

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Studium vlivu druhu matrice a prekurzoru na strukturní vlastnosti mědi
dopovaných směsných oxidů

Bc. Lukáš Záveský

Diplomová práce

2024

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Lukáš Záveský**
Osobní číslo: **C22416**
Studijní program: **N0531A130035 Fyzikální chemie**
Téma práce: **Studium vlivu druhu matrice a prekursoru na strukturní vlastnosti mědi dopovaných směsných oxidů**
Téma práce anglicky: **Study of the influence of the type of matrix and precursor on the structural properties of copper-doped mixed oxides**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma příprava a struktura směsných Mg-Al a Mg-Fe oxidů dopovaných mědi.
2. Připravte Cu-Mg-Al a Cu-Mg-Fe směsné oxidy za použití různých chemických zdrojů mědi a s různým obsahem mědi.
3. Proměřte strukturní vlastnosti připravených materiálů prostřednictvím vybraných charakterizačních metod.
4. Proveďte diskuzi naměřených výsledků s informacemi v odborné literatuře.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Helena Drobná, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce: **29. února 2024**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

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

LS.

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

V Pardubicích dne 29. února 2024

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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně, a to prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 5. 2024

Bc. Lukáš Záveský

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Ing. Heleně Drobnej PhD. za odborné rady, cenné připomínky a trpělivost při sepisování mé diplomové práce. Dále patří poděkování Ing. Janu Malinovi a Ing. Davidu Kocianovi, na které jsem se při práci v laboratoři mohl vždy obrátit s jakýmkoliv dotazem. V neposlední řadě děkuji celé své rodině a přítelkyni za veškerou podporu během celého studia na vysoké škole.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zaměřuje na přípravu a charakterizaci směsných oxidů na bázi Mg – Al a Mg – Fe dopovaných mědi. Základní matrice byly připravené koprecipitačním srážením příslušných dusičnanů kovů, následnou kalcinací při 450 °C po dobu 4 hodin. Poté byly dopovány dvěma různými prekurzory (trihydrát dusičnanu měďnatého a monohydrát octanu měďnatého) tak, aby výsledné materiály obsahovaly 0,5; 5 a 10 hm% mědi. Účelem bylo zjistit vliv hmotnostního zastoupení mědi a použitého prekurzoru na strukturní, chemické a fyzikální vlastnosti syntetizovaných materiálů. K charakterizaci byly zvoleny analytické techniky jako teplotně programovaná redukce, teplotně programovaná desorpce, rentgenová spektroskopie, infračervená spektroskopie, UV – VIS spektroskopie či indukčně vázané emisní spektroskopie. Výsledky této práce obohacují pohled na strukturu a vlastnosti Cu/Mg-Al a Cu/Mg-Fe směsných oxidů a jejich potenciál pro technologické aplikace.

KLÍČOVÁ SLOVA

hydrotalcity, směsné oxidy, Cu/Mg-Al, Cu/Mg-Fe, koprecipitace, impregnace, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, charakterizace

TITLE

Study of the effect of matrix and precursor type on the structural properties of copper – doped mixed oxides.

ANNOTATION

This thesis deals with the preparation and characterisation of mixed oxides based on Mg-Al and Mg-Fe doped with copper. The basic matrices were prepared by co-precipitating the respective metal nitrates and then calcining them at 450 °C for 4 hours. They were then doped with two different precursors (copper nitrate trihydrate and copper acetate monohydrate) to obtain final materials containing 0.5, 5 and 10 wt% copper. The aim was to determine the influence of the copper content and the type of precursor on the structural, chemical and physical properties of the synthesised materials. The characterisation techniques chosen included temperature programmed reduction, temperature programmed desorption, X-ray spectroscopy, infrared spectroscopy, UV-VIS spectroscopy and inductively coupled plasma emission spectroscopy. The results of this work provide insight into the structure and properties of Cu/Mg-Al and Cu/Mg-Fe mixed oxides and their potential for technological applications.

KEYWORDS

hydrotacites, metal-mixed oxides, Cu/Mg-Al, Cu/Mg-Fe, coprecipitation, impregnation, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, characterization

OBSAH

Úvod	13
1. Teoretická část	14
1.1. Hydrotalcity	14
1.1.1. Historie hydrotalcitů	14
1.1.2. Struktura hydrotalcitů	14
1.1.3. Příprava hydrotalcitů	16
1.1.4. Tepelná úprava hydrotalcitů	26
1.2. Směsné oxidy	27
1.2.1. Paměťový efekt	28
1.2.2. Dopování základní matrice	29
1.2.3. Využití hydrotalcitů a směsných oxidů	30
1.3. Charakterizační metody	31
1.3.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)	31
1.3.2. Teplotně programovaná redukce (TPR)	33
1.3.3. Teplotně programovaná desorpce (TPD)	34
1.3.4. Infračervená spektroskopie (IČ)	35
1.3.5. Difúzně reflexní UV – VIS spektroskopie (DR UV – VIS)	36
2. Experimentální část	38
2.1. Použité chemikálie	38
2.2. Syntéza základních matric	38
2.3. Dopování matric mědí	40
2.4. Označení vzorků	40
2.5. Charakterizace připravených materiálů	41
2.5.1. Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES)	41
2.5.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD)	42
2.5.3. Teplotně programovaná redukce (TPR)	42
2.5.4. Teplotně programovaná desorpce (TPD)	44
2.5.5. Infračervená spektrometrie	45
2.5.6. Difúzně reflexní UV – VIS spektroskopie (DR UV – VIS)	46

3. Výsledky a diskuze	48
3.1. Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES)	48
3.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD)	49
3.3. Infračervená spektroskopie (IČ)	52
3.4. Difúzně reflexní UV – VIS spektroskopie (DR UV – VIS)	54
3.5. Teplotně programovaná redukce (TPR)	56
3.6. Teplotně programovaná desorpce (TPD)	58
Závěr	64
Seznam použité literatury	66

Seznam obrázků

Obrázek 1: Názorné schéma struktury hydrotalcitů [6].	15
Obrázek 2: Obecná rovnice přípravy LDH sol-gel metodou [16].	17
Obrázek 3: Obecné schéma přípravy LDH sol – gel metodou [20].	18
Obrázek 4: Názorné schéma iontové výměny. [37] – upraveno.	24
Obrázek 5: Schéma rehydratace a rekonstrukce hydrotalcitů [41].	25
Obrázek 6: Příprava LDH – EUS podle Milanesio a kol [42].	26
Obrázek 7: TGA záznam LDH materiálů [47].	27
Obrázek 8: Schéma možného využití LDH a MMO [65].	31
Obrázek 9: XRD difraktogramy (a) - LDH; (b) MMO, při různém poměru Cu:Mg:Al dle Zeng Y. a kol. [62].	32
Obrázek 10: TPR profily Cu – MMO dle Tanasoi s. a kol. [68].	33
Obrázek 11: CO ₂ – TPD profily vzorků podle Rosset M. a kol [71].	34
Obrázek 12: FTIR spektra Mg – Al MMO dle Zhaoying Li a kol. [74] – upraveno.	35
Obrázek 13: DR UV – VIS spektra materiálu dle Basq S. a kol [77].	36
Obrázek 14: (a) - aparatura určená k srážení LDH, (b) - aparatura určená k filtraci vzniklé sraženiny.	39
Obrázek 15: Zařízení MiniFlex 600, použito k měření XRD spekter.	42
Obrázek 16: Schéma přístroje Autochem II 2920 Micromeritics [80].	44
Obrázek 17: (a) - Vzorek vsypán do měřící „mističky“, (b) - vzorek přikryt víčkem s okénky a připraven k měření.	46
Obrázek 18: XRD difraktogramy Mg – Al matric.	50
Obrázek 19: XRD difraktogramy Cu/Mg – Al z (a) - dusičnanu měďnatého, (b) - z octanu měďnatého.	51
Obrázek 20: XRD difraktogramy Mg – Fe matric.	51
Obrázek 21: XRD difraktogramy Cu/Mg – Fe z (a) - dusičnanu měďnatého, (b) - z octanu měďnatého.	52
Obrázek 22: IČ spektrum Cu/Mg – Al z (a) - dusičnanu měďnatého, (b) - z octanu měďnatého.	53
Obrázek 23: IČ spektrum Cu/Mg – Fe z (a) – dusičnanu měďnatého, (b) - z octanu měďnatého.	53
Obrázek 24: IČ spektrum (a) - Mg – Al MMO, (b) - Mg – Fe MMO, při různých teplotách.	54
Obrázek 25: DR UV – VIS spektra Cu/Al materiálů.	55
Obrázek 26: DR UV – VIS spektra Cu/Fe materiálů.	55
Obrázek 27: TPR křivky Cu/Al materiálů.	57
Obrázek 28: TPR křivky Cu/Al materiálů.	58
Obrázek 29: TPD – CO ₂ křivky Cu/Al materiálů.	59
Obrázek 30: TPD – CO ₂ křivky Cu/Fe materiálů.	60
Obrázek 31: TPD – NH ₃ křivky Cu/Al materiálů.	61
Obrázek 32: TPD – NH ₃ křivky Cu/Fe materiálů.	62

Seznam tabulek

<i>Tabulka 1: Přehled chemikálií použitých při syntéze materiálů.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabulka 2: Označení vzorku připravené z matrice Mg – Al.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabulka 3: Označení vzorku připravené z matrice Mg – Fe.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabulka 4: Výsledky ICP - OES analýzy Cu/Mg - Al MMO.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabulka 5: Výsledky ICP – OES analýzy Cu/Mg - Fe MMO.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabulka 6: Výsledky TPD – CO₂ připravených materiálů.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabulka 7: Výsledky TPD – NH₃ připravených materiálů.....</i>	<i>62</i>

Seznam zkratk a symbolů

LDH	podvojně vrstevnaté hydroxidy
MMO	směsné oxidy
TPR	teplotně programovaná redukce
TPD	teplotně programovaná desorpce
UV-VIS	oblast ultrafialového a viditelného záření
DR UV-VIS	difúzně reflexní UV-VIS spektroskopie
XRD	rentgenová difrakční analýza
IČ	infračervená spektroskopie
ICP-OES	emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
MS	hmotnostní spektrometr
TCD	tepelně vodivostní detektor

Úvod

Hydrotalcity jsou materiály patřící do skupiny aniontových jílu. Jejich struktura je tvořena vrstvami, kde se ve struktuře střídají dvojmocné a trojmocné kationty kovů. Kladný náboj vrstvy je kompenzován záporným nábojem aniontu, který je obsažen v mezivrstvě. Tyto materiály lze připravit mnoha způsoby, mezi ty nejvíce používané patří metoda sol – gel, koprecipitace nebo srážení pomocí močoviny, které jsou důkladně popsány v první části diplomové práce. Tepelnou úpravou hydrotalcitových materiálů vznikají směsné oxidy. Mezi faktory ovlivňující charakter a vlastnosti vznikajících směsných oxidů je kalcinační teplota hydrotalcitu. Důležitou vlastností směsných oxidů je tzv. paměťový efekt, díky kterému se za působení vodné nebo parní fáze rekonstruuje vrstevnatá struktura hydrotalcitu. Všechny tyto materiály vynikají svými unikátními strukturními a chemickými vlastnostmi, které je činí atraktivní pro uplatnění v mnoha aplikačních oblastech, jako je například katalýza, adsorpce nebo elektrody v elektrochemii.

Jednou z možností, jak tyto materiály modifikovat, je jejich dopování dalšími kovy, které může být provedeno různými metodami popsanými v teoretické části diplomové práce. Dopované materiály pak vykazují například zvýšenou katalytickou aktivitu, elektrickou vodivost nebo magnetické vlastnosti, ve srovnání s původními maticemi. Cílem této diplomové práce je lépe porozumět fyzikálním, chemickým a strukturním vlastnostem mědi dopovaných materiálů na bázi Mg – Al a Mg – Fe směsných oxidů.

V praktické části diplomové práce bude proto zkoumán vliv prekurzoru a množství mědi při dopování základních matic, za pomoci vybraných charakterizačních technik. Měď bude nanášena metodou impregnace v koncentraci 0,5; 5 a 10 hm% za použití prekurzoru trihydrátu dusičnanu měďnatého a monohydrátu octanu měďnatého. K charakterizaci materiálů budou používány různé analytické metody, mezi něž patří teplotně programovaná redukce (TPR), sloužící ke studiu redoxních vlastností materiálu vůči redukčnímu plynu. Dále teplotně programovaná desorpce (TPD), která umožňuje zkoumat sorpční vlastnosti vzorků. Rentgenová difrakční spektroskopie (XRD) je další důležitou metodou, poskytující informace o chemickém složení a struktuře materiálů, infračervená spektroskopie (IR) umožňuje identifikaci funkčních skupin a molekulových vazeb přítomných v materiálu. Dále je možno využít UV-VIS spektroskopii pro zkoumání optických vlastností materiálů nebo ICP – OES (Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem) pro kvantitativní analýzu chemického složení. Výsledky charakterizačních metod budou popsány a diskutovány v závěru práce.

1. Teoretická část

1.1. Hydrotalcity

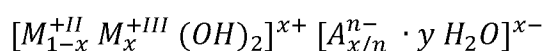
1.1.1. Historie hydrotalcitů

První vědecky zdokumentovaný hydrotalcit byl přírodní materiál nalezený v serpentinu – magnezitovém ložisku ve Snarumu v Norsku profesorem Theodorem Scheerem. Nalezený materiál byl předán Carlovi Christianu Hochstetterovi, který v roce 1842 uskutečnil prvotní popis hydrotalcitů. První exaktní vzorec hydrotalcitu byl prezentován profesorem mineralogie z Florentské Univerzity E. Manass. V roce 1942 se W. Feitknechtovi podařilo syntetizovat první umělou sloučeninu hydrotalcovitěho typu, kterou nazval materiálem podvojně vrstevnaté struktury.

První žádost o patent na využití tohoto materiálu jako prekurzor pro hydrogenační reakce byla v 60. letech minulého století [1] [2].

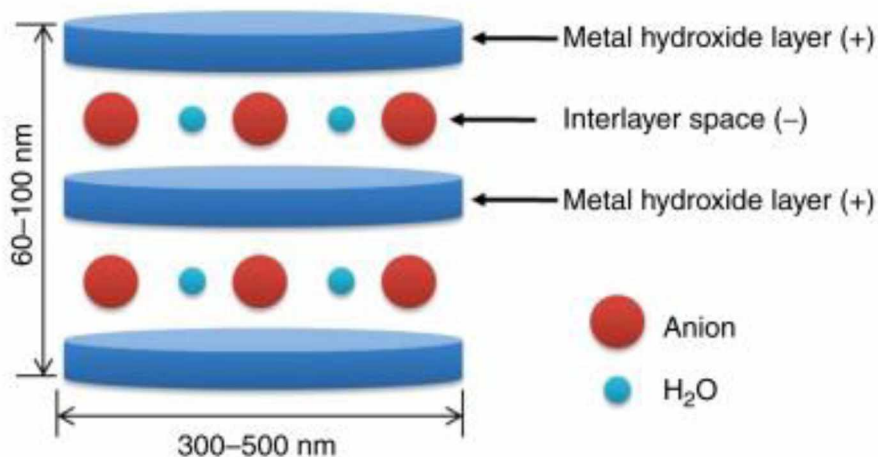
1.1.2. Struktura hydrotalcitů

Hydrotalcity, též označované jako podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH), lze zařadit do skupiny aniontových jíílů. Jejich obecnou strukturu lze popsat následujícím schématem:



Kde M^{+II} symbolizuje dvojmocné kovy, nejčastěji Mg^{+II} , který je základem přírodního brucitu, jehož vzorec lze obecně zapsat $Mg_6 Al_2 (OH)_6 CO_3 \cdot 4H_2O$. Kolem základní jednotky Mg^{+II} je oktaedricky koordinováno šest OH^- skupin a společně tvoří komplex $[Mg(OH)_6]^{4-}$. Tyto struktury jsou navzájem propojeny vodíkovými vazbami a tvoří tak 2D planární síť o síle 0,477 nm. Další dvojmocné kovy, které lze použít i díky podobné iontové velikosti, jsou například Zn^{+II} , Cu^{+II} , Ni^{+II} nebo Co^{+II} . Symbol M^{+III} ve schématu znázorňuje trojmocný kationt kovu, například Al^{+III} , Cr^{+III} , Fe^{+III} a další. V případě brucitu je část kationtů Mg^{+II} nahodile nahrazena trojmocným kationtem hliníku, čímž hydroxilové vrstvy získávají kladný náboj. Tento náboj je kompenzován pomocí aniontu CO_3^{-II} , který je společně s molekulami krystalické vody obsažen v mezivrstvě. Ve schématu je tento aniont vyobrazen jako $A^{n-/n}$ a kromě CO_3^{-II}

Lze například použít NO_3^- , SO_4^{2-} , OH^- nebo Cl^- . Hodnota x ve schématu udává molární poměr $\text{M}^{+II} / (\text{M}^{+II} + \text{M}^{+III})$ a obvykle se tato hodnota pohybuje v rozmezí od 0,2 do 0,33. Strukturální schéma hydrotalcitů je znázorněno na obrázku 1 [2] [3] [4] [5].



