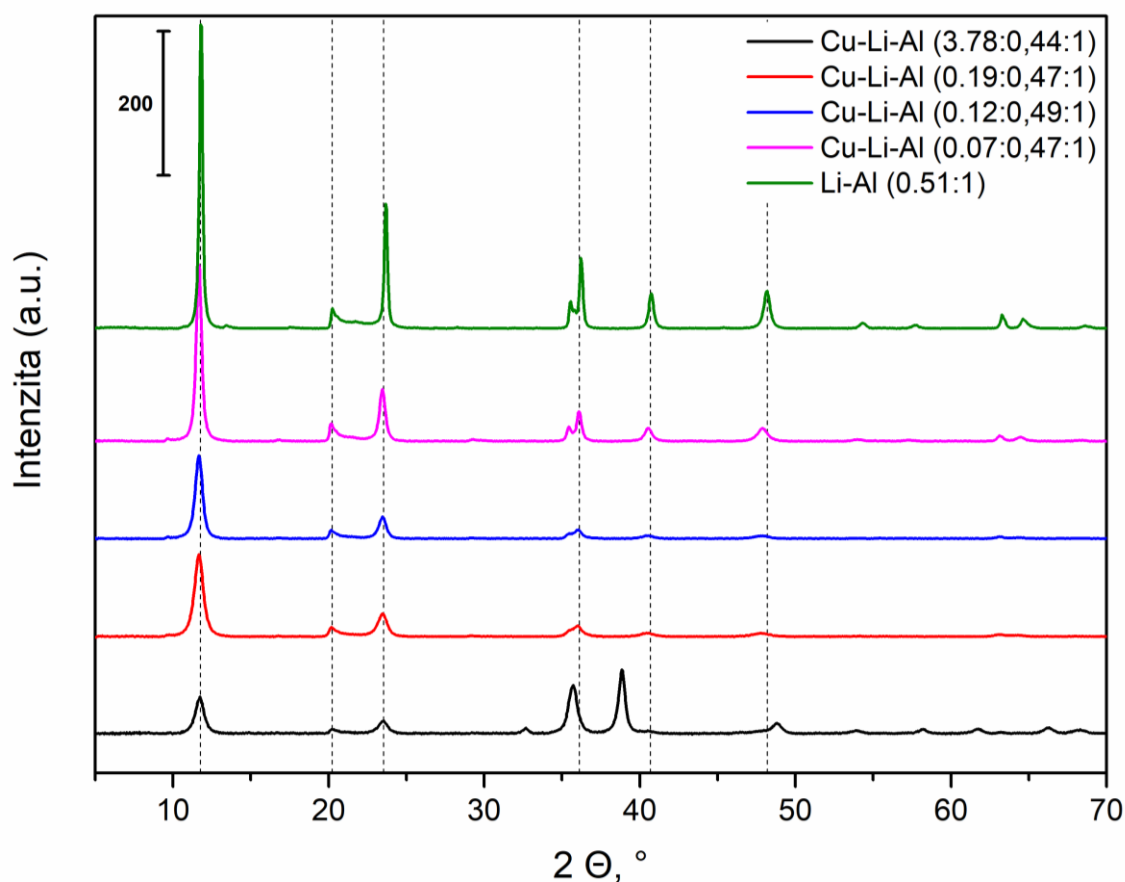
Pro syntézu Li-Al LDH bylo použito nadbytku Li v ko-precipitační směsi, tak aby bylo dosaženo maximální stechiometrie 0,5:1 (resp. 1:2; kapitola 2.1.2). V odborné literatuře bylo již dříve publikováno, že pro zabudování maximálního množství Li do Li-Al LDH je třeba volit vysoký nadbytek vůči stechiometrii, a to z důvodu obtížnějšího zabudování Li do struktury $Al(OH)_3$ (gibbsitu) [15, 18]. Ze získaných hodnot lze potvrdit úspěšnost syntézy Li-Al LDH dle stechiometrie. Reálný molární poměr Li-Al se blíží teoretickému maximálnímu. Lze tedy usuzovat přítomnost jedné Li-Al LDH fáze (viz dále kapitola 4.2 XRD). Stabilní poměr Li-Al ve vzorcích s rozdílným zastoupením Cu mohl být způsoben tvorbou dalších samostatných fází Cu-Li a Cu-Al, které ale nebyly detekovány metodou XRD, jelikož pravděpodobně nevytvářely

souvislé krystalografické roviny nebo se chovaly jako amorfni. Poněkud nižší reálný Li-Al molární poměr byl pozorován pouze u vzorku s vyšším obsahem mědi $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$.

Porovnání syntézních a reálných molárních poměrů Cu-Al poukazuje na zabudování Cu do struktury směšného hydroxidu. Nejbližší shoda teoretického a reálného poměru Cu-Al byla pozorována u vzorku s nejnižším obsahem mědi $\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$. U vzorků s vyšším obsahem mědi je reálný obsah mědi vůči syntéznímu výrazně nižší, s rostoucím syntézním poměrem Cu-Al roste odchylka reálného od syntézního poměru. Výjimku představuje vzorek s nejvyšším obsahem mědi $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$, u kterého je reálný obsah mědi vyšší než syntézní. Lze tedy usuzovat, že vzorky s nižším obsahem mědi budou vykazovat jiné složení krystalických fází. Je pravděpodobné, že u vzorku s nejvyšším obsahem mědi měď tvořila další separované fáze CuO a Cu_2O (kapitola 4.2).

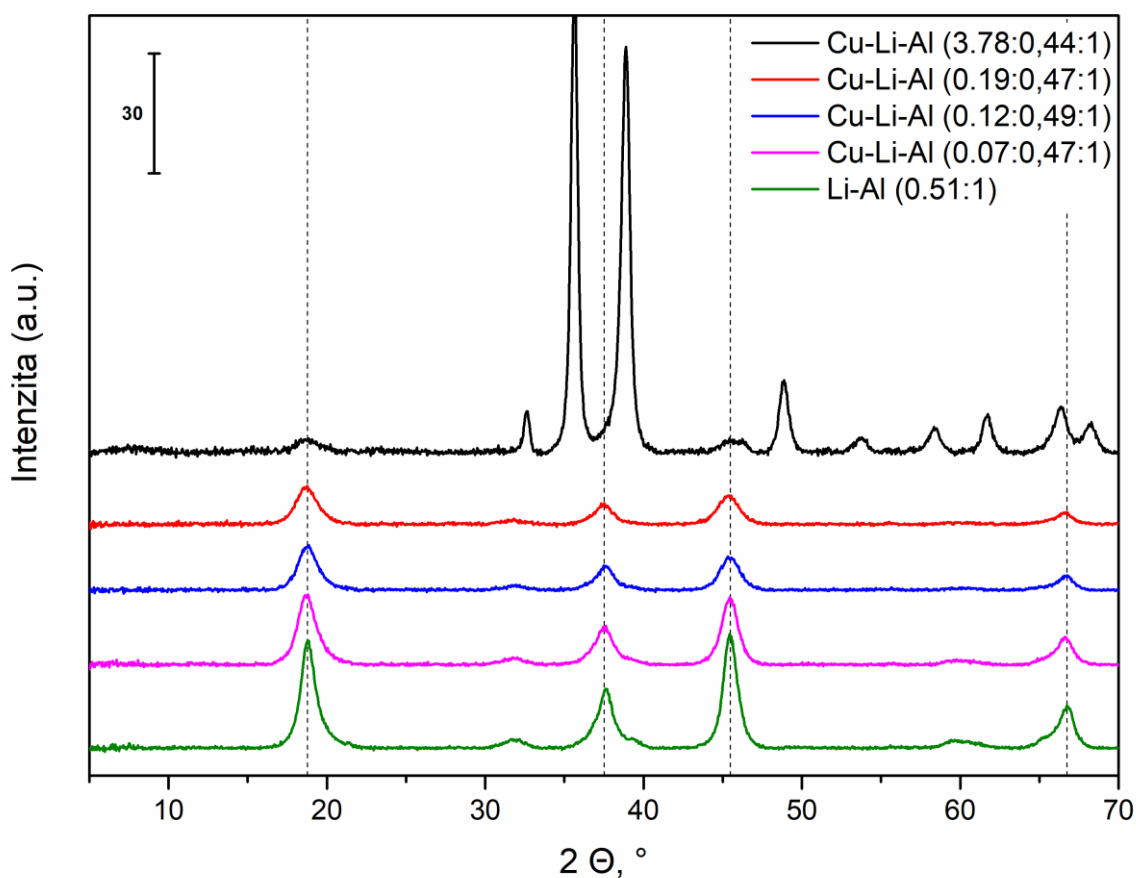
4.2 XRD

Vzorky připravených LDH a směšných oxidů z nich odvozených byly podrobeny rentgenové difrakční analýze XRD. Během analýzy byla studována intenzita na úhlu 2Θ jednotlivých difrakčních linií.