Obrázek 1: Názorné schéma struktury hydrotalcitů [6].

Hydroxidové anionty obsažené v hydrotalcitech jsou dvojího typu. Jeden typ je obsažen v kationtové vrstvě a tvoří slabá Lewisova bazická centra. Druhý typ OH^- iontů je obsažen v aniontové mezivrstvě a tvoří Brønstedova bazická centra. Fyzikální a chemické vlastnosti připravených materiálů lze snadno ovlivnit výběrem kovových iontů a aniontů. S rostoucí krystalinitou materiálu se zesilují i bazické vlastnosti LDH. Dále platí, že velikost aniontu a velikost náboje ovlivňuje šířku mezivrstevního prostoru. Čím větší je aniont a jeho náboj, tím je širší i mezera, důsledkem čeho je materiál schopen adsorbovat více molekul do tohoto prostoru [7] [8] [9] [10].

Jak již bylo uvedeno výše, v mezivrstevním prostoru se taktéž nachází voda. Množství vody, které bude hydrotalcit obsahovat, lze vypočítat pomocí vzorce 1:

$$m = \left(1 - \frac{N \cdot x}{n}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

Kde m je množství obsažené vody v procentech, N vyjadřuje počet míst obsazených aniontem, a n vyjadřuje náboj tohoto aniontu, nakonec x interpretuje molární množství trojmocného kationtu.

Na první pohled lze ze vzorce vyvodit, že s rostoucím zastoupením trojmocného iontu, dochází ke snížení obsahu vody v mezivrstevním prostoru [2].

1.1.3. Příprava hydrotalcitů

Od šedesátých let minulého století bylo vyvinuto mnoho metod, jak připravit syntetické hydrotalcity. Tyto metody umožnily přípravu LDH s širokou škálou iontů při zachování možnosti střídání dvojmocných a trojmocných kationtů. Dále bylo umožněno zabudovat do mezivrstevního prostoru široké spektrum aniontů s různou geometrií, rozměrem i nábojem. Nejvýznamnější metody přípravy LDH a interkalace aniontů jsou popsány v následujících podkapitolách [11].

I. Příprava hydrotalcitů

a) Hydrotermální metoda

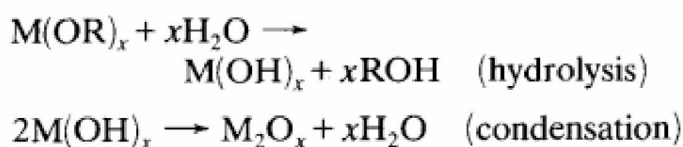
Jedná se o metodu založenou na reakci v autoklávech při vyšších teplotách a tlacích. Zatím co teploty se pohybují v rozmezích od normálního bodu varu vody až do její kritické hodnoty (374 °C), tlak může dosahovat až 15 MPa. Reakce probíhá ve vodném roztoku obsahujícím kovy, které tvoří LDH. Tato směs je udržována v hydrotermálních podmínkách po různě dlouhou dobu, od několika hodin až po dny. Hydrotermální metoda vede k zisku větších částic s vyšší krystalinitou. Dále lze dosáhnout lepší uniformity či homogenity částic. Nespornou výhodou této metody je možnost použití levnějších surovin [12] [13] [14] [15].

b) Metoda sol – gel

Další hojně využívanou metodou k přípravě hydrotalcitů je metoda sol-gel. Principem je převod kapalně fáze (solu), která je tvořena koloidní suspenzí dvou kovových alkoxydů, na pevnou fázi, takzvaného gelu. Tento amorfni gel je dále sušen, stačí i nízké teploty, a zpracován. Základem této metody je hydrolýza organického prekurzoru, používají se alkoxydy, přidáním silné kyseliny. Příkladem může být kyselina chlorovodíková, která vede k vytvoření LDH s chloridovým aniontem jako protiiontem. Volbou použité kyseliny a prekurzoru můžeme kontrolovat nejen přesné složení, ale i ovlivňovat různé úrovně krystalinity. Velkou výhodou této metody je zisk vysoce čistých produktů. Dále sol-gel příprava

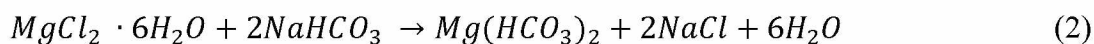
umožňuje překonat omezení poměru Mg/Al v rozmezí 1,5 – 3, které je typické pro syntézu koprecipitační metodou. [16] [17].

Jak již bylo zmíněno výše, pro syntézu sol-gel metodou se nejčastěji používají alkokidy. Jejich popularita je založena na dobré manipulaci a snadné hydrolyze za vzniku hydroxidu kovu a alifatického alkoholu, který je snadno odstraněn destilací. Tato příprava je znázorněna schématem na obrázku č. 2. Alkokidy se rovněž dobře rozpouštějí ve vodě, stačí tedy příprava vodných roztoků. Další výhodou je těkavost těchto látek, kdy na výrobu velmi čistých alkokidů může být použita klasická destilace. Pro přípravu LDH jsou nejčastěji používány alkokoxysilany, kupříkladu tetramethoxysilan (TMOS) nebo tetraethoxysilan (TEOS) [16] [18] [19].

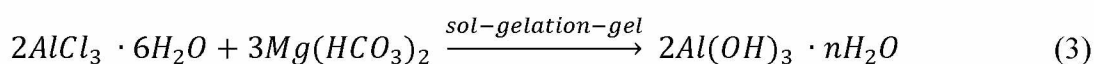


Obrázek 2: Obecná rovnice přípravy LDH sol-gel metodou [16].

I díky vysokým cenám alkokidů či citlivosti na vlhkost, teplo a světlo, výzkumníci hledají možné alternativy, které by byly nákladově efektivní, snadné na rozšíření a šetrné k životnímu prostředí. Možnou cestou bylo zaměnění kovových alkokidů jejich solemi či hydroxidy. Princip je podobný, jako při použití alkokidů. Další možností, kterou použili například i Chubar, N. a kolektiv [19], je použití anorganických solí k výrobě Mg – Al LDH. Jak autoři uvádí, jejich experiment byl zopakován více než osmdesátkrát a vždy vedl k přípravě materiálu se stejnou strukturou i adsorpčními vlastnostmi. Hydrogel byl připraven pomocí dvoufázového procesu. V prvním kroku byl syntetizován $Mg(HCO_3)_2$ z $MgCl_2$ dle rovnice 2 [16] [19]:



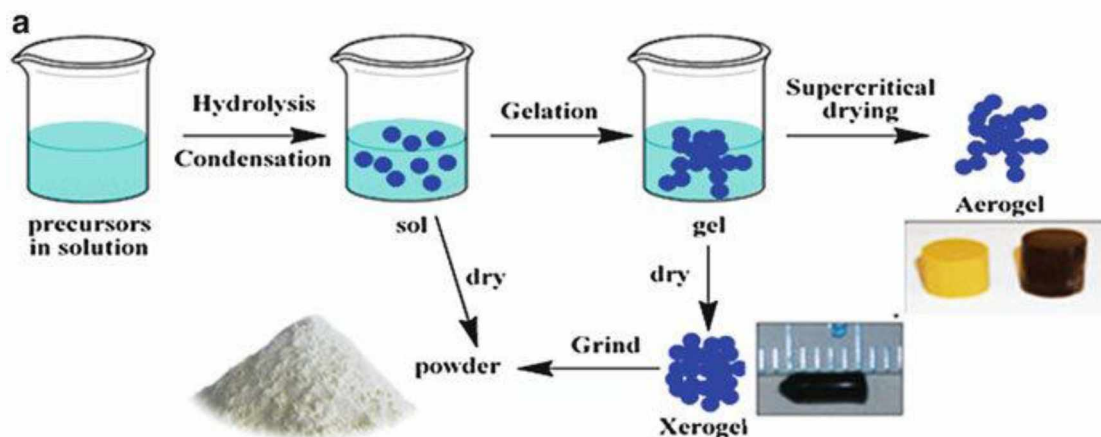
V druhém kroku byl vzniklý $Mg(HCO_3)_2$ postupně přidáván k roztoku $AlCl_3$, který byl neustále míchán (290-330 otáček za minutu). Na konci této reakce vznikl požadovaný hydrogel. Reakce je znázorněna rovnicí 3:



Vzniklý hydrogel obsahuje Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- a HCO_3^- ionty.

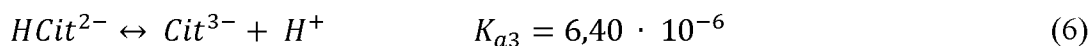
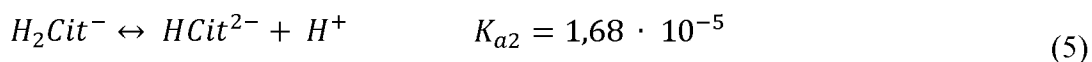
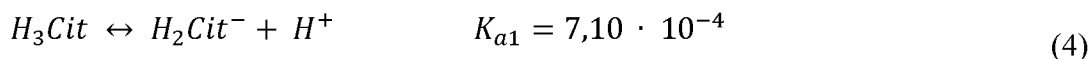
Uvedené reakce probíhaly za pokojové teploty 22 ± 2 °C a normálního tlaku. Hydrogel se následně ponechal 24 hodin stárnout. Takto připravený Mg – AL LDH byl autory nazván jako Mg – Al AFSG tedy jako: „alkoxide – free sol – gel method“ [19].

Obecné schéma příprav sol – gel metodou je ukázáno na obrázku č. 3.



Obrázek 3: Obecné schéma přípravy LDH sol – gel metodou [20].

Dalším činidlem, používaným při syntéze sol – gel metodou, je kyselina citronová. Jedná se o slabou trojmocnou kyselinu obsahující tři karboxylové skupiny, které mohou disociovat dle rovnic 4 až 6. Velkou výhodou skýtá její dostupnost a cena. Při syntéze LDH se jednoduše smíchá kyselina citronová s vodnými roztoky kovů (kupříkladu dusičnany), za vzniku viskózního roztoku nebo gelu. V některých studiích se přidávají i zásady pro úpravu pH vedoucí ke zvýšení vazby kationtu na citrát. Udržení správného pH je obzvláště zásadní v systémech obsahující různé druhy kovů, jednak k optimalizaci tvorby příslušných druhů citrátů kovů a dále k zabránění vysrážení jednotlivých hydroxidů. Vzniklý gel je následně kalcinací převeden na prášek. Organické složky se spálí, a to v rozmezí teplot 300 až 400 °C v závislosti na protiiontu kovu a přítomných přísad [21] [22] [23].



c) Koprecipitace

Další velmi hojně využívanou metodou při syntéze hydrotalcitů je koprecipitace, neboli spolusrážení. I když se jedná o metodu poměrně starou, patentována již v 60. letech minulého století japonskou firmou Kyowa Chemical Industry Co, zůstává stále oblíbená pro svou jednoduchou rychlou a levnou přípravu. Základním principem této techniky je řízené srážení roztoku solí M^{II+} a M^{III+} kovů roztokem obsahující bázi. Obecně platí že kovy M^{II+} a M^{III+} by neměly být příliš odlišné. Různá rychlost srážení vede k mikroskopické nehomogenitě. Filtrováním a následným sušením vysráženého produktu dosáhneme práškové formy hydrotalcitu.

Při koprecipitaci probíhá současně několik dějů: Počáteční nukleace, růst, hrubnutí, aglomerace a zrání. Kinetika nukleace a růstu částic je řízena uvolňováním kationtů a aniontů, což usnadňuje syntézu monodisperzních částic. Kvalita výsledného produktu závisí na mnoha faktorech, například teplotě, koncentraci vstupních roztoků, rychlosti jejich dávkování, rychlosti míchání, doba zrání sraženiny a zejména pak na zvoleném pH. Přesycení syntetického roztoku, které se dosahuje buď fyzikálními (odpařování) nebo chemickými (změna pH) metodami, má velký vliv na morfologii a velikost částic. Pro přípravu LDH je často volena metoda změny pH, proto je volba optimální hodnoty zásadní. Nízké pH způsobí, že se nemusí všechny přítomné kovy vysrážet. Naopak při vysokých hodnotách pH může docházet k rozpouštění kovových iontů. Nelze tedy napsat přesnou hodnotu pH, která by se měla dodržovat při všech syntézách, neboť závisí na typech přítomných kationtů a na průběhu křivek srážení. Obecně však lze konstatovat, že při syntézách většiny aniontových jílu může být použito rozmezí pH 8 – 10.

Samotné přesycení může být buď nízké nebo vysoké. Nízké přesycení je realizováno pomalým přidáváním vodného roztoku kovů do reaktoru, obsahující redestilovanou vodu. Současně je do reaktoru přidáván roztok báze udržující stálé pH. Tato metodika skýtá výhodu v možnosti řídit hustotu náboje (poměr M^{II+}/M^{III+}) hydroxidových vrstev výsledného hydrotalcitu pouhou regulací pH. Výsledné produkty mají obvykle vyšší podíl krystalické fáze oproti LDH připravených metodou vysokého přesycení.

Při syntéze za vysokého přesycení, jak již bylo nastíněno, vznikají méně krystalické materiály, což je zapříčiněno vysokým počtem krystalizačních jader. Technika je založena na rychlém přidavku roztoku solí kovů do roztoku obsahující bázi, který je předem zahřát na teplotu 60 °C. Jedná se o rychlou metodu, která nevyžaduje zvláštní experimentální aparatury. Jedinou podmínkou je dlouhé promývání redestilovanou vodou, vedoucí k vymytí zbytkových alkálií.

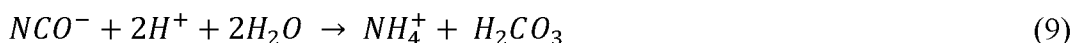
Mezi výhody koprecipitační metody řadíme zejména její snadnou a rychlou přípravu. Dále lze jednoduše kontrolovat velikost a složení částic. V neposlední řadě nevyžaduje přítomnost organických rozpouštědel. Nevýhodou pak je například riziko možného vysrážení stopového množství nečistot s produktem, nebo fakt že metoda nefunguje správně, mají-li kovy velmi rozdílné rychlosti srážení.

U konečných produktů připravených koprecipitační metodou vznikají při tepelných úpravách spinely a to již od teplot 600 °C (spinely jsou podvojně oxidy s obecným vzorcem $M^{II+}M_2^{III+}O_4$).

Modifikací koprecipitační metody je tzv. indukovaná hydrolyza, při které se jeden z kovů M^{II+} v průběhu reakce oxiduje vzdušným kyslíkem a po skončení srážení vystupuje jako M^{III+} kation. Dalším způsobem přípravy je srážení v prostředí hydrolyzující močoviny, která je podrobně popsána v následující podkapitole [14] [16] [24] [25] [26] [27] [28] [29].

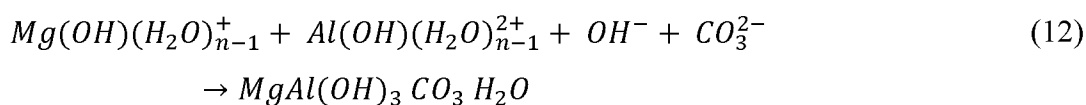
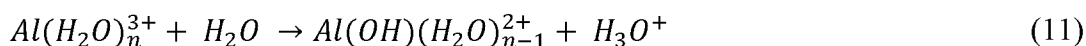
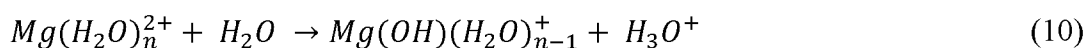
d) Srážení pomocí močoviny

Zavedení tzv. močovinové metody Constantinem a kol. (1998) [30] v ohledu přípravy hydrotalcitů byl významným pokrokem, neboť je zde prováděno srážení z homogenních roztoků. Rozdílem, oproti standardním koprecipitačním metodám, je že OH ionty jsou produkovány z in – situ rozkladu organické sloučeniny, tedy močoviny. To zamezuje vzniku lokálních koncentračních nehomogenit a vede tak k materiálům s velmi vysokou krystalinitou a homogenním rozdělením velikosti částic. Výhodou použití močoviny oproti hydroxidům (př. NaOH nebo KOH) je, že její hydrolyza probíhá pomalu, a tak vede k nízkému stupni přesycení během srážení. Močovina je velmi slabá Brønstedova báze ($pK_b = 13,8$) s dobrou rozpustností ve vodě (590 g/l při 20 °C). Její hydrolyzou ve vodných roztocích je možné získat kyanatan amonný či jeho iontovou formu NH_4^+ a NCO^- . Výsledkem dlouhodobé hydrolyzy v kyselém prostředí je vznik CO_2 a v zásaditém prostředí CO_3^{2-} . Tento proces je znázorněn rovnicemi 7 až 9:



Volbou teploty je možné regulovat rychlost této hydrolyzy, rychlostní konstanta reakce se při zvýšení teploty z 60 °C na 100 °C zvýší přibližně 200krát.

Jsou-li v homogenním roztoku, krom močoviny, obsaženy i dusičnany kovů Mg a Al, můžou podléhat reakcím, které vedou až k tvorbě hydrotalcitových sloučenin. Tato reakční schémata jsou znázorněna rovnicemi 10 až 12:



Výhodou této přípravy je dozajista snadné promytí vzniklé sraženiny, oproti standardní koprecipitaci za použití například NaOH, kde je obecně obtížnější odstranit ionty alkalických kovů. Ty mohou kontaminovat vzorky a snižovat tak jejich katalytické vlastnosti.

Dále bylo zjištěno, že pro přípravu hydrotalcitů s dobrou krystalinitou, je optimální použit molární poměr močoviny a iontu kovů 3,3. Při tomto experimentu byl zkoumán vliv změny teploty, celkové koncentrace kationtů kovů, molárního poměru močoviny / kationtu a nakonec krystalinity vzorků. Důležitým parametrem ovlivňující krystalinitu, rovnoměrnost a velikost částic je reakční teplota. Zatímco při nižších teplotách jsou v důsledku nižší míry nukleace částice větší, při vysokých teplotách jsou částice menší a rovnoměrnější. Touto metodou lze připravit čisté LDH fáze, které by jinou metodou nebylo možné připravit. Dále je možné získat LDH sloučeniny s vysokou hustotou náboje.

Nevýhoda močovinného srážení se nachází v samotném rozkladu močoviny, kvůli kterému je po celou dobu srážení přítomný uhlíčan. To má za následek, že tak lze připravit pouze LDH s uhlíčanovým aniontem v mezivrstvě, nezávisle na druhu použité kovové soli. Tato skutečnost silně limitovala použitelnost močovinné metody. Problém byl překonán až

tzv. post syntetickými úpravami za použití minerálních kyselin či solí a kyselin, kdy byl uhličitanový anion nahrazen jinými ionty, jako je například chlorid. Nevýhody však jsou časová náročnost a cena spojená s prací a chemikáliemi při použití těchto metod. Dále je potřeba brát v úvahu snížení velikosti krystalů či ztrátu produktu zapříčiněnou rozpuštěním LDH v kyselém prostředí.

Další způsob post-syntetického nahrazení uhličitanového aniontu za chloridový zavedl Constantino a kol (1998) [30]. Metoda je založena na reakci hydrotalcitu se zředěným plynným HCl při 150 °C, to zabraňuje jakémukoliv rozpouštění LDH [11] [14] [24] [30] [31] [32].

e) Další metody přípravy hydrotalcitů

Během posledních let je kladen důraz na vývoj rychlých, a především ekologicky šetrných metod, vedoucích k produktům se specifickými vlastnostmi. Jednou z takových metod může být například použití mikrovlnného záření a ultrazvuku. Lze je použít jak při přípravě LDH tak i pro jejich modifikaci, k dosažení zvláštní morfologie a vlastností. Ve studii Zadaviciute a kol. [33] bylo zjištěno, že působením mikrovlnných vln při hydrotermální syntéze vedlo k nižší krystalinitě oproti metodám standardním. V další studii od Genty a kol. [34] se porovnávaly tři různé metody přípravy, tj koprecipitace, syntézu s asistencí mikrovln a syntézu s asistencí ultrazvuku. Závěrem této studie bylo zjištění, že materiály připravené za účasti mikrovln i ultrazvuku vykazovaly větší specifický povrch a katalytickou aktivitu oproti materiálům připravených spolusrážením [11] [16] [33] [34].

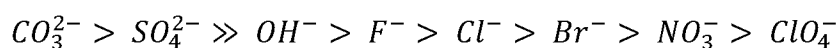
Další možností přípravy LDH je použití rozprašovacích a lyofilizačních technik. Rozprašovací sušení je založeno na rychlém odpaření rozpouštědla, které je ve formě malých kapiček roztoku kationtů. Oproti tomu lyofilizační sušení operuje s pomalou sublimací rozpouštědla. Obě metody nám dávají kontrolu nad obsahem nečistot a složení, zároveň vedou k homogenním a jemným částicím. Kudrenko a kol. [35] ve svém experimentu použili rozprašovací techniku k přípravě titaničitanu hořečnatého z roztoku dusičnanu hořečnatého a dusičnanu titaničitého. Lze ji též uplatnit u sol-gel metody při výrobě tenkostěnných dutých mikrosfér ze spinelu. Lyofilizační sušení se aplikuje ve dvou krocích. V prvním kroku se roztok rozpraší ve formě jemných kapiček do kapalného dusíku, následuje sublimace rozpouštědla v nepřítomnosti kapalné fáze. Tímto způsobem připravil Thampi a kol. [36] prášek SrTiO₃ s průměrnou velikostí 12 nm [11] [16] [35] [36].

II. Získání hydrotalcitů s požadovaným mezivrstevním aniontem

Jak již bylo popsáno, velkou výhodou hydrotalcitů je jejich přizpůsobení a modifikace vlastností, pokud interkalujeme do mezivrstvy konkrétní aniont, bez ohledu na to, zda se jedná o aniont organický či anorganický. Při interkalačních reakcích, které jsou pro materiály hydrotalcitového typu typické, tedy dochází ke vkladu molekul iontů do mezivrstev krystalové mřížky. Je-li na místo uhličitanu nebo dusičnanu vkládán velký organický iont, nastává rozšíření této mezivrstvy. Proces interkalace je umožněn díky kladně nabitým vrstvám, které se stabilizují zápornými ionty v mezivrstevním prostoru, struktura je stabilizována elektrostatickými interakcemi. Požadovaný aniont může být interkalován přímo při samotné syntéze LDH nebo může být později vkládán prostřednictvím iontové výměnných reakcí. V následujících podkapitolách si popíšeme 3 běžné metody, sloužící k dosažení matrice s požadovaným aniontem v mezivrstevním prostoru [11].

a) Iontová výměna

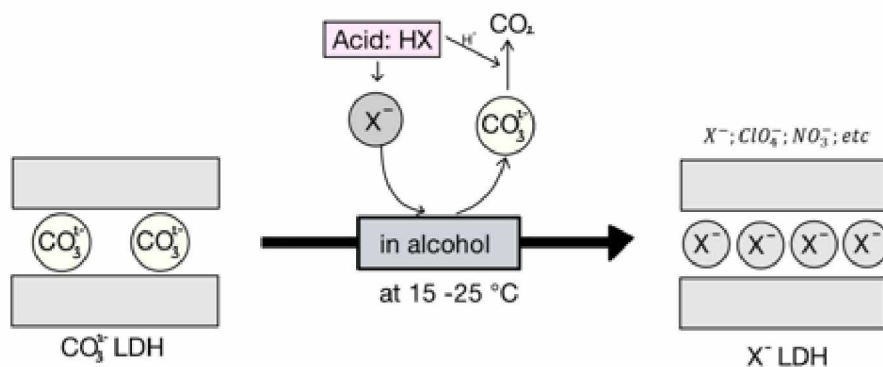
Jako první metoda náhrady aniontů přítomných v LDH za jiné bude popsána iontová výměna. Jedná – li se o náhradu anorganického aniontu, může se využít acidobazických reakcí. Pokud však je žádoucí interkalovat molekuly organické, předpokládá se, že se jedná o reakce řízené difuzí. Při účelné výměně aniontů se musí taktéž brát v úvahu charakter a povaha protiiontů původně obsažených v LDH. Velké molekuly aniontů se vyměňují snadněji, díky velké mezivrstevní vzdálenosti, kterou svou velikostí rozšiřují. Dále se obecně jednoduše vyměňují volně držené anionty. Následující schéma znázorňuje stupnici selektivity výměny pro nejběžnější protiionty:



Kupříkladu uhličitanu se vyměňují ne příliš snadnou cestou. Je to zapříčiněno malou vzdáleností vrstev a dvojnásobným záporným náboje, který tyto vrstvy váže pevně k sobě. K přeměně uhličitanových hydrotalcitů označovaných jako LDH - CO_3^{2-} na chloridové nebo dusičnanové je potřeba prvotní výměna, která se obvykle provádí titrací roztokem 0,1 M HCl na pH = 5. Získaný LDH - Cl^- se dále upravuje vodným roztokem 0,5 M $NaNO_3$, kde molární poměr NO_3^-/Cl^- je roven 10. Na konci těchto úprav se získá dusičnanová forma hydrotalcitu.

Iyi a kol. [37] navrhli další možná řešení, jak účinně nahradit CO_3^{2-} , tedy aniont s jednou nejvyšších afinit k LDH, za jiný anorganický aniont. To vedlo k možnosti syntetizovat hydrotalcity s interkalovanými organickými molekulami, které vycházely z levných a široce dostupných forem LDH. Jednou z těchto metod byla náhrada uhličitanového aniontu za dusičnanový. Zde se LDH - CO_3^{2-} přidá do roztoku alkoholu a kyseliny dusičné, kde se půl hodiny míchá. Kyselina dusičná zajišťuje přebytek dusičnanových aniontů a alkohol stabilizuje LDH v kyselém prostředí.

Výměna aniontu organických látek je prováděna podobně, jako v případě aniontů anorganických. Bývá však obvyklé, že se vychází z dusičnanové nebo chloridové formy hydrotalcitu. Tento prekurzor (LDH - NO_3^- nebo LDH - Cl^-) je dispergován v roztoku obsahující přebytek (2 až 3 ekvivalenty) organických aniontů, ve formě soli, vůči obsahu $\text{M}^{\text{III}+}$ iontu. Tento roztok je následně míchán po dobu alespoň 16 hodin při teplotě 60 °C pod atmosférou dusíku, která zabraňuje kontaminaci uhličitánem. Názorné schéma iontové výměny je znázorněno na obrázku 4 [11] [37] [38].

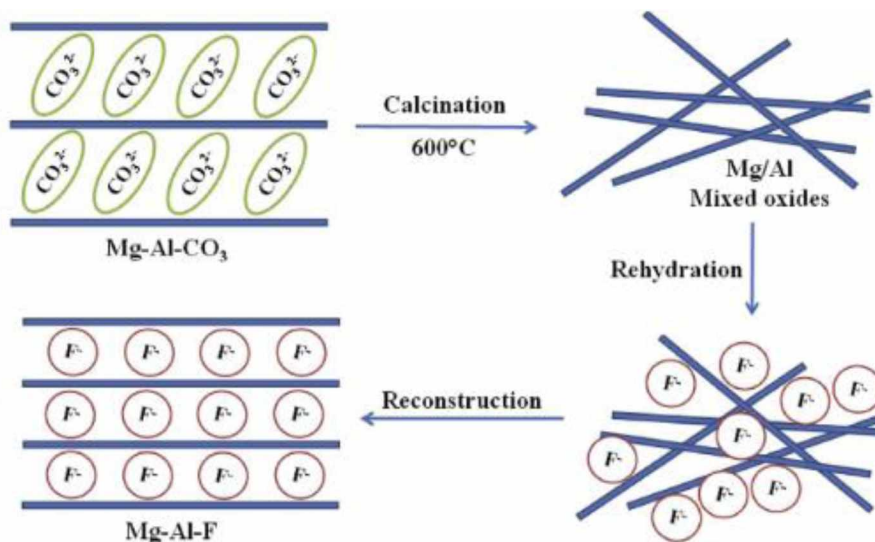


Obrázek 4: Názorné schéma iontové výměny. [37] – upraveno.

b) Rehydratace a rekonstrukce

Při této metodě se využívá takzvaného paměťového efektu směsných oxidů. Tento jev je detailněji popsán v kapitole 1.2.1. Hydrotalcit se při teplotách 300 až 500 °C rozkládá na směs oxidů kovů, například hořčíku a hliníku. Tento směsný oxid je schopen při kontaktu s vodou či roztokem obsahující příslušné anionty rekonstituovat vrstevnatou strukturu hydrotalcitu. Pokud se regenerace provádí v destilované vodě, bez obsahu oxidu uhličitého, je kladný náboj vrstev kompenzován ionty OH^- . Ty mohou být následně nahrazeny jinými anionty prostřednictvím acidobazických reakcí.

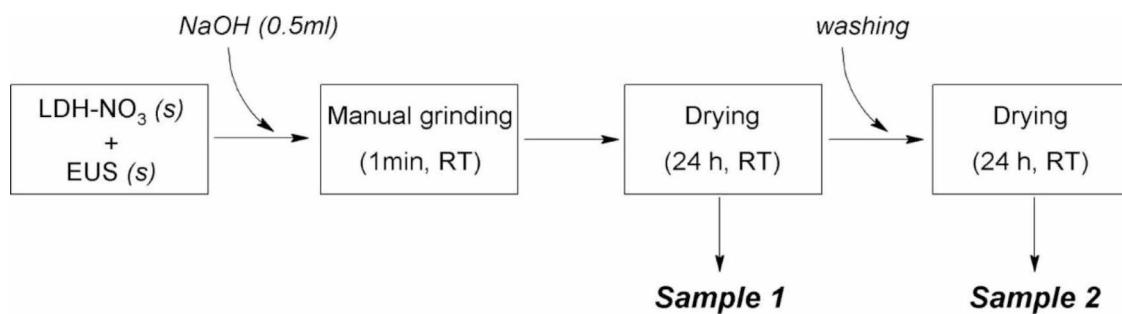
Jak již bylo zmíněno, rekonstrukci lze provádět i v roztoku obsahující aniont v kyselé formě a získat tak přímo interkalovanou sloučeninu. Obrázek č. 5 názorně ukazuje, jak je rehydratace uskutečněna [39] [40].



Obrázek 5: Schéma rehydratace a rekonstrukce hydroteralcitů [41].

c) Mletí za asistence kapaliny (LAG)

Bylo zjištěno, že je možné provádět substituci aniontů, jako je dusičnan nebo chlorid, uvnitř hydroteralcitu organickou molekulou, a to v prostředí téměř bez rozpouštědel. Tato myšlenka vedla k přizpůsobení a využití metod jako hnětení či mletí za asistence kapaliny, které se využívají v chemii molekulárních komplexů. Základem této metody je společné mletí práškového reaktantu s malým množstvím rozpouštědla. Rozpouštědlo zde hraje roli katalyzátoru nebo promotoru, který usnadňuje molekulární difuzi pevnou fází. Prvním, kdo experimentoval s technikou mletí za asistence kapaliny (LAG) byl Milanesio a kol. [42]. Jejich metoda, znázorněna na obrázku 6, spočívala ve výměně LDH – NO₃ za aniontovou formou opalovacího přípravku (kyselina 2 – fenylobenzimidazol – 5 – sulfonová, značena jako EUS). Výsledkem byl nanokompozit LDH – EUS. Po této úspěšné interkalaci v pevné fázi se proces optimalizoval a rozšířil na další molekuly a třídy sloučenin. Mezi největší výhody této metody řadíme rychlost přípravy (několik hodin namísto dnů) a omezení využití rozpouštědel [11] [42] [43].