Obrázek 16 – Difraktogram LDH

Pozorovány byly difrakční linie na úhlu $2\Theta \approx 11,5, 20,2, 23,8, 36,1, 40,7, 48,2^\circ$ (Obrázek 16), které poukazují na přítomnost krystalové struktury LDH [45]. Typické polohy určující přítomnost krystalové struktury LDH jsou vyznačeny přerušovanými čarami. U vzorků se vzrůstajícím množstvím Cu ve struktuře intenzita pro tyto LDH linie klesá a pásy vykazují větší pološířku. Vzorek $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$ obsahoval další difrakční pásy na hodnotách $2\Theta \approx 32,6, 38,9, 61,6, 66,4^\circ$, které by měly náležet CuO , Cu_2O a směsnému oxidu Li-Cu [46]. Pokles intenzity a ostrosti difrakčních čar (jejich větší pološířky) pravděpodobně souvisí s nižší krystalinitou vzorku, která lze vysvětlit interakcí mědi s Li-Al LDH.



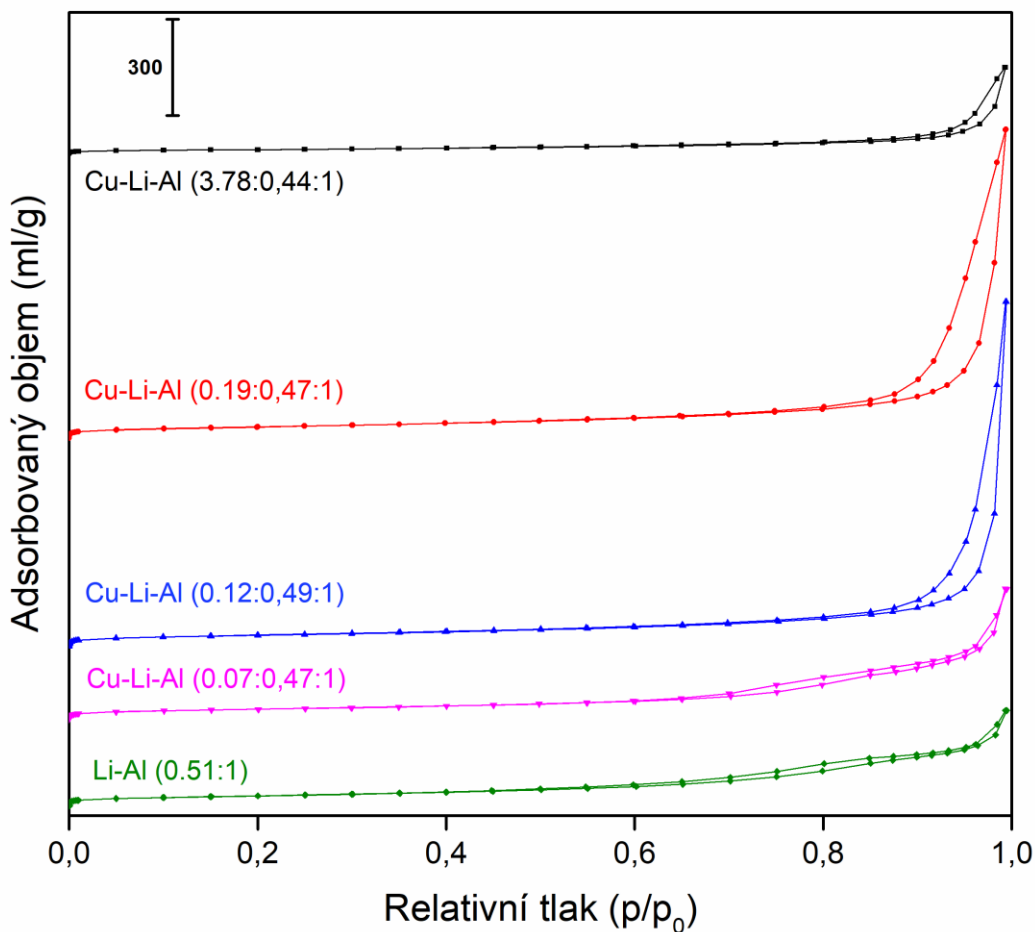
Obrázek 17 - Difraktogram směsných oxidů

Syntetizované LDH materiály byly podrobeny kalcinaci dle kapitoly 2.1.3 experimentální části. Pozorovány byly difrakční linie na úhlu $2\Theta \approx 18,8, 37,6, 45,4, 66,9^\circ$ (Obrázek 17), které poukazují na úspěšnou transformaci a přípravu směsných oxidů kovů Cu-Li-Al, které korespondují s difrakčními čarami čistého směsného oxidu Li-Al [45]. Určitý vliv zastoupení mědi jako na strukturu LDH byl pozorován i v případě vzorků příslušných oxidů kovů. S rostoucím zastoupením mědi se snižovala intenzita a zostření difrakčních čar, což ukazuje na interakci mědi a matrice Li-Al směsného oxidu. Dále může být pokles intenzity a ostrosti způsoben i tvorbou

dalšího oxidu kovu, který byl ve vzorcích nalezen. U vzorku $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$ se vedle příspěvků oxidů Li-Al nachází dále příspěvky pro samotné CuO, Cu_2O a směsí oxidů Cu-Al [46, 47].

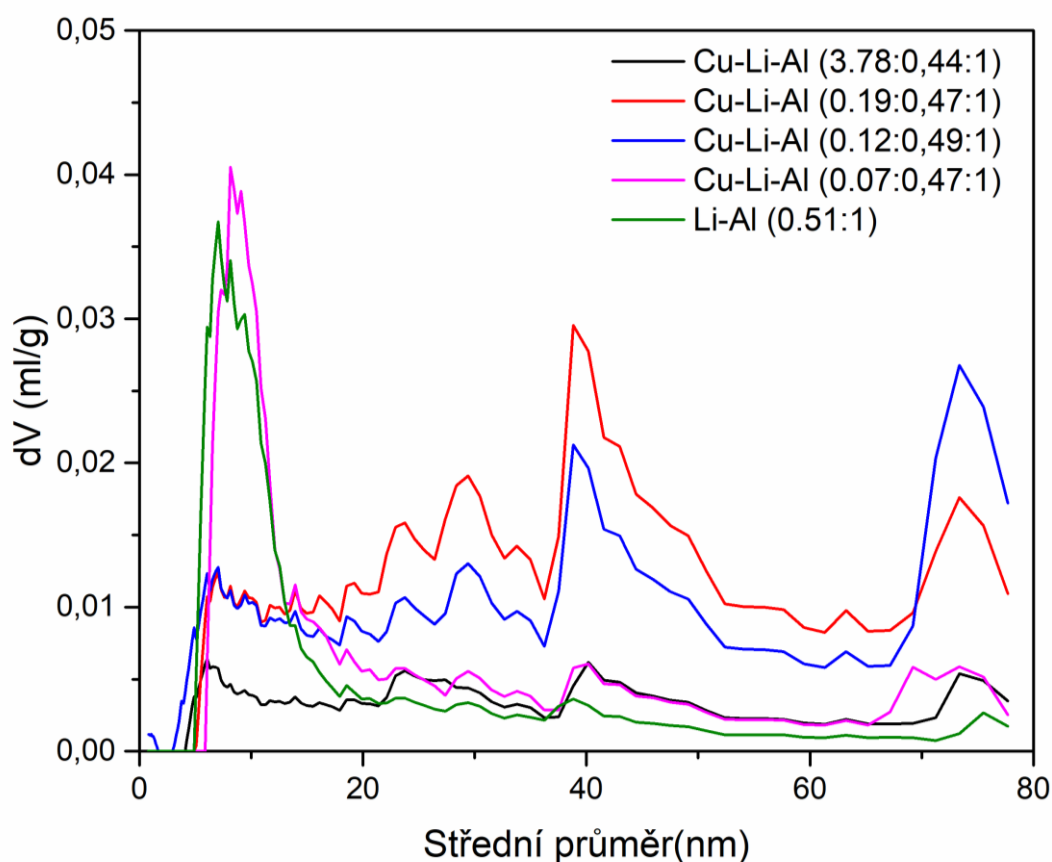
4.3 Specifický povrch a distribuce pórů (N_2 -fyzisorpce)

Měřením byly získány adsorpční izotermy N_2 (při 77 K) a křivky distribuce pórů (NL-DFT) pro skupinu vzorků Cu-Li-Al a vzorku Li-Al (Obrázek 18 a Obrázek 19). Tvar adsorpčních izoterm odpovídají mezoporézním materiálům (kapitola 2.3.3 teoretické části). Izotermy podle klasifikace IUPAC odpovídají typu IV společně s tvarem hysterezních smyček, kde dochází k přechodu mezi typem H3 a H4. Vzorky $\text{Li}_{0,51}\text{Al}_1$ a $\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$ vykazují tvar kombinace H3 a H4, kdežto vzorky $\text{Cu}_{0,12}\text{Li}_{0,49}\text{Al}_1$ a $\text{Cu}_{0,19}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$ pouze typ H3. Vzorek $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$ pak má tvar odpovídající překrývající se H3 a H4 smyček. Oxidy s vyšším poměrem Cu-Al mají větší rozložení velikosti pórů, toto ovšem neplatí pro vzorek $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$.