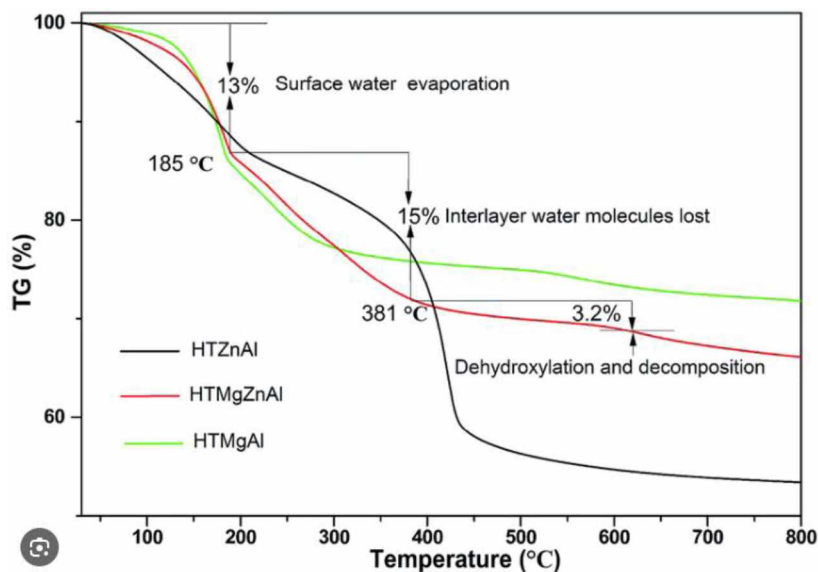
Obrázek 6: Příprava LDH – EUS podle Milanesio a kol [42].

1.1.4. Tepelná úprava hydrotalcitů

Důležitou roli při přípravě směsných oxidů, použitých v této diplomové práci, hraje tepelný rozklad hydrotalcitů. Při teplotách pohybující se v rozmezí 350 – 600 °C dochází k rozpadu struktury LDH a vznikají právě zmíněné směsné oxidy. Kalcinaci materiálu LDH typu můžeme popsat třemi fázemi:

1. Dehydratace – jedná se o proces odstranění vody jak sorbované na povrchu materiálu, tak i z mezivrstevového prostoru. Povrchová voda se odpařuje při teplotách do 100 °C, ta mezivrstevová až do teplot 200 °C.
2. Dehydroxylace – zvýšením teploty na 350 °C začne docházet k rozpadu hydrotalcitu v důsledku uvolňování vody vázané ve struktuře a přechází tak na MMO.
3. Dekarboxylace – V poslední fázi, probíhající v rozmezí teplot 400 až 500 °C, nastává rozklad uhličitanů. Zároveň dochází k úplnému rozpadu krystalické struktury následující vznikem amorfních směsných oxidů kovů.

Tyto 3 fáze lze pozorovat pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) jejíž záznam je znázorněn na obrázku 7 [44] [45] [46].



Obrázek 7: TGA záznam LDH materiálů [47].

Při přípravě směsných oxidů z LDH je zapotřebí zvolit takovou kalcinační teplotu, aby hydrotalcit zcela přešel na strukturu MMO, ale zároveň aby nevznikaly struktury spinelu. Vliv kalcinační teploty je názorně ukázán na experimentu Pinthong a kol. [45], kteří zkoumali vliv kalcinační teploty Mg – Al LDH testovaných jako katalyzátor při oxidativní dehydrogenaci etanolu na acetaldehyd. Kalcinační teploty byly 450, 600 a 900 °C. Bylo zjištěno, že s rostoucí kalcinační teplotou klesá bazicita a BET povrch materiálů, což vedlo k nižšímu katalytickému účinku. Při nízké reakční teplotě (200 – 300 °C) vykazoval nejvyšší konverzi ethanolu nekalcinovaný Mg – Al. Při vysokém rozsahu reakčních teplot (350 – 400 °C) vykazovaly největší konverzi ethanolu katalyzátory kalcinované při 450 a 600 °C. Selektivita na acetaldehyd s rostoucí teplotou reakce klesala z důvodu tvorby vedlejších produktů. Závěrem této studie bylo zjištění, že materiál kalcinovaný při teplotě 450 °C vykazuje nejvyšší katalytickou účinnost s nejvyšším výtěžkem acetaldehydu (29,7 %) při teplotě reakce 350 °C [44] [45] [46].

1.2. Směsné oxidy

Do skupiny směsných oxidů řadíme materiály, v jejichž struktuře se nachází minimálně dva rozdílné druhy kovových kationtů. Dle počtu těchto kationtů rozdělujeme směsné oxidy na binární, tetralní, kvarterní a tak dále. Další možnou klasifikací je rozdělení na materiály krystalické a amorfní. Jedná – li se o krystalické oxidy, krystalová struktura může určovat složení, jako je tomu například u perovskytu (ABO_3), scheelitu (ABO_4) nebo u již zmíněného spinelu (AB_2O_4). Kationty kovů (M_I a M_{II}) jsou ve struktuře přítomny jako polyedry

$M_I^{n+} - O_x$ a $M_{II}^{n+} - O_x$, které jsou mezi sebou různými způsoby propojeny. Možným způsobem spojení může být například sdílením rohů či hran a tvořit tak řetězce $M_I-O-M_{II}-O$, M_I-O-M_I-O nebo $M_{II}-O-M_{II}-O$ [48].

Možným způsobem přípravy, taktéž použitý při přípravě materiálů v této diplomové práci, je primární syntéza hydrotalcitu vhodným způsobem s požadovanými kovy a následná kalcinace vzniklého materiálu na příslušný MMO. Nejprůmějšší metodou přípravy je reakce směsi MO, hydroxidů nebo solí. Při tomto způsobu se práškové MO mechanicky smíchají a melou na požadovanou velikost. Nevýhodou je dozajista nízká homogenita, čistota výsledného produktu nebo široká distribuce velikosti částic. Dále je zde nutnost vysokých kalcinačních teplot, příkladem může být hlinitan hořečnatý, který je nutno vypalovat při teplotě nad 1200 °C [16].

Po kalcinaci se u směsných oxidů vytváří bazická a kyselá centra. Bazická centra lze rozdělit do tří skupin. První skupinou jsou slabá bazická centra tvořící OH^- ionty, dále středně bazická centra sestávající z $Mg^{II+} - O^{II-}$ a $Al^{III+} - O^{II-}$ páru a na konec silně bazická centra tvořená izolovanými O^{II-} anionty. Nenasycené kationty kovů, přítomny na povrchu připravované matrice, reprezentují kyselá centra [49] [50].

Důležitou vlastností MMO je tzv. paměťový efekt, který je podrobně popsán v následující kapitole.

1.2.1. Paměťový efekt

Jednou z nejzajímavějších vlastností směsných oxidů je tzv. paměťový efekt. Jedná se o schopnost rekonstrukce vrstevnaté hydrotalcitové struktury ve vodném prostředí nebo v parní fázi. Průběh složitě fyzikálně – chemického hydratačního procesu závisí na podmínkách hydratace, zejména na teplotě a přítomné atmosféře. Při typické rehydrataci, kdy je tedy MMO vystaven vlhkosti, se při obnově LDH struktury opět zachytávají mezivrstevní anionty. Tento efekt tak může zvyšovat účinnost dekontaminace prostředí v důsledku schopnosti zachytávání cílových látek. Velký vliv na proces rehydratace má teplota předchozího tepelného zpracování (kalcinace). Možnost rekonstrukce vrstevnaté struktury vyplývá z neúplného tepelného rozkladu prekursoru vzniklých oxidů. Podmínkou při kalcinaci je, že se nesmí překročit kritická teplota. Při vyšších teplotách vznikají stabilní vysoce krystalické formy oxidů a spinelů, ze kterých už nelze vrstevnatou strukturu LDH obnovit. Dle studie Kwon a kol. [51] má teplota kalcinace vliv na bazicitu rehydratovaných materiálů [51] [52] [53] [54].

1.2.2. Dopování základní matrice

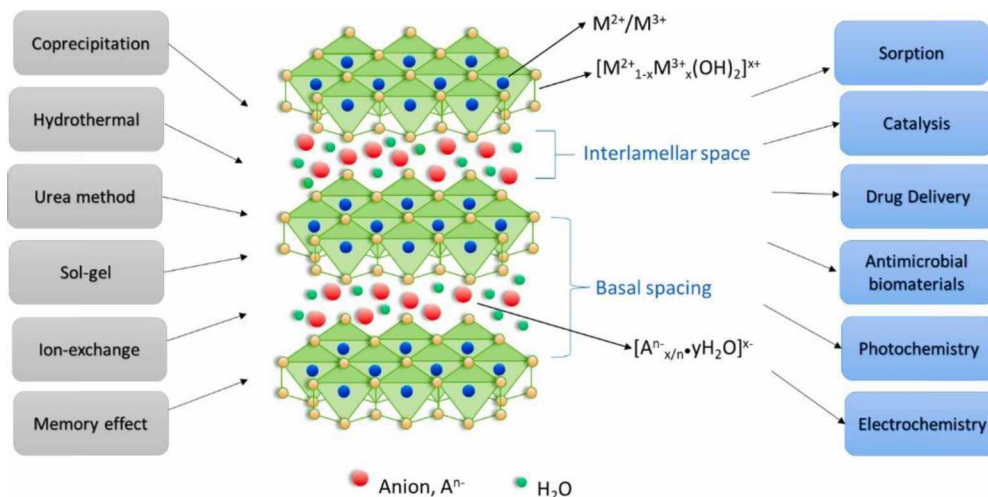
V dnešní době je velice atraktivní dopovat směsné oxidy z důvodu modifikace jejich fyzikálních, chemických nebo optických vlastností. Dopování je popisováno jako úmyslné vkládání cizích prvků do krystalické mřížky MMO za účelem změny jeho vlastností. Lze je tak jednoduše optimalizovat pro konkrétní funkci i účel, například zlepšení vodivosti, magnetických vlastností či chemické stability. Dále je možné dopováním matrice zlepšit výkon a účinnost katalyzátoru. V následujících řádcích budou popsány 4 základní praktiky dopování MMO matrice [55] [56] [57].

1. Mechanické smíchání: Nejjednodušším způsobem přípravy je mechanické smíchání reaktantů. Po smíchání se společně melou na požadovanou velikost. Nevýhodou této metody je široká distribuce velikosti částic a nutnost kalcinace při vyšších teplotách [16].
2. Metoda sol – gel: Příprava pomocí této metody je prakticky podobná jako v případě přípravy hydroxalcitů popsána v kapitole 1.1.3.b. Jedná se o metodu vedoucí k vysoké homogenitě částic s vysokou čistotou. Nevýhodou je časová náročnost. Změnou v přípravě je přidáním do reakční směsi roztok obsahující dopovaný kov. Například Lopez T. a kol [58] při přípravě směsného oxidu Cu/MgO – SiO₂ použil jako základ pro reakce methoxid hořečnatý a tetraethoxysilan. Před procesem gelace byl přidán acetylacetonát měďnatý [58] [59].
3. Impregnační metoda: Jedná se o jednu z nejjednodušších metod dopování pevných materiálů, též využitou při přípravě materiálů v této diplomové práci. Směsný oxid se smíchá s impregnačním roztokem obsahujícím dopovaný kov. Po tomto kroku následuje míchání a odpaření vody. Nakonec se vzniklý produkt kalcinuje. Podle množství impregnačního roztoku tuto metodu dělíme na suchou a mokrou. Při suché metodě se impregnační roztok přidává pomalu a je absorbována do pórů, proto se materiál jeví jako suchý. U mokré metody je impregnační roztok přidán ve velkém přebytku [60] [61].

4. Koprecipitační metoda: Opět se jedná pouze o inovaci metody popsané v kapitole 1.1.3.c. Do sráženého roztoku je mimo kovů tvořící směsný oxid taktéž přidán kov dopovaný. Tento vzniklý roztok je opět srážen zásadou. Příkladem je experiment publikovaný Zeng a kol. [62], kde srážený roztok obsahoval $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, v příslušných molárních poměrech. Tento roztok byl srážen pomocí roztoku obsahující NaOH a H_2CO_3 . Výsledný produkt byl promyt deionizovanou vodou, dále byl vysušen a kalcinován při $450\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodin [62].

1.2.3. Využití hydrotalcitů a směsných oxidů

Materiály LDH typu a z nich odvozené směsné oxidy zaujímají v poslední době široké uplatnění. Díky jejich vrstevnaté struktuře, s nanometrovými mezivrstevními vzdálenostmi obsahující důležité funkční skupiny, se využívají například jako adsorbenty kapalných iontů a molekul plynu. Tuto aplikaci podporuje i velký povrch, až kolem $200\text{ m}^2/\text{g}$, a schopnost výměny aniontů v důsledku pohyblivosti mezivrstevních aniontů. V environmentálních aplikacích jsou LDH materiály tedy používány k sorpci různých polutantů z vody, například oxyaniontů, fosfátů, kovů, radioaktivních materiálů či organických polutantů, jako jsou například pesticidy a herbicidy. V tomto ohledu je také zkoumán paměťový efekt směsných oxidů, kdy se při rekonstrukci vrstevnaté struktury sorbují anionty z vodného prostředí. Směsné oxidy připravené z LDH mají velký potenciál v katalýze jako bifunkční katalyzátory, díky unikátní kombinaci acidobazických a redoxních vlastností. Zájem o tyto materiály podporuje i fakt, že acidobazické i redoxní schopnosti lze jednoduše přizpůsobit izomorfní substitucí Mg a Al kationtů různými dvoj nebo trojmocnými kationty. Dále jsou MMO využity k výrobě elektrod využitých při chemické elektrolýze. V neposlední řadě může být uveden příklad z oblasti medicíny, kde byly tyto materiály použity jako antacida nebo jako nosiče léčiv. Využití LDH a směsných oxidů je napříč obory rozmanitá, další přehled uplatnění je vyobrazen na obrázku 8 [14] [63] [64] [65].



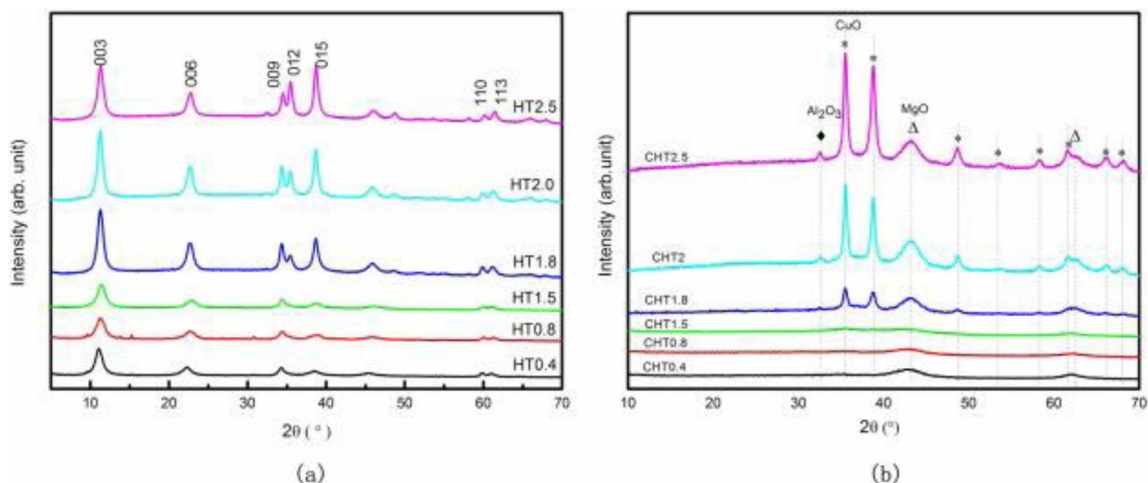
Obrázek 8: Schéma možného využití LDH a MMO [65].

1.3. Charakterizační metody

Existuje široké spektrum metod, které lze použít k charakterizaci vlastností LDH a MMO. V následujících kapitolách jsou vybrány právě ty techniky, které jsou použity při popisu vlastností materiálů připravených v této diplomové práci.