Obrázek 18 – N_2 -fyzisorpční izotermy vzorků směsných oxidů

Změna textury (porézní struktury) směsných oxidů kovů Cu-Li-Al byla také potvrzena analýzou ve formě změny objemu pórů a distribuce velikosti pórů. Bylo pozorováno snížení celkové pórovitosti/objemu pórů, kde vedle tohoto poklesu byla pozorována změna distribuce velikosti pórů se zvyšujícím se množstvím mědi. Velikost pórů těchto směsných oxidů se nacházela hlavně v intervalu od 5 nm do 18 nm, s maximy při přibližně 8 nm. Druhá skupina pórů byla určena v rozsahu velikosti pórů od 37 nm do 55 nm, s maximy při 40 nm. Jisté zastoupení makropórů (póry > 50 nm) bylo přítomno ve všech vzorcích, v menší míře u vzorků $\text{Li}_{0,51}\text{Al}_1$ a $\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$. Směsný oxid kovů s nejmenším množstvím mědi $\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$ vykazoval největší zastoupení pórů o velikosti 8 nm. Další příspěvky již nejsou natolik intenzivní. Velmi podobnou distribuci velikosti pórů jako $\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$ měl $\text{Li}_{0,51}\text{Al}_1$. Vzorek $\text{Cu}_{0,12}\text{Li}_{0,49}\text{Al}_1$ vykazoval znatelný příspěvek v širokém intervalu od 5 nm až do 78 nm s globálním maximem při 73 nm. Vzorek $\text{Cu}_{0,19}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$ vykazoval přibližnou distribuci jako $\text{Cu}_{0,12}\text{Li}_{0,49}\text{Al}_1$, ale měl větší zastoupení v intervalu od 15 nm do 69 nm s maximem při 40 nm. Vzorek $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$ nevykazoval znatelné dominantní zastoupení pórů oproti ostatním vzorkům. Menší příspěvky byly zaznamenány v několika rozsazích pórů od 4 nm do 11 nm, od 21 nm do 36 nm, od 38 do 52 nm a makropóry kolem 73 nm.



Obrázek 19 – Distribuce pórů na povrchu vzorků směsných oxidů

Vzorky směsných oxidů mají hodnoty specifického povrchu od 46 m²/g pro vzorek Cu_{3,78}Li_{0,44}Al₁ až 133 m²/g pro vzorek Cu_{0,19}Li_{0,47}Al₁. Vzorky s nejnižším množstvím mědi Li_{0,51}Al₁ a Cu_{0,07}Li_{0,47}Al₁ vykazovaly blízké hodnoty specifického povrchu 119 m²/g a 116 m²/g. Další dvojice vzorků Cu_{0,12}Li_{0,49}Al₁ a Cu_{0,19}Li_{0,47}Al₁ vykazovaly navýšení měrného povrchu 132 a 133 m²/g. Hodnota měrného povrchu vzorku Cu_{3,78}Li_{0,44}Al₁ klesla ke 46 m²/g.

Dvojice vzorků Li_{0,51}Al₁ a Cu_{0,07}Li_{0,47}Al₁ vykazovaly blízké hodnoty specifického povrchu, jelikož jsou si strukturně velmi podobné, čehož si lze všimnout také na tvaru adsorpčních izoterem. Další dvojice vzorků s vyšším obsahem mědi Cu_{0,12}Li_{0,49}Al₁ a Cu_{0,19}Li_{0,47}Al₁ vykazovaly vyšší hodnotu specifického povrchu, za což může rostoucí zastoupení mědi. Nárůst koncentrace mědi měl za následek změnu struktury a povrchu, čehož si lze všimnout na difraktoqramu XRD (Obrázek 17) a změně tvaru hysterezních smyček (Obrázek 18). Vzorek Cu_{3,78}Li_{0,44}Al₁ vykazoval nejnižší specifický povrch 46 m²/g, za což může jeho struktura a přítomnost rozlišných fází Cu, kde pravděpodobně CuO a Cu₂O mají menší povrch a můžou blokovat vybrané póry.

Tabulka 3 – Hodnoty specifického povrchu

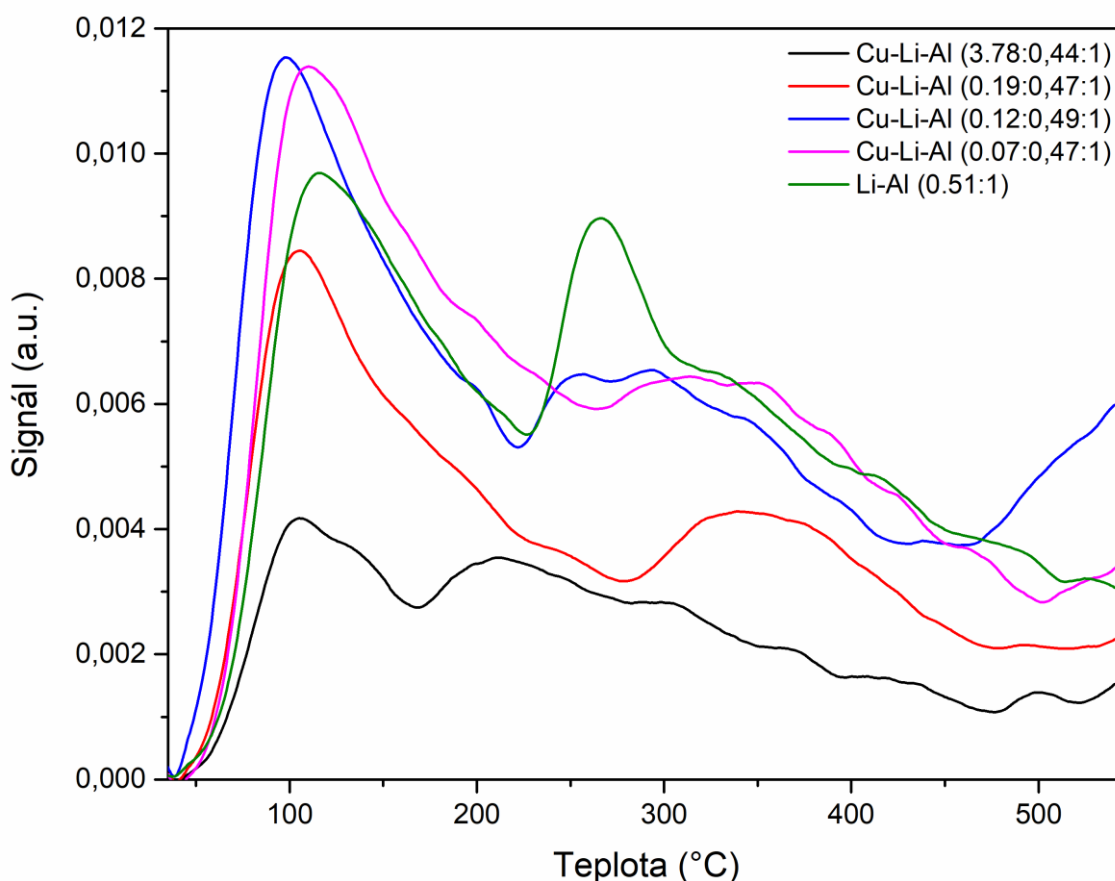
Vzorek směsného oxidu	S _{BET} (m ² /g)
Li _{0,51} Al ₁	119
Cu _{0,07} Li _{0,47} Al ₁	116
Cu _{0,12} Li _{0,49} Al ₁	132
Cu _{0,19} Li _{0,47} Al ₁	133
Cu _{3,78} Li _{0,44} Al ₁	46

4.4 Acidobazické vlastnosti

V následujících dvou kapitolách jsou shrnuty výsledky měření počtu a distribuce bazických a kyselých center (CO₂-TPD a NH₃-TPD). Signál byl zaznamenáván pomocí kalibrovaného TCD. Naměřené desorpční křivky byly pro přehlednost vyhlazeny metodou Savitzky-Golay [48].