1.3.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je nedestruktivní metoda, poskytující podrobné informace o chemickém složení, krystalografické struktuře a fyzikálních vlastnostech práškových materiálů. Principem je konstruktivní interference monochromatického rentgenového záření a krystalického vzorku. Každá fáze materiálu tvoří jedinečný difrakční obrazec díky specifickému chemickému složení a uspořádání atomů v materiálu. Rentgenová difrakční analýza byla využita v experimentu Zeng Y. a kol. [62], při charakterizaci Cu – LDH a Cu – MMO. Výsledné difraktogramy jsou zobrazeny na obrázku 9 [62] [66] [67]:

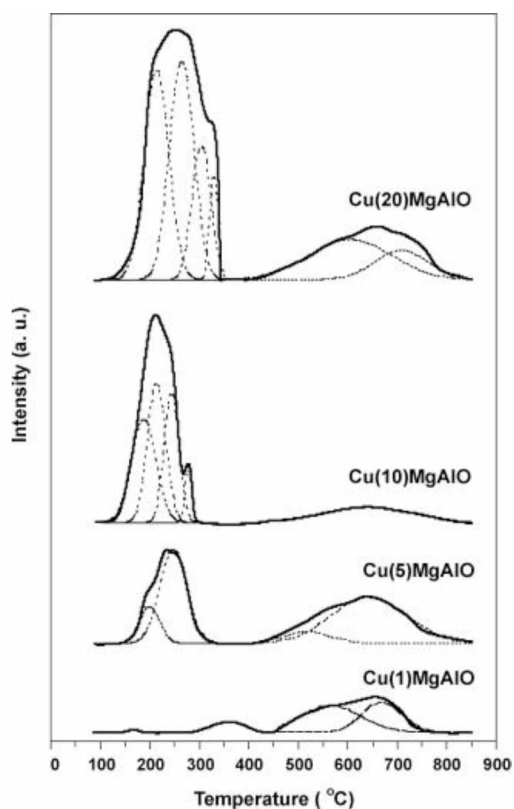


Obrázek 9: XRD difraktogramy (a) - LDH; (b) MMO, při různém poměru Cu:Mg:Al dle Zeng Y. a kol. [62].

Z výsledných difraktogramů na obrázku 9 – (a), zobrazující Cu – LDH, bylo zjištěno, že všechny vzorky vykazují píky charakteristické pro hydrotalcitové struktury (JCPDS 41-1428) při $2\theta = 11,6^\circ$; 23° ; $34,7^\circ$ a 60° . To ukazuje, že kationt Mg^{2+} byl ve vrstvách LDH nahrazen ionty Cu^{2+} . Intenzita píku při $2\theta = 35,5^\circ$ a $39,1^\circ$ se zvyšují s množstvím Cu, což značí zvýšení uspořádanosti vrstevnatého krystalitu. Na obrázku 9 – (b) jsou znázorněny difraktogramy Cu – MMO, u kterých chybí charakteristické píky hydrotalcitové struktury, která kalcinací zanikla. Hlavními krystalickými fázemi jsou CuO a MgO. U vzorků s nízkým obsahem Cu jsou přítomny tři slabé a široké píky při $36,4^\circ$; $42,82^\circ$ a $62,03^\circ$. Difrakční píky CuO a MgO se částečně překrývají a rozšiřují, což svědčí o menší velikosti krystalu. U vzorku CHT 1.8 lze pozorovat slabé a široké píky společně s ostrými a silnými píky. Tato koexistence naznačuje přítomnost mědi ve dvou formách, a to ve formě krystalického a amorfního. S rostoucím obsahem mědi je difrakční pík CuO a MgO zřetelnější a vyšší intenzity, což znamená, že jsou krystalické částice s vyšším obsahem mědi náchylnější k agregaci a růstu [62].

1.3.2. Teplotně programovaná redukce (TPR)

Teplotně programovaná redukce je technika určená pro charakterizaci katalyzátorů na bázi oxidů kovů. Obecně metoda slouží ke zjištění redoxních vlastností katalyzátorů, díky nimž lze popsat chemickou strukturu komplexu kovu na povrchu materiálu. Reakce probíhá v proudu vodíku, ve kterém se redukují aktivní centra tvořená nejčastěji kovem či jeho oxidy. Pokud je teplota redukce nízká, tedy se vzorek snáze redukuje, jedná se o centra se slabou interakcí kovu na matrici. Naopak vysoké redukční teploty jsou charakteristické pro centra s vysokou silou interakce kovu k matrici. TPR využili při svém experimentu Tanasoi S. a kol. [68], při charakterizaci Cu-MMO. Výsledné TPR profily jsou znázorněny na obrázku 10 [68] [69] [70]:



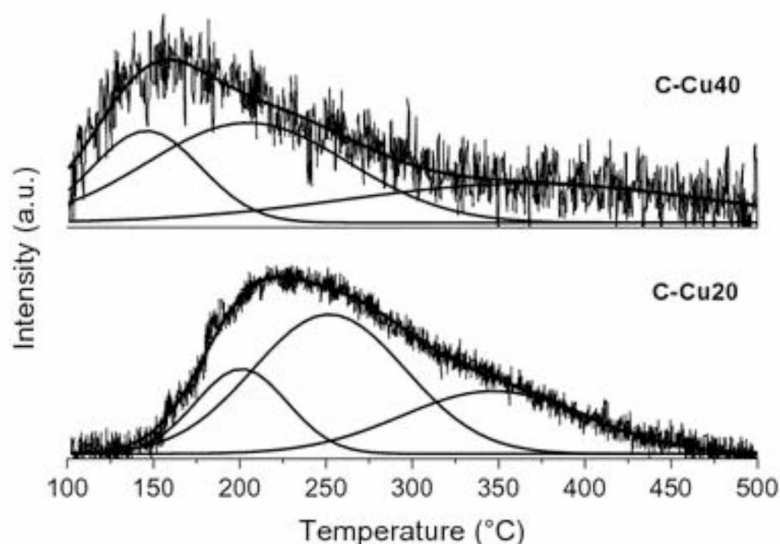
Obrázek 10: TPR profily Cu – MMO dle Tanasoi s. a kol. [68].

TPR profily Cu – MMO lze rozdělit do dvou teplotních oblastí, a to v rozsahu 100 – 400 °C a 400 – 750 °C. Široké píky byly pomocí programu rozloženy na dobře definované složky. Intenzita pík prudce roste s obsahem Cu v katalyzátorech. TPR profil Cu(1)MgAlO má v nízkoteplotní oblasti 2 píky. Pík při teplotě 170 °C odpovídá redukci Cu

z dobře rozdispergovaného CuO. Druhý pík při 360 °C náleží redukcí Cu v částicích CuO, interagující silněji s nosičem a vytvářející nestechiometrickou fázi hlinitanu měďnatého. U vzorků Cu(10)MgAlO a Cu(20)MgAlO jsou v nízkoteplotní oblasti zřetelné čtyři píky, odpovídající přítomnosti mědi v různě redukovatelných povrchových komplexech, tj. CuO a hlinitanu hořečnato-měďnatém o různých stechiometriích. Ve vysoko teplotní oblasti je u všech vzorků patrný široký pík, který odpovídá mědi obsažené v aluminátových spinelových fázích [68].

1.3.3. Teplotně programovaná desorpce (TPD)

Teplotně programovaná desorpce byla vyvinuta primárně v oblasti katalýzy, neboť umožňuje studovat interakci reakčních plynů s povrchem pevných látek. Jedná se tak o nástroj hodnocení aktivních míst na povrchu katalyzátorů. V případě kyselých center se jako desorpční plyn používá amoniak. U bazických center je to oxid uhličitý. Tuto metodu využili i Rosset M. a kol. [71], při charakterizaci připravených Cu/Mg-Al směsných oxidů. Desorpční profily materiálů jsou znázorněny na obrázku 11 [71] [72] [73]:



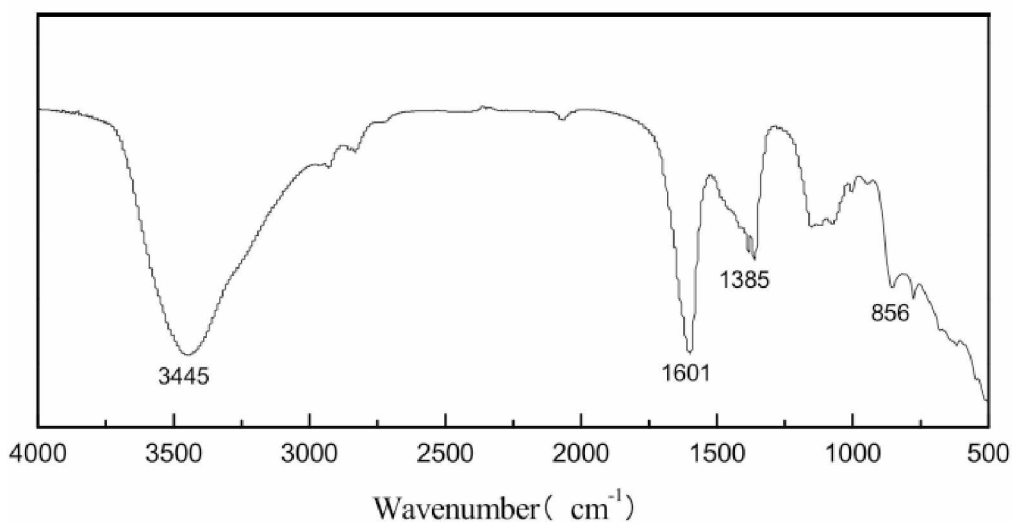
Obrázek 11: CO₂ – TPD profily vzorků podle Rosset M. a kol [71].

Výsledné profily byly dekonvolutovány do 3 desorpčních píků. Oblast pod 200 °C náleží slabým bazickým centrem. Píky mezi 200 a 280 °C jsou přiřazeny k středně bazickým centřům a pro teploty nad 300 °C k silně bazickým centřům. Autoři uvádí, že množství bazických míst se snižovalo s nárůstem obsahu mědi. Pokles souvisí s úbytkem míst střední

a vysoké bazicity. Tyto výsledky ukázaly, že množství a sílu bazických míst lze řídit změnou poměru Cu/Mg [71].

1.3.4. Infračervená spektroskopie (IČ)

Infračervená spektroskopie je metoda sledující interakci vzorku s infračerveným zářením, díky které lze identifikovat chemické vazby a funkční skupiny obsažené v materiálu. Molekulární vazby vibrují na charakteristických frekvencích. Je – li vibrace doprovázena změnou dipólového momentu, může molekula absorbovat infračervené záření o dané frekvenci, čímž tuto vibraci excituje. Poloha vibračního pásu tedy pomáhá identifikovat konkrétní vazbu v konkrétní sloučenině. U anorganických sloučenin je situace složitější, neboť charakteristické vibrace lze zaznamenat v oblastech nízkých vlnočtů. IČ metodu použili ve svém experimentu Zhaoyi Li a kol. [74], při charakterizaci Mg – Al MMO, jehož spektrum je znázorněno na obrázku 12 [74] [75] [76]:

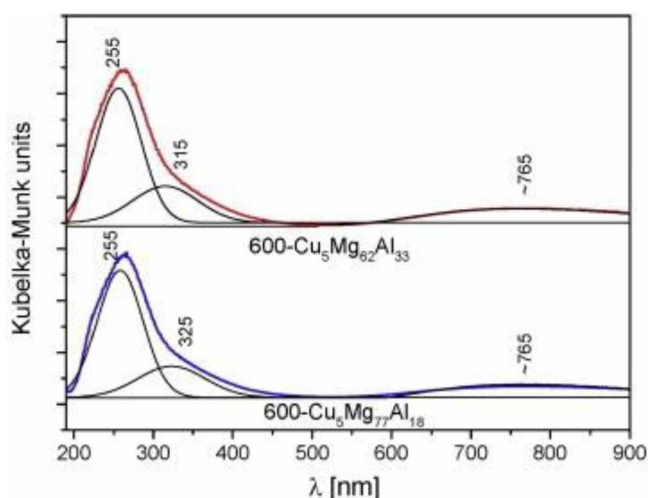


Obrázek 12: FTIR spektra Mg – Al MMO dle Zhaoying Li a kol. [74] – upraveno.

Ve FTIR spektru je jasně viditelný široký a silný komplexní pás při 3445 cm⁻¹ odpovídající valenčním vibracím -OH skupin, poukazující na vodíkové vazby, mezivrstevní molekuly H₂O nebo -OH skupiny na iontech kovu. Absorpční pásy při 1600 cm⁻¹ odpovídají deformačním vibracím -OH skupinám mezivrstevné krystalické vody. Pík při 1385 cm⁻¹ je nejspíše způsobem přítomností uhličitánů. Absorpční pásy v oblasti 770 – 860 cm⁻¹ je připsána vibracím M – O (M = Mg, Al) [74].

1.3.5. Difúzně reflexní UV – VIS spektroskopie (DR UV – VIS)

UV – VIS spektroskopie je metoda založena na interakci elektromagnetického záření s valenčními elektrony v pevném vzorku. Při ozáření vzorku zdrojem záření z viditelné či blízké ultrafialové oblasti spektra nastává excitace elektronu z valenčního do vodivostního pásu, což je doprovázeno zvýšením absorpance při dané vlnové délce. I tuto metodu použili Basağ S. a kol. [77] při charakterizaci Cu/Mg-Al MMO. UV – VIS spektra jsou k vidění na obrázku 13 [77] [78]:



Obrázek 13: DR UV – VIS spektra materiálu dle Basağ S. a kol [77].

Výsledné spektrum bylo dekonvolutováno do tří pásů umístěných přibližně při 255 – 265, 315 – 355 a 765 – 795 nm. První pás charakterizuje přenos náboje mezi jednojaderným iontem Cu^{II+} a kyslíkem. Druhý pás, méně intenzivní, je typický pro měď v oligomerních formách [Cu^{II+}-O^{II-}-Cu^{II+}]_n. Poměrně široký pás při 765 – 795 nm je připisován d-d přechodu v Cu²⁺ nacházející se v deformované oktaedrické koordinaci. Autoři konstatují, že je měď ve vzorku přítomna v dobře dispergované formě [77].

Další metodou, využitou při charakterizaci materiálů prezentovaných v experimentální části této diplomové práce, je Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES). Jedná se o metodu využívající plazma k analýze prvků, které lze převést do roztoku. Principem je spontánní emise fotonů z atomů nebo iontů, jejichž excitace probíhá

v radiofrekvenčním výboji. Tyto fotony pak mají charakteristické energie. Výstupem je dokument bilancující zastoupení jednotlivých kovů ve vzorku [79].

2. Experimentální část

2.1. Použité chemikálie

Při syntéze základních matric Mg – Al, Mg – Fe a k následnému dopování mědi byly použity chemikálie uvedené v tabulce 1:

Tabulka 1: Přehled chemikálií použitých při syntéze materiálů.

Systematický název	Vzorec	Čistota	Výrobce
Hydroxid sodný	NaOH	97 %	Lach-Ner, s.r.o.
Uhličitan sodný bezvodý čistý	Na ₂ CO ₃	99,8 %	Lach-Ner, s.r.o.
Hexahydrát dusičnanu hořečnatého	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	99 %	Lach-Ner, s.r.o.
Nonahydrát dusičnanu hlinitého	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	98 %	Penta s.r.o.
Nonahydrát dusičnanu železitého	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	97 %	Penta s.r.o.
Trihydrát dusičnanu měďnatého	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	99 %	Penta s.r.o.
Monohydrát octanu měďnatého	Cu(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O	≥98 %	Carl Roth GmbH

2.2. Syntéza základních matric

K syntéze obou matric bylo potřeba připravit srážecí roztok obsahující 2 mol/l hydroxidu sodného a 0,2 mol/l uhličitanu sodného. K přípravě 2 litrů odměrného roztoku bylo naváženo 160 g NaOH a 42,396 g H₂CO₃. Vše bylo sesypáno do odměrné baňky a doplněno redestilovanou vodou po rysku.

a) Matrice Mg – Al (Poměr 2:1)

K přípravě první série základní matrice Mg – Al bylo do kádinky o objemu 1 litr odváženo 170,94 g Mg(NO₃)₂ · 6H₂O a 125,04 g Al(NO₃)₃ · 9H₂O. Do kádinky bylo dále přidáno 874 ml redestilované vody a míchalo se do úplného rozpuštění vstupních chemikálií.