4.4.1 Množství bazických center (CO₂-TPD)

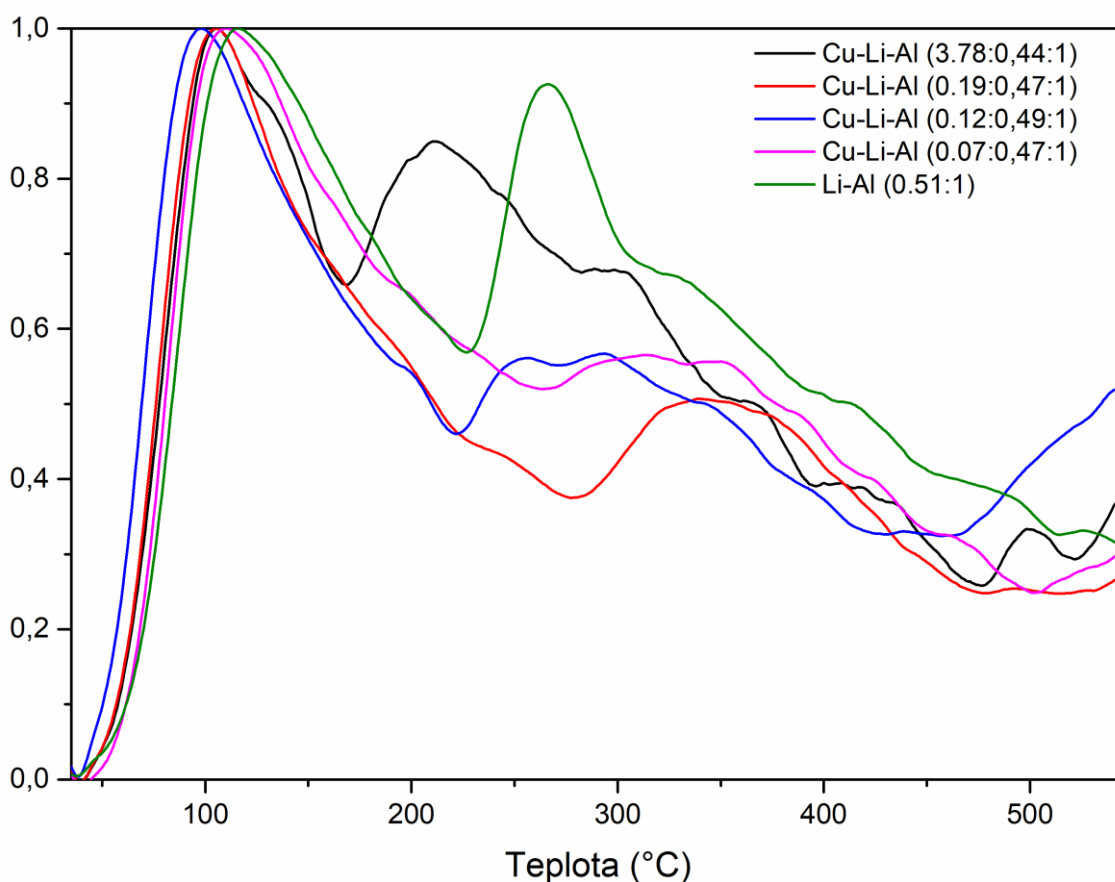
Ke studiu koncentrace a distribuce bazických center byla použita metoda CO₂-TPD (2.3.4). Molekula CO₂, pro svou kyselost, se hodí ke zkoumání všech bazických center a může detekovat heterogenitu. Získané křivky CO₂-TPD jsou zobrazeny níže (Obrázek 20).



Obrázek 20 – Desorpční křivka CO₂ směsných oxidů

Na desorpčních křivkách CO₂ byly pozorovány jednotlivé příspěvky a jejich maxima. Poloha prvního maxima se nachází při přibližné teplotě 110 °C a je společná pro všechny vzorky. Poloha druhého maxima je ovlivněna překrytím vedlejšího příspěvku a je rozdílná pro každý vzorek. Integrací jednotlivých křivek byly získány hodnoty celkové bazicity. Celková bazicita byla v rozmezí od 108 μmol CO₂/g do 376 μmol CO₂/g (Tabulka 4). Celková bazicita, respektive množství bazických míst, je závislá na složení směsných oxidů Li-Cu-Al. Konkrétněji, obsah mědi ve směsném oxidu a měrný povrch byly hlavními faktory ovlivňující celkovou bazicitu a hustotu center, které se snižovaly se zvyšujícím se obsahem mědi. Mírný nárůst bazicity s prvním přídavkem mědi byl pravděpodobně způsoben zvýšenou populací pórů s větším průměrem, které byly pozorovány mezi vzorky Li_{0,51}Al₁ a Cu_{0,07}Li_{0,47}Al₁ (Obrázek 19). Bazicita

syntetizovaných směsných oxidů kovů je tedy vázána na specifický povrch a typ povrchu vzorku.



Obrázek 21 – Normovaná desorpční křivka CO₂ směsných oxidů

K porovnání přítomných příspěvků slouží normované desorpční křivky CO₂ v rozsahu 0-1 (Obrázek 21). Přítomnost dvou příspěvků naznačuje výskyt minimálně dvou bazických míst s rozdílnou bazicitou. Všechny vzorky mají dominantní příspěvek při 110 °C (slabá centra OH⁻). Zastoupení příspěvků na vyšších teplotách se liší s obsahem mědi. Li-Al má mezi ostatními vzorky nejvíce znatelné příspěvky na vyšších teplotách, tzn. obsahuje nejvyšší populaci silných bazických míst (různě nenasycené O²⁻). Maxima příspěvků se posouvají s obsahem mědi, pravděpodobně vzhledem ke změně struktury bazických center. U Cu-Li-Al vzorků lze předpokládat větší heterogenitu center, především středně bazických (střední oblast teplot), kde dochází ke kooperaci iontu kovu a O²⁻ na povrchu [24].

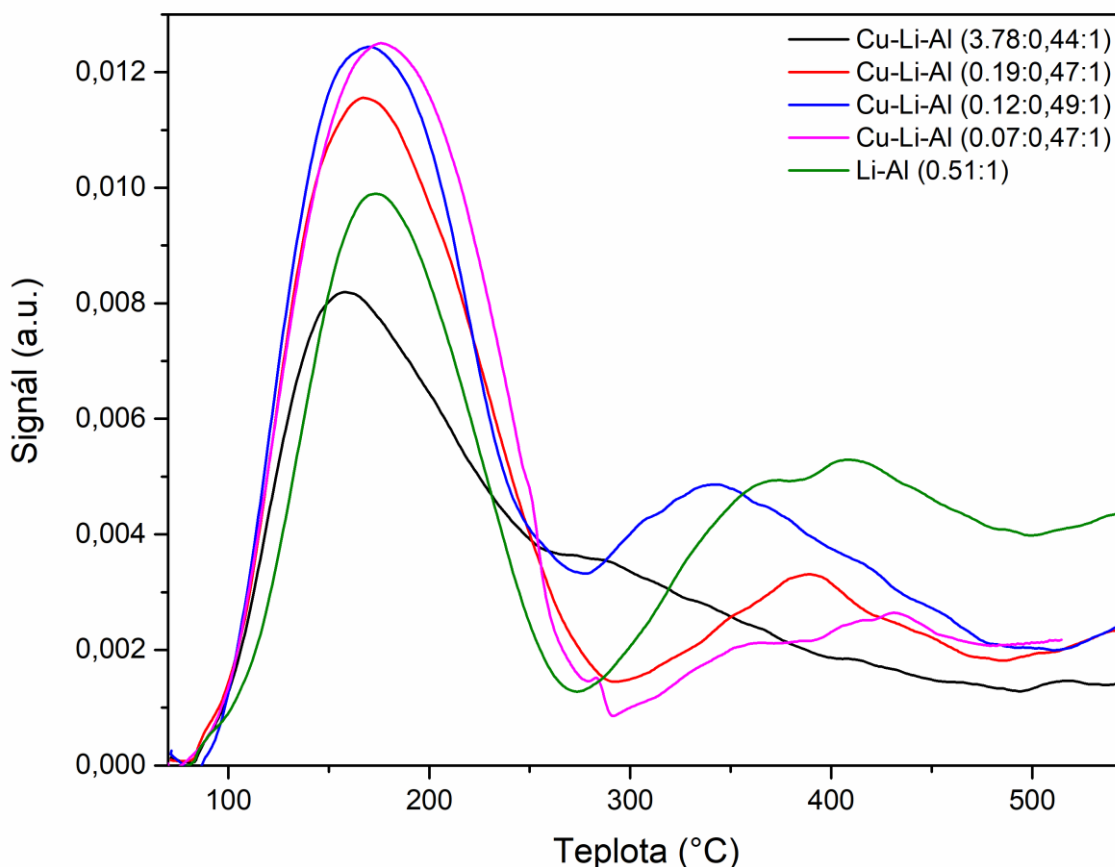
Tabulka 4 – Koncentrace bazických center

Vzorek	Bazicita ($\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$)	Hustota bazických center ($\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$)
$\text{Li}_{0,51}\text{Al}_1$	354	2,975
$\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$	376	3,241
$\text{Cu}_{0,12}\text{Li}_{0,49}\text{Al}_1$	224	1,697
$\text{Cu}_{0,19}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$	193	1,451
$\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$	108	2,348

Hustota bazických center byla vypočítaná podělením bazicity specifickým povrchem. Dvojice vzorků $\text{Li}_{0,51}\text{Al}_1$ a $\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$, které vykazovaly podobné hodnoty specifického povrchu, mají blízké hodnoty hustoty bazických center 2,975 a 3,241 $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$, kde došlo k menšímu navýšení u vzorku $\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$ pro jeho vyšší heterogenitu způsobenou přítomnou mědí. Další dvojice vzorků $\text{Cu}_{0,12}\text{Li}_{0,49}\text{Al}_1$ a $\text{Cu}_{0,19}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$ vykazovala menší navýšení specifického povrchu společně se znatelnějším poklesem celkové bazicity, což je důvodem výrazně nižších hodnot hustoty bazických center 1,697 a 1,451 $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$. Nárůst hustoty bazických center u vzorku $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$ je ovlivněn nízkou hodnotou specifického povrchu (Tabulka 3).

4.4.2 Množství kyselých center (NH₃-TPD)

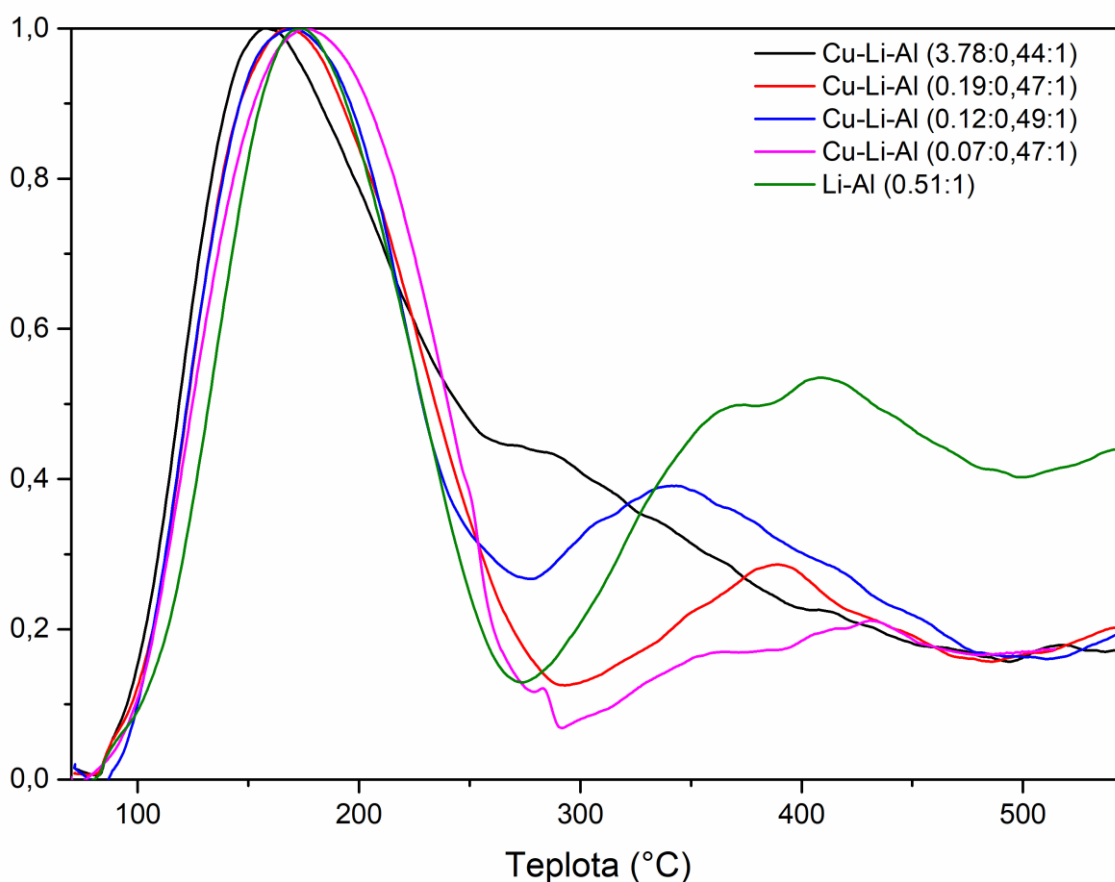
Množství kyselých center bylo stanoveno teplotně programovanou desorpcí NH₃ (NH₃-TPD) dle experimentálního nastavení popsáno v kapitole 3.5. Nasycení vzorku NH₃ bylo provedeno před TPD experimentem při teplotě 70 °C. Při této teplotě je potlačeno množství fyzisorbovaného NH₃ na studovaných směsných oxidech [49]. Množství desorbovaného amoniaku poté koreluje s chemisorbovaným NH₃ na povrchu směsného oxidu [50].



Obrázek 22 – Desorpční křivka NH₃ směsných oxidů

Na desorpčních křivkách NH₃ byly pozorovány jednotlivé příspěvky a jejich maxima (Obrázek 22). Poloha prvního maxima se nachází při přibližné teplotě 170 °C a je společná pro všechny vzorky. Poloha druhého maxima je již rozdílná pro každý vzorek. Integrací jednotlivých křivek byly získány hodnoty celkové acidity. Celková acidita byla v rozmezí od 240 μmol NH₃/g do 342 μmol NH₃/g (Tabulka 5). Celková acidita, respektive množství kyselých míst, je závislá na obsahu mědi ve směsném oxidu a specifickém povrchu vzorku. Vzorek Cu_{0,12}Li_{0,49}Al₁ vykazuje největší hodnotu acidity 342 NH₃/g, podobnou hodnotu 329 μmol NH₃/g také vykazoval vzorek Li_{0,51}Al₁, který vykazoval největší populaci středně

silných kyselých center na povrchu. S každým dalším přidavkem mědi se poloha druhého maxima posouvala na hodnoty nižších teplot.



Obrázek 23 – Normovaná desorpční křivka NH₃ směsných oxidů

K porovnání přítomných příspěvků slouží normované desorpční křivky NH₃ v rozsahu 0-1 (Obrázek 23). Přítomnost dvou příspěvků naznačuje výskyt minimálně dvou kyselých míst s rozdílnou aciditou. První příspěvek se nachází v teplotním intervalu 90-270 °C, kde konečná hodnota teplotního intervalu může být ovlivněna druhým příspěvkem, proto ji nelze jednoznačně určit. Tato oblast je spojena s přítomností slabě kyselých míst. Druhý desorpční pík má široké maximum v teplotním rozmezí 270-500 °C. Síla kyselých míst byla klasifikována jako slabá (100-250 °C), střední (230-500 °C) podle dostupné literatury pro pevné látky obsahující Al₂O₃ [51]. Velikost druhého desorpčního píku se s rostoucí koncentrací mědi ve vzorku snižovala, z čehož vyplývá, že dochází ke snížení síly kyselých míst, což může být způsobeno interakcí Cu na povrchu Li-Al.

Hustota kyselých center byla vypočítána podělením acidity specifickým povrchem. Hodnoty hustot se pohybovaly v širším rozmezí 2,203 až 5,217 μmol NH₃/m². Vzorek Li_{0,51}Al₁