Aparatura použitá k syntéze Mg – Al LDH sestávala z dvouplášťového reaktoru napojeného na termostat. Do reaktoru bylo přidáno 200 ml redestilované vody a byl vytemperován směsí glycerolu a vody na konečnou teplotu 60 °C. Dále se do reaktoru spustilo

míchadlo, nastavené na 250 otáček za minutu, vložila se elektroda určená k měření pH a výstupní trubice z pH metru, vybaveného automatickým titrátorem a zásobníkem obsahující srážecí roztok bází, který měl za úkol udržet konstantní pH na hodnotě 9. Do takto připraveného reaktoru se za pomoci peristaltického čerpadla přiváděl rychlostí 10 ml/min kyselý roztok připravených dusičnanů. Celá aparatura je znázorněna na obrázku č. 14 – (a). Prakticky ihned po přidání prvních ml roztoku byla vidět vznikající suspenze hydrotalcitu. Po nadávkování celého roztoku dusičnanů bylo z reaktoru, krom míchadla, vše vyňato a folií se zatěsnilo víko reaktoru. Při stálém míchání a teplotě 60 °C se nechala sraženina zrát po dobu 24 hodin. Po uplynutí této doby byla sraženina přefiltrována přes kalolis, napojený na vodní vývěvu. Tato aparatura je znázorněna na obrázku 14 – (b). Vzniklý filtrační koláč byl promýván takovým množstvím redestilované vody, dokud na výstupu z kalolisu neodtékala tekutina s neutrálním pH, identifikovaného pomocí pH papírku. Získaná sraženina byla přemístěna na Petriho misku a vložena do sušárny, předem vyhřáté na 60 °C. Zde byla ponechána do úplného vysušení. Malé množství vysušeného hydrotalcitu bylo ponecháno k další charakterizaci, zbytek byl podroben kalcinaci při 450 °C po dobu 4 hodin. Takto vzniklý směsný oxid byl namlet za pomoci mlýnku. Malá část vzorku MMO byla ponechána k další charakterizaci a zbylé množství se přerozdělilo na tři díly a podrobena dalšími úpravami.



Obrázek 14: (a) - aparatura určená k srážení LDH, (b) - aparatura určená k filtraci vzniklé sraženiny.

b) Matrice Mg – Fe (Poměr 2:1)

K syntéze LDH na bázi Mg – Fe byla opět využita metoda koprecipitačního srážení, jako v případě matrice Mg – Al. Do kádinky o objemu 1 litr bylo naváženo 170,94 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 134,67 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Smíchaný materiál byl doplněn o 874 ml redestilované vody. Následoval stejným postup přípravy, jako byl popsán u matrice Mg – Al.

2.3. Dopování matric mědi

Další úpravou připravených směsných oxidů bylo jejich dopování mědi, které se provádělo metodou impregnace. Za tímto účelem byly vybrány dva prekurzory, trihydrát dusičnanu měďnatého a monohydrát octanu měďnatého. Pro srovnání byly oběma prekurzory impregnovány obě matrice (Mg – Al MMO i Mg – Fe MMO). Výsledkem přípravy tak byly čtyři koncentrační série vzorků (viz tabulka 2 a 3).

Samotná impregnace probíhala následovně. Do tří 400 ml kádinek byly vsypány předem zvážené základní matrice. Do každé kádinky byl přidán prekurzor, a to v takovém množství, aby výsledné vzorky obsahovaly 0,5; 5 a 10 hm % mědi. Následně bylo přidáno 200 ml redestilované vody. Poté byly kádinky umístěny na magnetické míchadlo a směsi v nich byly po 24 hodin míchány rychlostí 300 otáček za minutu a při pokojové teplotě. Po uplynutí této doby byla rychlost zvýšena na 500 ot/min a zapnut ohřev ($T = 140\text{ }^\circ\text{C}$). Po odpaření přibližně 100 ml rozpouštědla byl obsah kádinky přelit na Petriho misky a vložen do sušárny vyhřáté na $70\text{ }^\circ\text{C}$, kde byly ponechány do úplného vysušení. Materiály byly následně pomocí mlýnku namlety a kalcinovány při $450\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodin.

2.4. Označení vzorků

Všechny připravené materiály byly kvůli zjednodušení popisu označeny příslušnou zkratkou, které i nadále ponecháme při popisu výsledků experimentů. Zkratky vzorků připravené z matrice Mg – Al jsou vypsány v tabulce č. 2. Zkratky materiálů připravené z matrice Mg – Fe jsou uvedeny v tabulce č. 3. Všechny materiály mají společný dvoumocný kov Mg, proto bude v označení figurovat pouze měď, příslušný trojmocný kov a informace o prekurzoru mědi (D – z dusičnanu, O – z octanu).

Tabulka 2: Označení vzorku připravené z matrice Mg – Al.

Látka	Prekurzor	Označení
Mg – Al LDH	-	Mg - Al LDH
Mg – Al MMO	-	Mg - Al MMO
0,5 % Cu/Mg – Al	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,5-Cu/Al-D
5 % Cu/Mg – Al	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5-Cu/Al-D
10 % Cu/Mg – Al	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10-Cu/Al-D
0,5 % Cu/Mg – Al	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5-Cu/Al-O
5 % Cu/Mg – Al	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5-Cu/Al-O
10 % Cu/Mg – Al	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10-Cu/Al-O

Tabulka 3: Označení vzorku připravené z matrice Mg – Fe.

Látka	Prekurzor	Označení
Mg – Fe LDH	-	Mg - Fe LDH
Mg – Fe MMO	-	Mg - Fe MMO
0,5 % Cu/Mg – Fe	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,5-Cu/Fe-D
5 % Cu/Mg – Fe	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5-Cu/Fe-D
10 % Cu/Mg – Fe	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10-Cu/Fe-D
0,5 % Cu/Mg – Fe	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5-Cu/Fe-O
5 % Cu/Mg – Fe	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5-Cu/Fe-O
10 % Cu/Mg – Fe	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10-Cu/Fe-O

2.5. Charakterizace připravených materiálů

2.5.1. Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES)

Tato metoda byla využita k zjištění reálného zastoupení kovů ve vzorcích. Analýza byla prováděna na Katedře analytické chemie pomocí přístroje 7900 ICP – MS (Agilent Technologies). Nejprve bylo zapotřebí do lékovek navážít od každého vzorku 3krát 50 mg. K materiálu bylo přidáno 4 ml 65% HNO_3 a nechalo se povařit do rozpuštění. Po vychladnutí byl roztok přelit do 25 ml odměrných baněk a doplněno po rysku redestilovanou vodou.

2.5.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Syntetizované vzorky byly proměřeny pomocí přístroje MiniFlex 600, který lze vidět na obrázku 15. Přístroj, japonského výrobce Rigaku, je vybaven detektorem D/teX Ultra a využívá databázi spekter ICDD-PDF 2. Sypký materiál bylo nejprve nutné co nejvíce rovnoměrně rozvrstvit do 1 mm hlubokého žlabu, vybroušeného ve skleněné destičce. Tato destička se následně vložila do přístroje a spustilo se měření. Přístroj využívá jako zdroj rentgenového záření CuK α trubici (40 kV a 15 mA). Záření procházelo přes štěrbinu, širokou 10 nm, a měřilo se v rozsahu úhlu 2θ 10 – 80° s krokem 3°. Výsledné difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí programu PDLX 2.



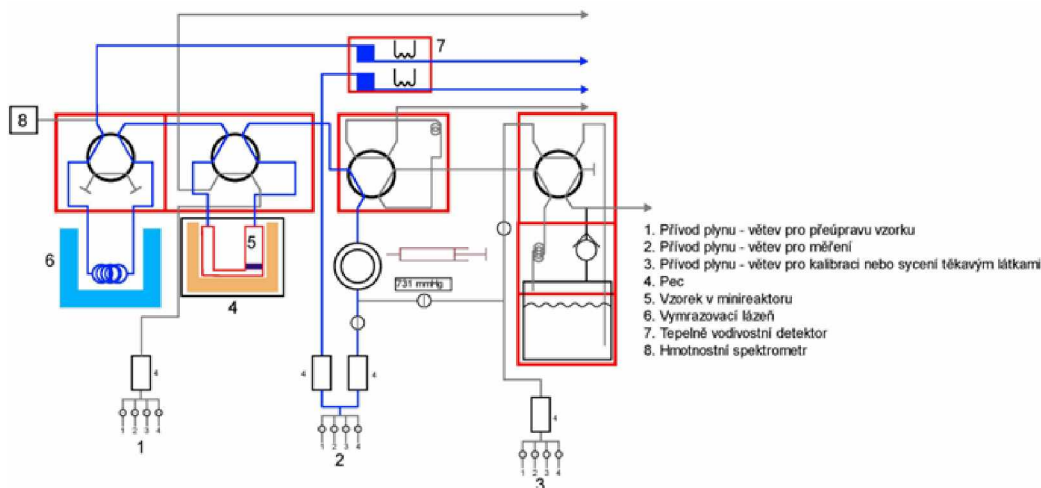
Obrázek 15: Zařízení MiniFlex 600, použito k měření XRD spekter.

2.5.3. Teplotně programovaná redukce (TPR)

Měření byla prováděna za pomoci přístroje AutoChem II 2920 Micromeritics, jehož součástí je taktěž TCD (teplotně vodivostní) detektor. Díky němu bylo možné v reálném čase zaznamenat změnu vodivosti plynu na rostoucí teplotě, v důsledku redukce vzorku. Do křemenného reaktoru s fritou z křemenné vaty bylo naváženo přibližně 100 mg vzorku a celá aparatura byla vložena do odporové elektrické pece. Následovalo otevření tlakových lahví plynů O₂, He a 5% H₂ v Ar. Poté byl vybrán program sestávající z následujících kroků:

- 1) Teplota nastavena na 30 °C, vzorek v proudu O₂ o rychlosti 25 cm³/min.
- 2) Následoval ohřev na 450 °C rychlostí 10 °C/min. Na této teplotě byl vzorek udržován 5 minut.
- 3) Poté byl vzorek zchlazen na teplotu 120 °C.
- 4) Po zchlazení byl změněn plyn na He s rychlostí průtoku 25 cm³/min a vzorek byl při této teplotě ponechán 10 minut.
- 5) Po uplynutí časového intervalu byl vzorek zchlazen na 30 °C a byl změněn proudící plyn za 5% H₂ v Ar opět s průtokem 25 cm³/min. Takto byl vzorek proplachován 10 minut.
- 6) Spuštění samotného experimentu – směs plynů vystupující z reaktoru prochází TCD detektorem, u kterého je každé 3 s zaznamenána hodnota napětí.
- 7) Ohřev na 600 °C rychlostí 10 °C/min.
- 8) Po dosažení 600 °C bylo měření ukončeno. Nastala výměna proudícího plynu na He s rychlostí průtoku 10 cm³/min.
- 9) Vzorek byl zchlazen na 30 °C, kde byl udržován 5 minut
- 10) Úplné ukončení programu

Kroky 1 – 4 slouží jako předúprava vzorku, vedoucí k odstranění nečistot, které by mohly ovlivnit měření. Při experimentu, kdy je vzorek v proudu 5% H₂ v Ar, vzniká voda, která by vedla k významnému ovlivnění signálu na TCD detektoru. Je proto potřeba ji vymrazit v tzv. trapu. Za tímto účelem byla v časové prodlevě v kroku 4 a 5 připravena vymrazovací směs. Jedná se o bezvodý ethanol zchlazený kapalným dusíkem až na teplotu blížíící se k -114,1 °C (bod tání ethanolu). Schéma přístroje Autochem II 2920 Micromeritics je zobrazeno na obrázku 16.



Obrázek 16: Schéma přístroje Autochem II 2920 Micromeritics [80].

2.5.4. Teplotně programovaná desorpce (TPD)

I pro měření TPD připravených vzorků byl využit přístroj Autochem II 2920 Micromeritics, jako v případě TPR. Dále byl k analýze výstupních plynů využit hmotnostní spektrometr OmniStar™ GSD320 MS Instrument. Pro stanovení bazických center byl použit jako průtokový plyn 10% CO₂ v He, při stanovení kyselých center byl použit 5% NH₃ v He.

TPD profily byly měřeny na vzorcích dříve zredukovaných metodou TPR. To znamená, že po ukončení programu TPR byl křemenný reaktor se vzorkem zvážen, byla odečtena hmotnost reaktoru a zapsána skutečná hmotnost vzorku. Dále byl křemenný reaktor opět vložen do pece, byly otevřeny příslušné plynové lahve a byl vybrán program.

a) TPD – CO₂

Zvolený program pro TPD – CO₂ obsahoval následující kroky:

- 1) Vzorek byl při teplotě 30 °C v proudu He s rychlostí průtoku 25 cm³/min.
- 2) Ohřev na 450 °C rychlostí 10 °C/min. Teplota byla udržována 5 minut.
- 3) Nastává chlazení na teplotu 35 °C a došlo k výměně proudícího plynu na 10% CO₂ v He s rychlostí průtoku 25 cm³/min. Sycení proudícím plynem trvalo 30 min.
- 4) Změna proudícího plynu na čistý He s rychlostí průtoku 25 cm³/min, vedoucí k odstranění fyzisorbovaného CO₂. Proplach trval 30 min.
- 5) Nyní se připojil hmotnostní spektrometr (MS) a spustil záznam měření - směs plynů vystupující z reaktoru prochází hmotnostním spektrometrem, u kterého

jsou každé 1 s zaznamenávány hmoty $m/z = 4; 15; 16; 17; 18; 28; 30; 32; 40$ a 44.

- 6) Ohřev na teplotu 550 °C rychlostí 10 °C/min v proudu helia s rychlostí průtoku 25 cm³/min.
- 7) Po dosažení teploty 550 °C bylo ukončeno měření a vzorek byl zchlazen na teplotu 30 °C.
- 8) Odpojení MS a ukončení programu.

Při analýze hmotnostního spektra nás nejvíce zajímaly hmoty odpovídající CO₂ ($m/z = 44$) a He ($m/z = 4$). Podílem hmot $(\frac{m}{z})_{\text{CO}_2}/(\frac{m}{z})_{\text{He}}$ byla získána redukovaná hmota, sloužící k analýze množství a distribuci bazických center.

b) TPD – NH₃

Program využitý pro TPD – NH₃ se od TPD – CO₂ lišil pouze nepatrně. Sycení vzorku bylo prováděno v proudu 5% NH₃ v He s rychlostí průtoku 25 cm³/min při teplotě 70 °C. Proplach čistým héliem byl taktéž prováděn při 70 °C. Při spuštění samotného experimentu byl ohřev realizován do konečné teploty 500 °C. Zbylý výčet kroků zůstal zachován, jako byl popsán u TPD – CO₂.

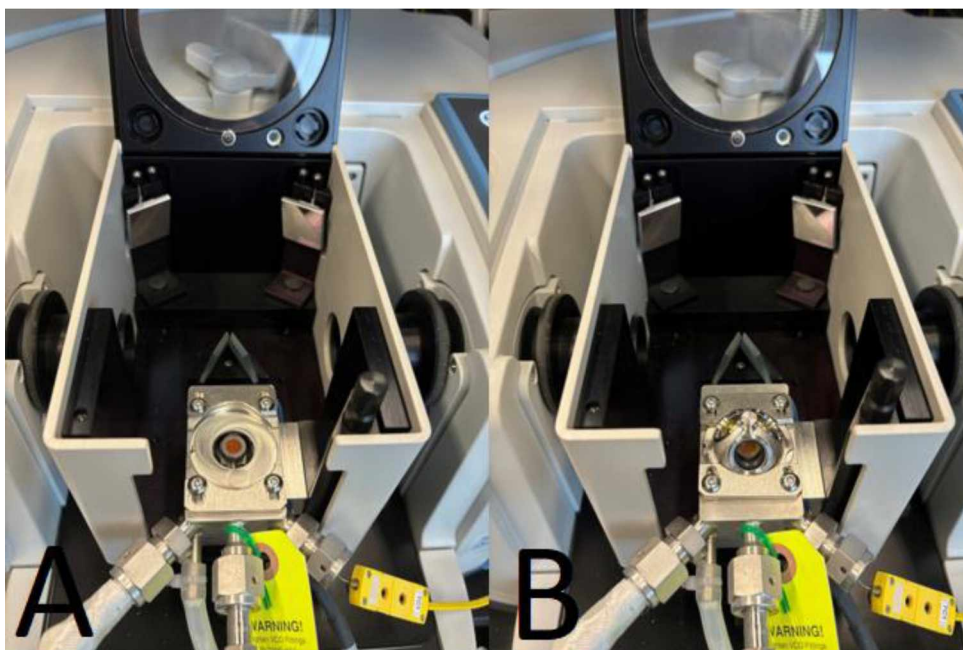
V tomto případě nás při analýze hmotnostního spektra nejvíce zajímaly hmoty odpovídající NH₃ ($m/z = 16$) a He ($m/z = 4$). Podílem hmot $(\frac{m}{z})_{\text{NH}_3}/(\frac{m}{z})_{\text{He}}$ byla získána redukovaná hmota, sloužící k analýze množství a distribuci kyselých center.