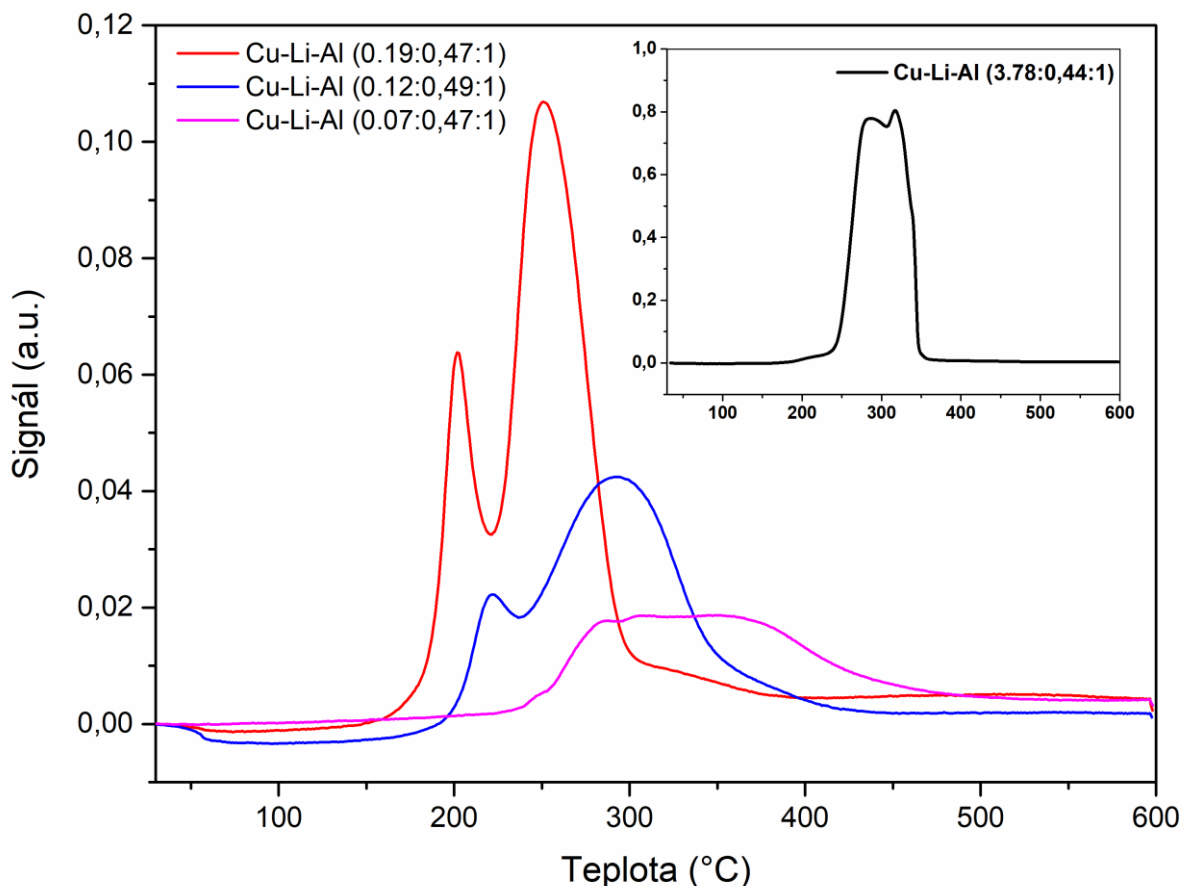
vykazoval hodnotu hustoty kyselých center 2,765 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$. S dalším přidavkem mědi ($\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$, $\text{Cu}_{0,12}\text{Li}_{0,49}\text{Al}_1$) došlo k menšímu snížení hodnot na 2,388 a 2,591 NH_3/m^2 . Za snížení hustoty kyselých center může zvýšená hodnota specifického povrchu, která byla pozorována mezi vzorky $\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$ a $\text{Cu}_{0,12}\text{Li}_{0,49}\text{Al}_1$. Vzorek $\text{Cu}_{0,19}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$ pak s menším poklesem celkové acidity vykazoval menší pokles hustoty kyselých center 2,203 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$. Odlišné chování pak vykazoval vzorek $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$, který pro svou nízkou hodnotu specifického povrchu vykazoval hodnotu hustoty kyselých center 5,217 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$. Za vyšší hodnotu může heterogenita povrchu obsahující jiné fáze než ostatní vzorky, jak je popsáno v kapitole XRD 4.2. Dle dostupné literatury přítomná měď v Al_2O_3 vede ke zvýšení koncentrace slabě kyselých center společně s menším navýšením středně silných a silných kyselých center [51].

Tabulka 5 – Koncentrace kyselých center

Vzorek	Acidita ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Hustota kyselých center ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
$\text{Li}_{0,51}\text{Al}_1$	329	2,765
$\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$	277	2,388
$\text{Cu}_{0,12}\text{Li}_{0,49}\text{Al}_1$	342	2,591
$\text{Cu}_{0,19}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$	293	2,203
$\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$	240	5,217

4.5 Oxidačně-redukční vlastnosti

Množství aktivní mědi, která je schopná oxidace/redukce, byla studována pomocí metody H_2 -TPR. Redukce vzorků byly měřeny pouze u vzorků obsahující měď, neboť redukce samotných oxidů Li-Al neprobíhají ve studovaném intervalu teplot 35 – 600 °C.



Obrázek 24 – H_2 redukční křivky směsných oxidů Cu-Li-Al

Byly pozorovány systematické změny, jako je tvar píku, intenzita, poloha a plocha pod křivkou (Obrázek 24). Intenzita píků a plocha pod křivkou se zvyšovaly s rostoucím množstvím mědi v důsledku většího obsahu mědi ve směsném oxidu. Množství mědi také ovlivnilo tvar redukčního píku. Vzorek směsného oxidu s nejmenším množstvím mědi $Cu_{0,07}Li_{0,47}Al_1$ vykazuje překrývající se píky, které tvoří plochou obalovou křivku, a proto nelze jednoznačně identifikovat jednotlivé příspěvky (maxima). Překrývající se píky byly zaznamenány i pro směsné oxidy s vyšším množstvím mědi $Cu_{0,12}Li_{0,49}Al_1$ a $Cu_{0,19}Li_{0,47}Al_1$, ale maxima jednotlivých píků lze identifikovat. Tyto překrývající se píky mohly být způsobeny dvoukrokovým procesem redukce mědi, tzn. $CuO \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu$ nebo případnou existencí dvou rozdílných podob CuO ,

jedna jako součást fáze smíšeného Cu-Al oxidu a druhá jako samostatná CuO fáze. Další změnou způsobenou různým množstvím mědi byly teplotní intervaly redukce mědi, které se posouvaly směrem k nižším teplotám pro smíšené oxidy, tj. teplotní intervaly se posouvaly z 220 – 530 °C ($\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$) na 140 – 400 °C ($\text{Cu}_{0,19}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$). S teplotními intervaly redukce mědi souvisela poloha maxim píků vzhledem k teplotě, která se chovala stejně jako posun teplotního intervalu redukce mědi. Tento posun je způsoben interakcí oxidů mědi a Li-Al oxidické matrice.

Celková plocha pod křivkou odpovídá spotřebě vodíku nutného k redukci přítomné mědi ve vzorku. Přesné množství mědi v oxidické formě vzorků bylo určeno na základě termogravimetrických měření rozkladu LDH na smíšený oxid a změny hmotnosti vzorků (není zde prezentováno; nedostupné pro vzorek $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$). Ze známé hodnoty obsahu mědi ve vzorku byla vypočtena teoretická spotřeba H_2 za úvahy jednoduché redukce $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ (Tabulka 6). Výrazná odchylka mezi reálnou a teoretickou spotřebou vodíku může být způsobena přítomností Cu_2O a jevem stabilizace mědi vlivem interakce s Li-Al matricí.

Tabulka 6 – Maxima redukčních píků a spotřeba vodíku

Vzorek	Maxima redukčních píků (°C)	ml H_2 /g vzorku	mg Cu/g vzorku	Teoretická spotřeba ml H_2 /g vzorku
$\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$	348	7,9	64,1	22,6
$\text{Cu}_{0,12}\text{Li}_{0,49}\text{Al}_1$	228 ; 300	13,2	121,1	42,7
$\text{Cu}_{0,19}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$	201 ; 250	21,5	164,0	57,8
$\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$	287 ; 317	209,7	-	-

ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byly syntetizovány LDH složené z kovů Cu, Li a Al s měnícím se zastoupením Cu pomocí metody močovinové ko-precipitace. Směsné oxidy byly připraveny kalcinací vzorků LDH při teplotě 550 °C a následně byly provedeny charakterizace jejich povrchových vlastností.

Úspěšnost syntézy LDH, respektive dosažení požadovaného poměru kovů, bylo ověřeno metodou ICP-OES. Syntézou pomocí močovinové ko-precipitace byly připraveny vzorky LDH o poměru Li-Al $\approx 0,5:1$, což představuje maximální množství lithia z důvodů strukturního uspořádání Li-Al LDH. Je třeba zdůraznit, že zabudování Li do struktury LDH tímto druhem syntézy je v porovnání s běžnou ko-precipitací výrazně úspěšnější. V případě mědi bylo zjištěno pouze částečné zabudování do LDH struktury, u vysokých koncentrací pak došlo k vytvoření dalších fází. U vzorku $\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$ se reálný obsah mědi blížil teoretickému, zatímco vzorek $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$ vykazoval reálný obsah mědi vyšší než teoretický.

Vrstevnatá struktura LDH a struktura směsných oxidů byla ověřena pomocí XRD metody. Vzorky LDH vykazovaly polohy difrakčních linií pro podvojně vrstevnaté struktury. Vzorky odvozených směsných oxidů vykazovaly difrakční linie pro Li-Al směsné oxidy. S rostoucím zastoupením mědi se intenzity a ostrosti difrakčních čar u LDH i oxidických forem snižují, což způsobuje interakce Cu s Li-Al fází, a může souviset s nižší krystalinitou a tvorbou oddělených fází obsahující měď. U vzorku $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$ byly zřejmé oddělené fáze CuO a Cu_2O .

N_2 -fyzisorpcí bylo dokázáno, že studované směsné oxidy mají relativně vysoké specifické povrchy (nad 100 m^2/g), s výjimkou vzorku $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$. Bylo vyzorováno, že vzorky s nižším obsahem mědi ($\text{Li}_{0,51}\text{Al}_1$ a $\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$) vykazovaly rozdílnou distribuci pórů než vzorky s vyšším obsahem mědi ($\text{Cu}_{0,12}\text{Li}_{0,49}\text{Al}_1$, $\text{Cu}_{0,19}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$ a $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$). S rostoucím obsahem mědi ve směsném oxidu rostlo zastoupení pórů s vyšším průměrem.

Pozornost byla především věnována studiu množství kyselých a bazických center na povrchu vzorků směsných oxidů. Tyto vlastnosti byly studovány pomocí technik teplotně programované desorpce (TPD) za pomoci NH_3 a CO_2 . Vzorky Cu-Li-Al směsných oxidů s nižším zastoupením mědi vykazovaly vyšší celkové množství i hustotu bazických míst. Závislost koncentrace i hustoty kyselých míst nejevila jednoznačnou závislost na množství mědi ve vzorku. Vzorek $\text{Cu}_{0,07}\text{Li}_{0,47}\text{Al}_1$ vykazoval největší zastoupení bazických míst a vzorek $\text{Cu}_{0,12}\text{Li}_{0,49}\text{Al}_1$ největší zastoupení kyselých míst na povrchu, zatímco vzorek s největším obsahem mědi $\text{Cu}_{3,78}\text{Li}_{0,44}\text{Al}_1$ vykazoval nejnižší koncentraci kyselých a bazických center. Z tvaru TPD křivek

lze určit, že u vzorků s nižším obsahem mědi je vyšší populace silných kyselých i bazických míst.

Vzorky s příspěvkem přechodového kovu mědi byly dále studovány pomocí techniky H₂-TPR. S rostoucím zastoupením mědi ve vzorku rostla plocha pod křivkou a intenzita píků. Vzorky s vyšší koncentrací mědi (Cu_{0,12}Li_{0,49}Al₁, Cu_{0,19}Li_{0,47}Al₁ a Cu_{3,78}Li_{0,44}Al₁) tvoří přehlednější píky, které jsou charakteristické pro dvě přítomné fáze mědi, a jejich příslušná redukční maxima se s rostoucím obsahem mědi posouvají na nižší teplotu. Výjimkou je vzorek Cu_{3,78}Li_{0,44}Al₁, u kterého došlo k navýšení teploty příslušejícího maxima s ohledem na odlišnou strukturu. Spotřeba H₂ roste společně s rostoucí koncentrací mědi ve struktuře. Reálná spotřeba H₂ je přibližně třetinová vůči hodnotě teoretické. Nižší reálná spotřeba H₂ při redukcí mohla být způsobena shlukováním mědi v pórech, kde byla vysoce stabilizována pomocí matrice Li-Al, nebo již zmiňovaná tvorba separovaných fází Cu s Li-Al oxidy.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Hydrotalcite. *mindat.org* [online]. 8. duben 2023 [vid. 2023-05-06]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-1987.html,#autoanchor21>
- [2] BURANGE, A. S. a Ch. S. GOPINATH. Catalytic applications of hydrotalcite and related materials in multi -component reactions: Concepts, challenges and future scope. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* [online]. 2021, **22**, 100458. ISSN 23525541. Dostupné z: doi:10.1016/j.scp.2021.100458
- [3] YUAN, X., X. WU, Y. WU a T. VAN REE. Metal oxides for emission control. In: *Metal Oxides in Energy Technologies* [online]. B.m.: Elsevier, 2018, s. 391–414. Dostupné z: doi:10.1016/b978-0-12-811167-3.00015-8
- [4] AMEENA SHIRIN, V. K., R. SANKAR, A. P. JOHNSON, H. V. GANGADHARAPPA a K. PRAMOD. Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide. *Journal of Controlled Release* [online]. 2021, **330**, 398–426. ISSN 18734995. Dostupné z: doi:10.1016/j.jconrel.2020.12.041
- [5] MÜCK, J., J. KOCÍK, M. HÁJEK, Z. TIŠLER, K. FROLICH a A. KAŠPÁREK. Transition metals promoting Mg-Al mixed oxides for conversion of ethanol to butanol and other valuable products: Reaction pathways. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2021, **626**, 118380. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2021.118380
- [6] NAKAGAKI, S., K. MANTOVANI, G. SIPPEL MACHADO, K. DIAS DE FREITAS CASTRO a F. WYPYCH. Recent Advances in Solid Catalysts Obtained by Metalloporphyrins Immobilization on Layered Anionic Exchangers: A Short Review and Some New Catalytic Results. *Molecules* [online]. 2016, **21**(3), 291. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules21030291
- [7] SMOLÁKOVÁ, L., K. FROLICH, I. TROPPOVÁ, P. KUTÁLEK, E. KROFT a L. ČAPEK. Determination of basic sites in Mg–Al mixed oxides by combination of TPD-CO₂ and CO₂ adsorption calorimetry: When the same basic sites are reported from both techniques? *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2017, **127**(3), 1921–1929. ISSN 15882926. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-016-5851-6
- [8] WINTER, F., X. XIA, B. P. C. HEREJGERS, J. H. BITTER, A. JOS VAN DILLEN, M. MUHLER a K. P. DE JONG. On the nature and accessibility of the Brønsted-base sites in activated hydrotalcite catalysts. *Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2006, **110**(18), 9211–9218. ISSN 15206106. Dostupné z: doi:10.1021/jp0570871
- [9] ŠTURSA, P. *Syntéza kaolinitu o různé krystalinitě a její vliv na vysokoteplotní fázové transformace* [online]. Brno, 2021 [vid. 2023-05-05]. Ústav geologických věd obor Geologie. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/agxmc/Diplomova_prace.pdf
- [10] XU, S., H. Y. ZENG, C. R. CHENG, H. Z. DUAN, J. HAN, P. X. DING a G. F. XIAO. Mg-Fe mixed oxides as solid base catalysts for the transesterification of microalgae oil. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(87), 71278–71286. ISSN 20462069. Dostupné z: doi:10.1039/c5ra14144c

- [11] BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2019, **269**, 494–506. ISSN 1095726X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2018.10.018
- [12] ZHANG, Y., H. XU a S. LU. Preparation and application of layered double hydroxide nanosheets. *RSC Advances* [online]. 2021, **11**(39), 24254–24281. ISSN 20462069. Dostupné z: doi:10.1039/d1ra03289e
- [13] STEPANOVA, L. N., O. B. BELSKAYA, V. VASILEVICH, T. I. GULYAEVA, N. N. LEONT'EVA, N. SERKOVA, N. SALANOV a V. LIKHOLOBOV. *The study of structural, textural and basic properties of MgAl- and LiAl-LDH prepared by mechanochemical method* [online]. B.m.: Elsevier B.V. 1. listopad 2020. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2019.04.069
- [14] HOU, X. J., H. LI, P. HE, Z. SUN a S. LI. Structural and electronic analysis of Li/Al layered double hydroxides and their adsorption for CO₂. *Applied Surface Science* [online]. 2017, **416**, 411–423. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apusc.2017.04.187
- [15] YADAV, D. K., S. UMA a R. NAGARAJAN. Microwave-assisted synthesis of ternary Li-M-Al LDHs (M = Mg, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd) and examining their use in phenol oxidation. *Applied Clay Science* [online]. 2022, **228**. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2022.106655
- [16] OTHMAN, M. R., Z. HELWANI, MARTUNUS a W. J.N. FERNANDO. *Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: A review* [online]. B.m.: John Wiley and Sons Ltd. 2009. ISSN 10990739. Dostupné z: doi:10.1002/aoc.1517
- [17] KAMELIYA, J., A. VERMA, P. DUTTA, Ch. ARORA, S. VYAS a R. S. VARMA. Layered Double Hydroxide Materials: A Review on Their Preparation, Characterization, and Applications. *Inorganics* [online]. 2023, **11**(3), 121. ISSN 23046740. Dostupné z: doi:10.3390/inorganics11030121
- [18] ZHANG, F. a W. HOU. Mechano-hydrothermal preparation of Li-Al-OH layered double hydroxides. *Solid State Sciences* [online]. 2018, **79**, 93–98. ISSN 12932558. Dostupné z: doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.03.007
- [19] MALINA, J. *Syntéza a využití tři-kovových směsných oxidů jako heterogenních katalyzátorů* [online]. Pardubice, 2019 [vid. 2023-03-28]. Univerzita Pardubice. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/74202/MalinaJ_SyntezaAVyuziti_MH_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [20] INAYAT, A., M. KLUMPP a W. SCHWIEGER. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. *Applied Clay Science* [online]. 2011, **51**(4), 452–459. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2011.01.008
- [21] HIBINO, T. a H. OHYA. Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. *Applied Clay Science* [online]. 2009, **45**(3), 123–132. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2009.04.013