2.5.5. Infračervená spektrometrie

Vzorky byly proměřovány pomocí přístroje Nicolet iS20, vybaveného DTGS KBr detektorem, měřicím nástavcem Praying Mantis pro měření difúzně – reflexních spekter práškových vzorků a vysokoteplotním in-situ reakční celou (HVC) k DR nástavci Praying Mantis. Rozsah vlnočtů byl nastaven od 4000 do 1200 cm⁻¹ s rozlišením 4 cm⁻¹. Výsledné spektrum proměřeného vzorku bylo dáno průměrem 64 načtení. Na začátku měření bylo zapotřebí nejprve proměřit pozadí pomocí čistého práškového KBr. Ten byl jednoduše nasypán do kovové „mističky“ (viz obrázek 17-(a)) a přiklopen víčkem s okénky z CaF₂ skla (viz obrázek 17 – (b)). Poté se zaklopilo víko přístroje a spustilo měření pomocí programu OMNIC,

ve kterém se spektra taktéž vyhodnocovala. Po proměření bylo KBr odsáto vakuovou pumpou, byl vsypán vzorek a po přiklopení bylo opět spuštěno měření. Měření probíhalo za laboratorní teploty a vzdušné atmosféře.

U vybraných vzorků byla proměřena i závislost na rostoucí teplotě. K tomu posloužil regulátor teploty od firmy Harrick Scientific. Nejprve bylo proměřeno pozadí pomocí KBr. Po nasypání vzorku se kovové víčko utěsnilo, komůrkou se vzorkem byl zajištěn malý průtok kyslíku a bylo zapnuto vodní chlazení CaF₂ okének. V nastavení programu OMNIC byl průměr načtení tvořící výsledné spektrum snižen na hodnotu 16. Nakonec se v programu Harrick spustil příslušný teplotní program. Rozsah měření byl 25 – 400 °C. Po dokončení měření a zchlazení na teplotu 25 °C byl vzorek ještě jednou proměřen, za účelem sledování vratných strukturních změn vlivem teploty.



Obrázek 17: (a) - Vzorek vsypán do měřící „mističky“, (b) - vzorek přikryt víčkem s okénky a připraven k měření.

2.5.6. Difúzně reflexní UV – VIS spektroskopie (DR UV – VIS)

Všechny syntetizované materiály byly také zkoumány pomocí difúzně reflexní UV – VIS spektroskopie na přístroji GBS Cintra 303 od výrobce gbs Scientific Equipment. Součástí přístroje je integrační koule, do které se uchytila křemenná kyveta o šíři strany 5 mm. Tato kyveta byla alespoň do 2/3 naplněna měřeným vzorkem. Přístroj pracoval v rozmezí vlnových délek od 190 do 900 nm s rychlostí skenování 100 nm/min a šířkou štěrbinu

monochromátoru 2 nm. Výsledné spektrum představovalo závislost reflektance na vlnové délce. Reflektance pak byla dle rovnice 13 přepočítána na Kubelka – Munk funkci a vlnová délka na vlnočty. Výsledné grafy pak byly vykresleny jako závislost Kubelka – Munk funkce na vlnočtu.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} \quad (13)$$

kde $F(R_{\infty})$ značí Kubelka – Munk funkci a R_{∞} je reflektance [81].

3. Výsledky a diskuze

3.1. Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES)

Metoda emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem byla využita k přesnému stanovení obsahu jednotlivých kovů v připravených materiálech.

V tabulce č. 4 jsou uvedené výsledky ICP – OES analýzy pro materiály Cu/Mg – Al MMO, ze kterých je patrné, že reálný molární poměr Mg^{+II} / Al^{III+} klesl o 10 – 14 % vůči teoretickému. Z toho plyne, že se při spolusrážení do struktury hydroxalocitu lépe zabudovávají ionty Al^{III+} . Při přepočítání na hmotnostní procenta bylo zjištěno, že reálné zastoupení mědi se oproti teoreticky napočítanému liší maximálně o 10 hm %.

Tabulka 4: Výsledky ICP - OES analýzy Cu/Mg - Al MMO.

Vzorek	Molární poměr kovů Cu : Mg : Al	Zastoupení kovů v hm %		
		Cu	Mg	Al
Mg-Al MMO	0 : 2 : 1,16	0	22,95	14,83
0,5-Cu/Al-D	0,01 : 2 : 1,13	0,45	28,36	17,81
5-Cu/Al-D	0,14 : 2 : 1,13	5,09	27,22	17,12
10-Cu/Al-D	0,3 : 2 : 1,13	9,90	25,52	16,04
0,5-Cu/Al-O	0,02 : 2 : 1,16	0,52	24,08	15,52
5-Cu/Al-O	0,17 : 2 : 1,17	5,40	23,87	15,47
10-Cu/Al-O	0,38 : 2 : 1,17	10,33	21,11	13,71

Tabulka č. 5 obsahuje výsledky ICP – OES analýzy pro materiály Cu/Mg – Fe MMO, ze kterých vyplývá, že reálný molární poměr Mg^{+II} / Fe^{III+} je o 10 – 25 % nižší, než teoreticky napočítaný. Při přepočtu na hmotnostní procento byl stanoven reálný obsah mědi, který se liší maximálně o 6 hm % vůči teoreticky napočítanému.

Tabulka 5: Výsledky ICP – OES analýzy Cu/Mg - Fe MMO.

Vzorek	Molární poměr kovů Cu : Mg : Fe	Zastoupení kovů v hm %		
		Cu	Mg	Fe
Mg-Fe MMO	0 : 2 : 1,22	0	16,23	22,80
0,5-Cu/Fe-D	0,02 : 2 : 1,11	0,47	16,68	21,24
5-Cu/Fe-D	0,24 : 2 : 1,17	4,99	15,72	21,24
10-Cu/Fe-D	0,51 : 2 : 1,26	9,63	14,61	21,24
0,5-Cu/Fe-O	0,03 : 2 : 1,34	0,50	15,40	23,69
5-Cu/Fe-O	0,26 : 2 : 1,34	4,89	14,46	22,30
10-Cu/Fe-O	0,58 : 2 : 1,33	10,19	13,47	20,70

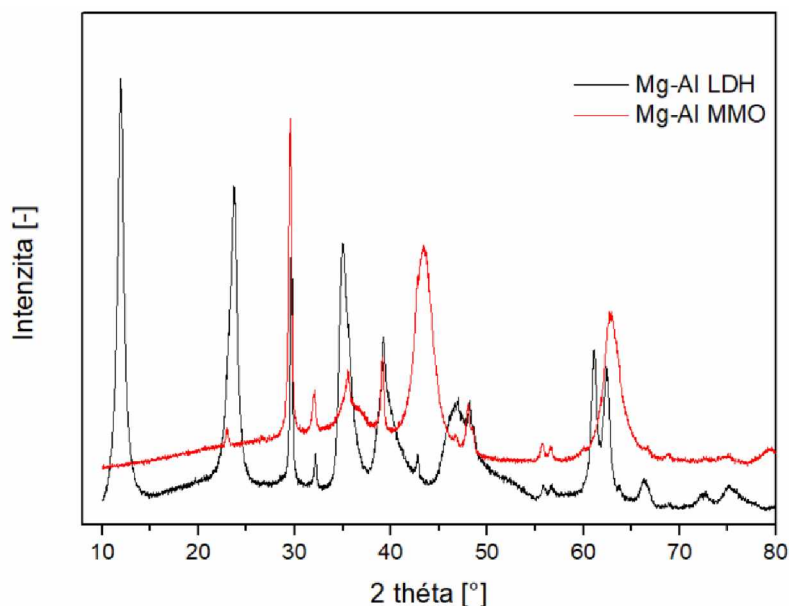
Z výše uvedených výsledků je patrné, že u všech materiálů došlo k poklesu molárního poměru Mg^{+II} / M^{III+} , který může být způsoben specifickými změnami při srážení (teplota reakce, rychlost míchání, pH). Nejpravděpodobnější možností je neudržení pH na hodnotě 9 na počátku srážení, kdy je reakce nejcitlivější.

U všech syntetizovaných materiálů byl stanoven reálný obsah mědi, který se lišil maximálně o 10 hm%. Tento rozdíl mohl být způsoben nekvantifikovatelnou hydratací matic a přítomností nečistot.

3.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Za pomoci rentgenové difrakční analýzy byla určena struktura a čistota syntetizovaných LDH a z nich odvozených směsných oxidů.

Na obrázku č. 18 jsou zobrazeny XRD difraktogramy materiálů Mg – Al LDH a Mg – Al MMO. Lze si povšimnout, že materiál Mg – Al LDH vykazuje difrakční linie při $2\theta = 11,9^\circ; 23,7^\circ; 34,8^\circ; 39^\circ; 61,1^\circ$ a $62,2^\circ$, které jsou typické pro materiály hydrotalcitového typu [62]. Po kalcinaci u vzorku Mg – Al MMO tyto charakteristické linie LDH zcela vymizely, což naznačuje, že vzorek zcela prokrytalizoval do MMO. Naopak jsou zcela zřetelné píky při $2\theta = 35,6^\circ; 43,4^\circ$ a $62,8^\circ$, které odpovídají fázi MgO [82]. Tyto difrakční linie se mírně liší od čistého MgO, což je způsobeno zabudováním Al do struktury, který mění mezirovinné vzdálenosti. U obou materiálů lze pozorovat úzký intenzivní pík při $2\theta = 29,6^\circ$ a dva malé úzké píky při $2\theta = 32,1^\circ$ a $47,97^\circ$, odpovídající dusičnanu sodnému vzniklém při syntéze základní matrice, který nebyl zcela odstraněn při proplachu redestilovanou vodou [83].

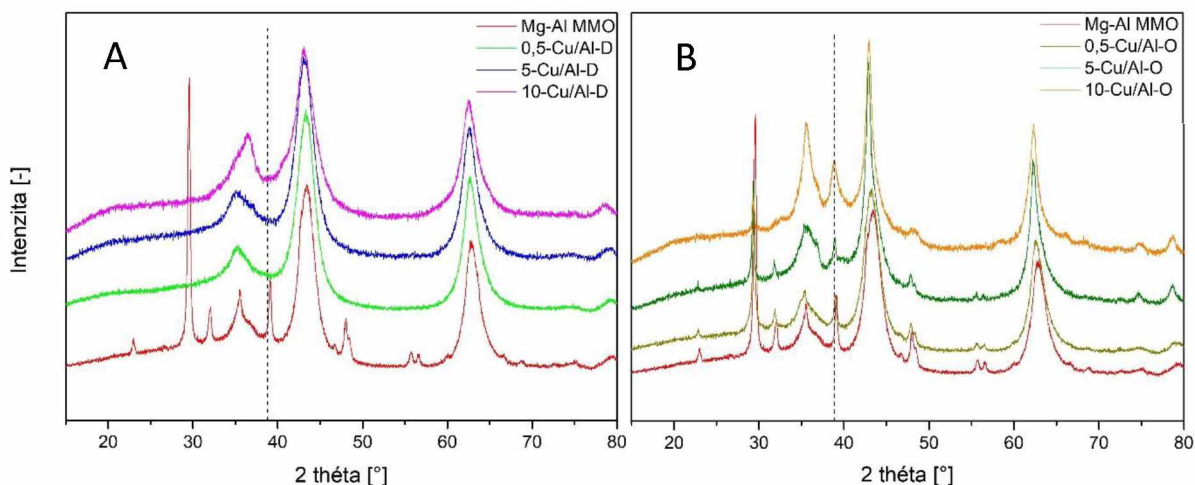


Obrázek 18: XRD difraktogramy Mg – Al matric.

Obrázek 19 porovnává XRD difraktogramy připravených materiálů (a) - Cu/Al – D, (b) - Cu/Al - O. U všech materiálů jsou zřetelné difrakční linie při $2\theta = 35,2^\circ$; $43,1^\circ$ a $62,6^\circ$, které odpovídají fázi MgO [82]. Všechny píky mají nízký a poměrně široký charakter, který naznačuje, že je materiál tvořen malými krystaly s nižší krystalinitou.

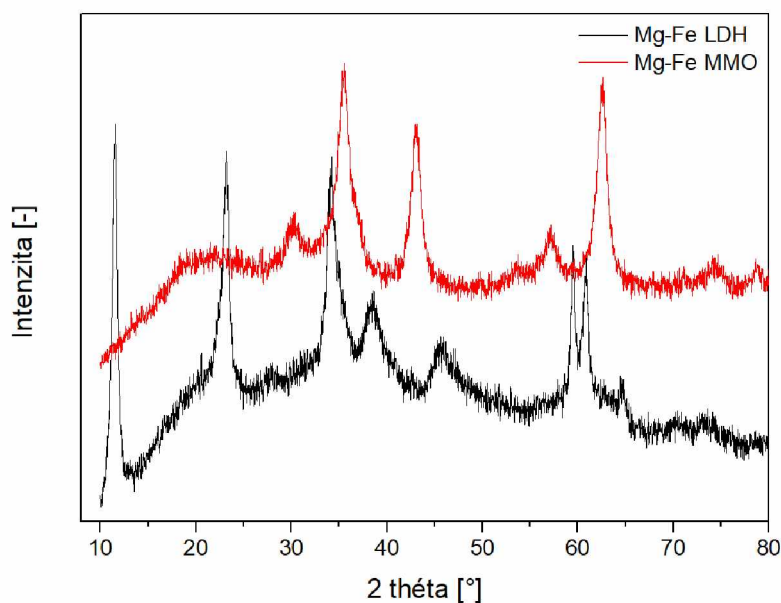
U materiálů Cu/Al-D dochází k posunu maxima difrakčních linií ve srovnání s původní matricí k hodnotám $2\theta = 36,5$ a $62,5^\circ$. To naznačuje, že CuO je u vzorků Cu/Al-D přítomna ve formě malých jemně dispergovaných částic na povrchu. Materiály připravené z octanu měďnatého naopak vykazují difrakční linii při $2\theta = 38,8^\circ$, která odpovídá větším aglomerátům CuO [84]. Difrakční linie při $2\theta = 38,8^\circ$ odpovídá i dusičnanu sodnému, nicméně si lze povšimnout, že s rostoucím obsahem mědi tento pík zvyšuje svou intenzitu, zatímco ostatní píky příslušející NaNO_3 klesají.

Rozdíl v difraktogramech lze pozorovat v přítomnosti dusičnanu sodného. Zatímco u materiálů připravených z prekursoru dusičnanu měďnatého nejsou pozorovány žádné charakteristické difrakční linie pro dusičnan sodný, u vzorků připravených z octanu měďnatého jsou přítomny v oblastech $2\theta = 29,4^\circ$; $31,9^\circ$; $38,8^\circ$ a $47,7^\circ$ charakteristické linie NaNO_3 [83]. S rostoucí úpravou matrice klesá obsah dusičnanu sodného.



Obrázek 19: XRD difraktogramy Cu/Mg – Al z (a) - dusičnanu měďnatého, (b) - z octanu měďnatého.