- [22] LENNTECH. About a International INTERNSHIPS. *Calcination* [online]. 2018 [vid. 2023-03-30]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/chemistry/calcination.htm>
- [23] VÉDRINE, J. C. a G. KOROTCENKOV. Mixed Oxides. In: *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis* [online]. B.m.: Elsevier, 2018, s. 59–77. ISBN 978-0-12-811631-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011PDI71/metal-oxides-in-heterogeneous/structure-general-characteristics>
- [24] KUTÁLEK, P., J. KOCÍK, M. HÁJEK, L. SMOLÁKOVÁ a L. ČAPEK. Mg/Al mixed oxides: preparation, properties and catalytic activity in transesterification of rapeseed oil. *Scientific papers of the University of Pardubice* [online]. 2012, **18** [vid. 2023-06-03]. ISSN 1211-5541. Dostupné z: <https://hdl.handle.net/10195/75378>
- [25] GRZYBOWSKA-ŚWIERKOSZ, B. Acidic properties of mixed transition metal oxides. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 1987, **17**(1–2), 121–144. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/0254-0584(87)90052-6
- [26] LIVAGE, J. Redox Reactions in Transition Metal Oxide Gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 1993, **1**, 21–33. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/BF00486426>
- [27] LUQUE, R., C. S. KI LIN, K. WILSON a J. CLARK. Solid Base Catalysts. In: *Handbook of Biofuels Production - Processes and Technologies (2nd Edition)* [online]. B.m.: Elsevier, 2016, s. 134–142. ISBN 978-0-08-100455-5. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt01103GP4/handbook-biofuels-production/solid-acid-catalysts>
- [28] HATTORI, H. a Y. ONO. Catalysts and catalysis for acid-base reactions. In: *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis* [online]. B.m.: Elsevier, 2018, s. 133–209. ISBN 9780128116319. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-811631-9.00004-1
- [29] TICHIT, D. a B. COQ. Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials. *CATTECH* [online]. 2003, **7**(6), 206–217. ISSN 1384-6566. Dostupné z: doi:10.1023/B:CATT.0000007166.65577.34
- [30] MALINA, J. *Cu(Co)-Mg-Al oxidy na bázi hydrotalcitů pro konverzi etanolu na butanol* [online]. Pardubice, 2021 [vid. 2023-05-26]. Univerzita Pardubice. Dostupné z: <https://hdl.handle.net/10195/78639>
- [31] KAKAEI, K., M. D. ESRAFILI a A. EHSANI. Introduction to Catalysis. In: *Interface Science and Technology* [online]. B.m.: Elsevier B.V., 2019, s. 1–21. ISSN 15734285. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814523-4.00001-0
- [32] BUNACIU, A. A., E. G. UDRIȘTIOIU a H. Y. ABOUL-ENEIN. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* [online]. 2015, **45**(4), 289–299. ISSN 15476510. Dostupné z: doi:10.1080/10408347.2014.949616
- [33] AHMAD, T. Ascorbic acid assisted synthesis, characterization and catalytic application of copper nanoparticles. *Material Science & Engineering International Journal* [online]. 2018, **2**(4). ISSN 25749927. Dostupné z: doi:10.15406/mseij.2018.02.00040

- [34] SAI KIRAN, S. A Review on Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Icp-Oes) with a Special Emphasis on its Applications. *Der Pharmacia Lettre* [online]. 2017, **9**(10), 44–54. ISSN 0975-5071. Dostupné z: <http://scholarsresearch-library.com/archive.html>
- [35] KAŇOVÁ, V. *Problematika analýzy mléka pomocí techniky ICP-OES* [online]. Brno, 2015 [vid. 2023-04-11]. FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/30279013.pdf>
- [36] FRANKEOVÁ, D. *Změny vlastností hydraulických vápenných pojiv vlivem zrychleného stárnutí*. Praha, 2021. České Učení Technické v Praze.
- [37] SING, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2001, 3–9. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4)
- [38] BULÁNEK, R. *Povrchové jevy na pevných látkách*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-908-1.
- [39] ISHII, T. a T. KYOTANI. Temperature Programmed Desorption. In: *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization* [online]. B.m.: Elsevier, 2016, s. 287–305. ISBN 9780128052563. Dostupné z: [doi:10.1016/B978-0-12-805256-3.00014-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00014-3)
- [40] CVETANOVIĆ, R. J. a Y. AMENOMIYA. A Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysts. *Catalysis Reviews* [online]. 1972, **6**(1), 21–48. ISSN 15205703. Dostupné z: [doi:10.1080/01614947208078690](https://doi.org/10.1080/01614947208078690)
- [41] PIROLA, C., F. GALLI a G. S. PATIENCE. Experimental methods in chemical engineering: Temperature programmed reduction—TPR. *Canadian Journal of Chemical Engineering* [online]. 2018, **96**(11), 2317–2320. ISSN 1939019X. Dostupné z: [doi:10.1002/cjce.23317](https://doi.org/10.1002/cjce.23317)
- [42] WANG, Z., Z. NIU, Q. HAO, L. BAN, H. LI, Y. ZHAO a Z. JIANG. Enhancing the Ethynylation Performance of CuO-Bi₂O₃ Nanocatalysts by Tuning Cu-Bi Interactions and Phase Structures. *Catalysts* [online]. 2019, **9**(1), 35. ISSN 2073-4344. Dostupné z: [doi:10.3390/catal9010035](https://doi.org/10.3390/catal9010035)
- [43] PATEL, R, M. ROY a G. DUTTA. Mass spectrometry- A review. *Veterinary World* [online]. 2012, 185. ISSN 0972-8988. Dostupné z: [doi:10.5455/vetworld.2012.185-192](https://doi.org/10.5455/vetworld.2012.185-192)
- [44] HONOUR, J. W. Benchtop mass spectrometry in clinical biochemistry. *Annals of Clinical Biochemistry: International Journal of Laboratory Medicine* [online]. 2003, **40**(6), 628–638. ISSN 0004-5632. Dostupné z: [doi:10.1258/000456303770367216](https://doi.org/10.1258/000456303770367216)
- [45] WANG, J., Z. LEI, H. QIN, L. ZHANG a F. LI. Structure and catalytic property of Li-Al metal oxides from layered double hydroxide precursors prepared via a facile solution route. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [online]. 2011, **50**(12), 7120–7128. ISSN 08885885. Dostupné z: [doi:10.1021/ie2000264](https://doi.org/10.1021/ie2000264)
- [46] CHEN, J., B. J. HANSEN a G. LU. Direct oxidation growth of CuO nanowires from copper-containing substrates. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2008, **2008**(1). ISSN 16874110. Dostupné z: [doi:10.1155/2008/830474](https://doi.org/10.1155/2008/830474)

- [47] ALEJANDRE, A., F. MEDINA, P. SALAGRE, X. CORREIG a J. E. SUEIRAS. Preparation and study of Cu-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors. *Chemistry of Materials* [online]. 1999, **11**(4), 939–948. ISSN 08974756. Dostupné z: doi:10.1021/cm980500f
- [48] PRESS, W. H. a S. A. TEUKOLSKY. Savitzky-Golay Smoothing Filters. *Computers in Physics* [online]. 1990, **4**(6), 669. ISSN 08941866. Dostupné z: doi:10.1063/1.4822961
- [49] KOCÍK, J., K. FROLICH, I. PERKOVÁ a J. HORÁČEK. Pyroaurite-based Mg-Fe mixed oxides and their activity in aldol condensation of furfural with acetone: effect of oxide composition. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* [online]. 2019, **94**(2), 435–445. ISSN 10974660. Dostupné z: doi:10.1002/jctb.5787
- [50] PERKOVÁ, I. *Mg-Fe směsné oxidy na bázi hydrotalcitů: vliv složení materiálu na acidobazické vlastnosti* [online]. Pardubice, 2018 [vid. 2023-05-15]. Univerzita Pardubice. Dostupné z: <https://hdl.handle.net/10195/70829>
- [51] YERGAZIYEVA, G. Y., K. DOSSUMOV, M. M. MAMBETOVA, P. Y. STRIZHAK, H. KUROKAWA a B. BAIZHOMARTOV. Effect of Ni, La, and Ce oxides on a Cu/Al₂O₃ catalyst with low copper loading for ethanol non-oxidative dehydrogenation. *Chemical Engineering & Technology* [online]. 2021, **44**(10), 1890–1899. ISSN 0930-7516. Dostupné z: doi:10.1002/ceat.202100112