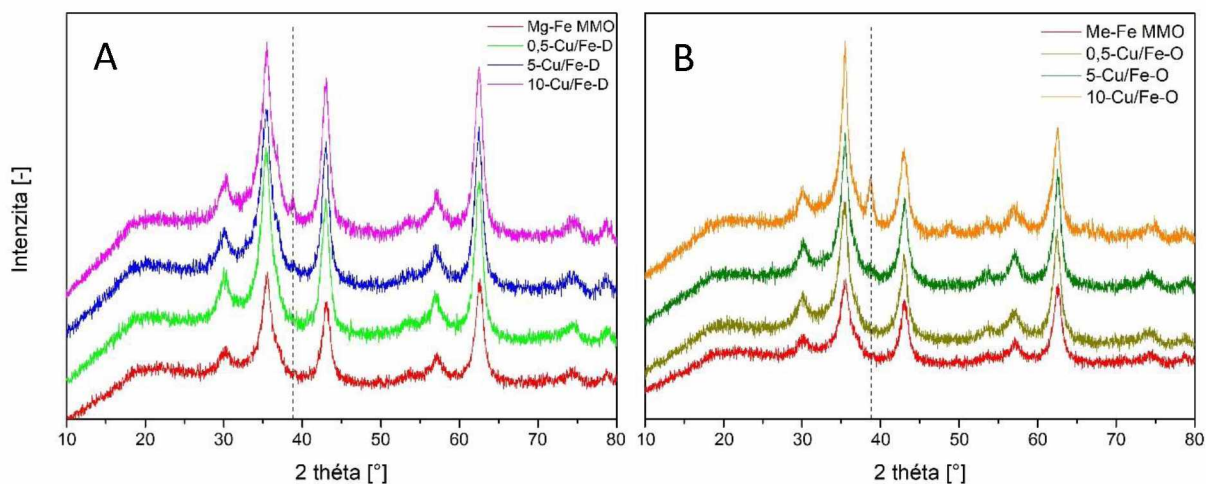
Na obrázku č. 20 jsou znázorněny XRD difraktogramy materiálů Mg – Fe LDH a Mg – Al MMO. Materiál Mg – Fe LDH vykazuje difrakční linie při $2\theta = 11,5^\circ$; $23,2^\circ$; $34,1^\circ$; $38,2^\circ$; $45,4^\circ$; $59,3^\circ$ a $60,6^\circ$, které jsou typické pro hydrotalcitové struktury [85]. U materiálu po kalcinaci lze pozorovat difrakční linie při $2\theta = 30,4^\circ$; $35,5^\circ$ a 57° , které náleží MgFe_2O_2 [86]. Zbylé píky při $2\theta = 43,1^\circ$ a 62° opět náleží fázi MgO [82]. Na rozdíl od Mg – Al materiálů nejsou v difraktogramu patrné difrakční linie dusičnanu sodného.



Obrázek 20: XRD difraktogramy Mg – Fe matric.

Obrázek 21 porovnává XRD difraktogramy připravených materiálů (a) - Cu/Fe – D, (b) - Cu/Fe - O. Všechny zobrazené materiály vykazují stejné difrakční linie jako základní

matrice Mg-Fe MMO. Dále lze u materiálů pozorovat difrakční linii při $2\theta = 38,8^\circ$, který přísluší nanočásticím CuO [84]. Jiné difrakční píky odpovídající částicím mědi nebyly u žádného z materiálů detekovány. U materiálů připravených z dusičnanu měďnatého byl pozorován posun polohy difrakčních linií v oblasti $2\theta = 57^\circ$, pravděpodobně související s přítomností fáze CuO ve vzorcích [84].

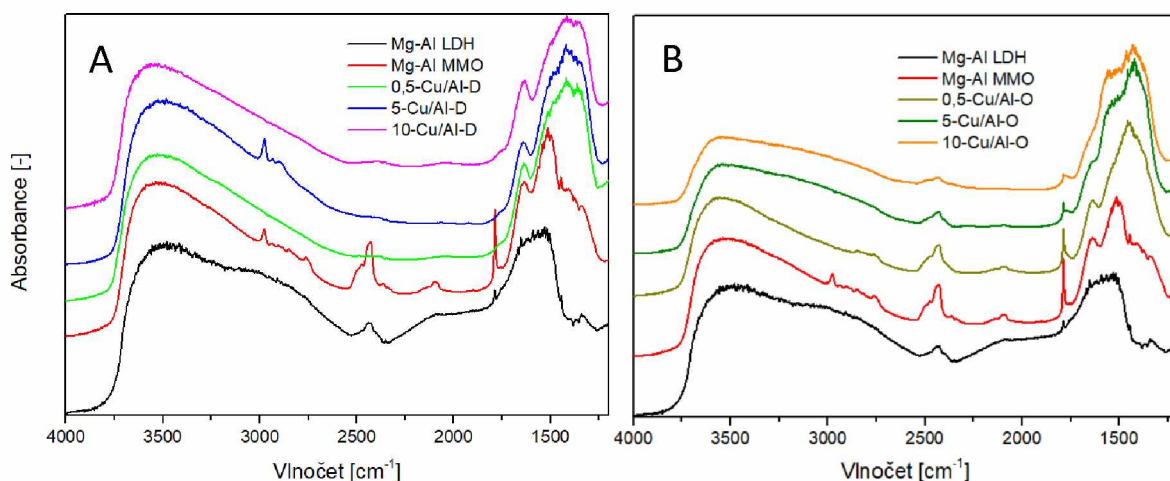


Obrázek 21: XRD difraktogramy Cu/Mg – Fe z (a) - dusičnanu měďnatého, (b) - z octanu měďnatého.

3.3. Infračervená spektroskopie (IČ)

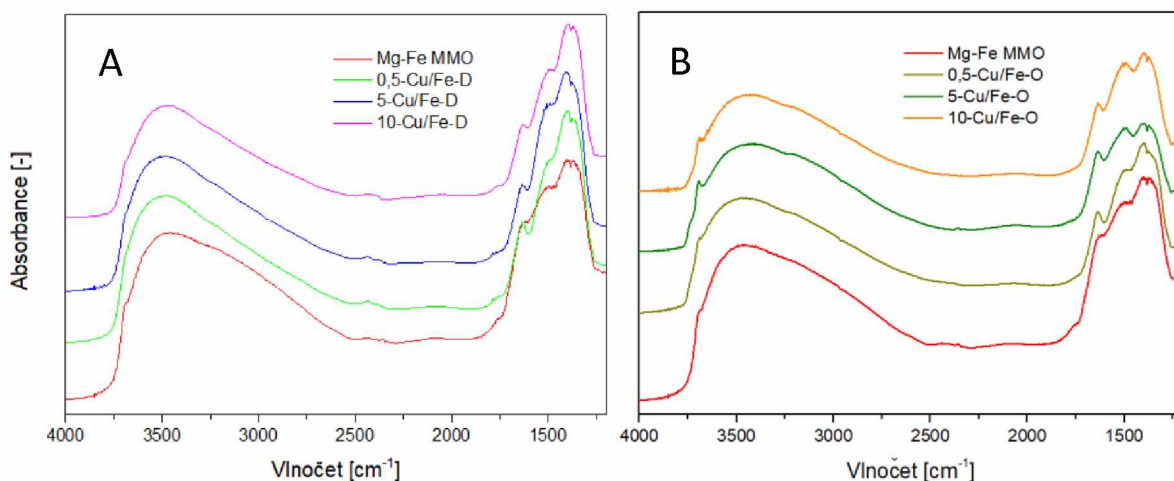
Infračervená spektroskopie byla využita ke kontrole čistoty připravených materiálů. V tomto smyslu byly analyzovány absorpční pásy v oblasti nad 1600 cm^{-1} . Při vlnočtech nižších než 1600 cm^{-1} se nachází oblast skeletárních vibrací, kde se projevují velmi intenzivní vibrační pásy vibrací všech vazeb tvořící studované materiály. Jednotlivé pásy se vzájemně překrývají, jsou velmi intenzivní a spektrum je v této oblasti v podstatě neinterpretovatelné.

Na obrázku 22 jsou vyobrazeny IČ spektra připravených materiálů (a) - Cu/Al – D, (b) - Cu/Al - O. Ukázalo se, že u základní matrice Mg – Al zůstává ve vzorcích Cu/Al - O reziduální NaNO_3 , který lze pozorovat v oblastech okolo 2430 a 1785 cm^{-1} [87], což podporuje výsledky získané metodou XRD. Současně všechny materiály podléhají změnám vlivem absorpce plynů ze vzduchu. Hydratace materiálu vzdušnou vlhkostí se projevuje širokým pásem při 3500 cm^{-1} , odpovídající vibracím OH vazeb ve vodě [74]. Takto adsorbovaná voda se projevuje taktéž absorpčními pásy v oblasti okolo 1600 cm^{-1} odpovídající deformačním vibracím OH vazeb [74]. Díky výsledkům z infračervené spektroskopie bylo rozhodnuto, že vzorky byly před měřením TPR a TPD podrobeny nové kalcinaci při $450\text{ }^\circ\text{C}$



Obrázek 22: IČ spektrum Cu/Mg – Al z (a) - dusičnanu měďnatého, (b) - z octanu měďnatého.

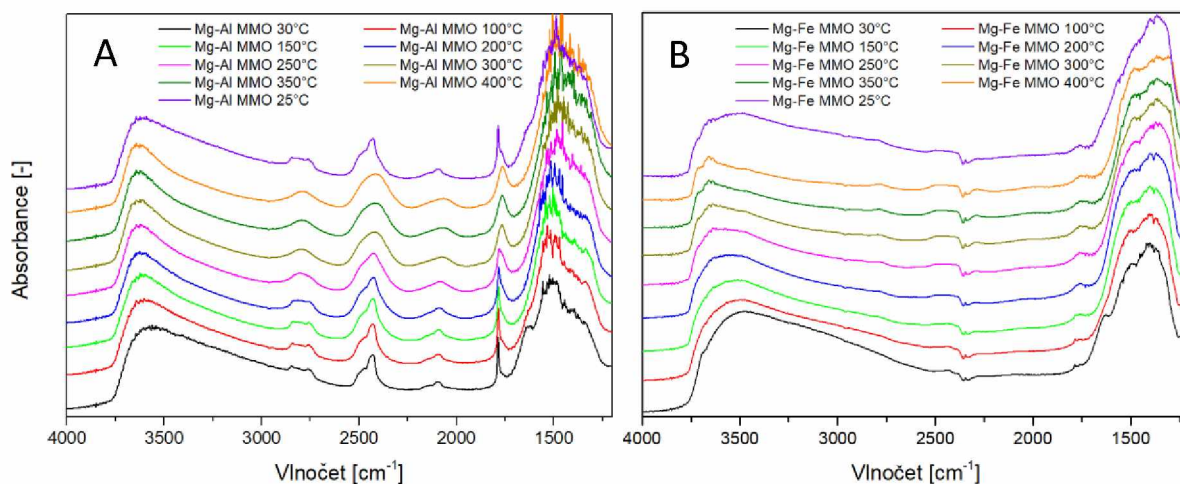
Obrázek 23 porovnává IČ spektra připravených materiálů (a) - Cu/Fe – D, (b) - Cu/Fe - O. Všechny materiály vykazují široký intenzivní absorpční pás okolo 3500 cm^{-1} a taktéž slabší absorpční pás v oblasti 1600 cm^{-1} oba odpovídající OH vibracím vody [74]. U vzorků připravených z dusičnanu měďnatého byly dále detekovány absorpční pásy adsorbovaného CO_2 v oblasti 2500 – 2400 cm^{-1} [88].



Obrázek 23: IČ spektrum Cu/Mg – Fe z (a) – dusičnanu měďnatého, (b) - z octanu měďnatého.

Na obrázku 24 lze pozorovat IČ spektra materiálů (a) – Mg – Al MMO a (b) – Mg – Fe MMO při rostoucí teplotě od 25 $^{\circ}\text{C}$ do 400 $^{\circ}\text{C}$. U materiálu Mg – Al MMO byly u všech teplot zaznamenány charakteristické pásy reziduálního NaNO_3 okolo 2430 a 1785 cm^{-1} [87]. Tyto absorpční pásy jsou ve spektru přítomny i po opětovném zchlazení na 25 $^{\circ}\text{C}$. To značí pevnou

interakci NaNO_3 ve struktuře MMO. U všech materiálů je pozorován široký vibrační pás OH vazeb vody při 3500 cm^{-1} [74], jehož intenzita se s rostoucí teplotou snižuje.

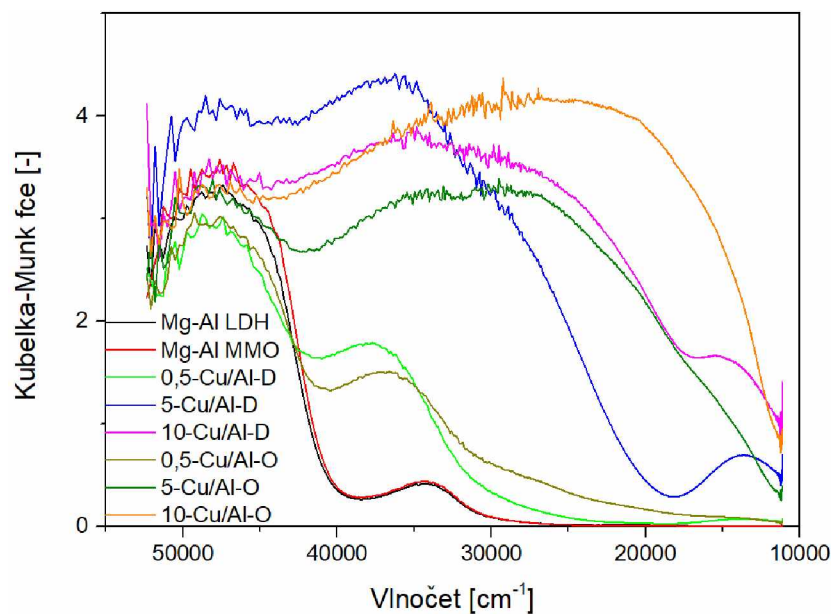


Obrázek 24: IČ spektrum (a) - Mg – Al MMO, (b) - Mg – Fe MMO, při různých teplotách.

3.4. Difúzně reflexní UV – VIS spektroskopie (DR UV – VIS)

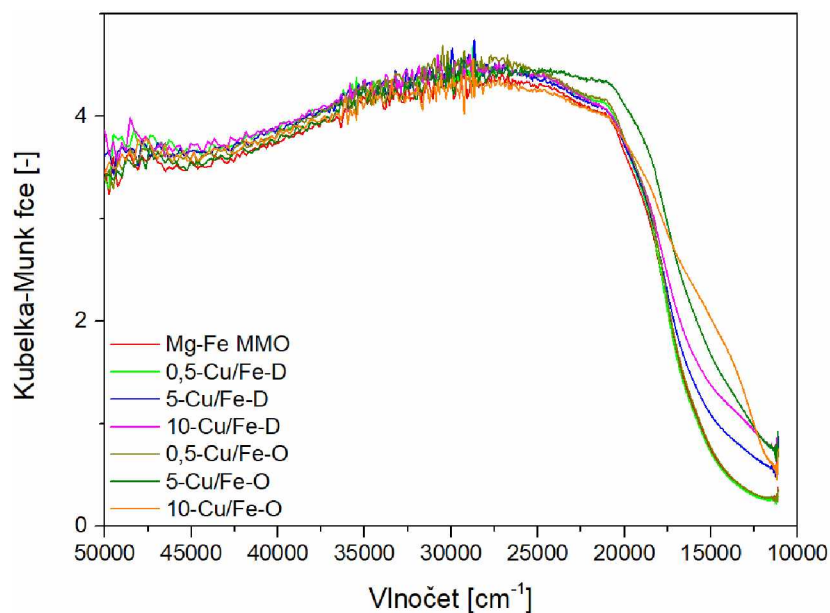
Difúzně reflexní UV – VIS spektroskopie byla využita k charakterizaci optických vlastností připravených materiálů, které jsou dány charakterem a strukturou komplexů přítomných kovů.

Na obrázku 25 jsou zobrazena DR UV – VIS spektra Cu/Al materiálů, u kterých můžeme rozeznat tři oblasti, kde se vyskytují pásy příslušející různým formám mědi. Z obrázku je patrné, že obsah mědi výrazně mění charakter materiálů. U materiálů s nejmenším obsahem mědi lze pozorovat jediný pík v oblasti vlnočtů $40\,000 - 32\,000\text{ cm}^{-1}$, který náleží přenosu náboje mezi dobře rozdispergovaným jednojaderným iontem $\text{Cu}^{\text{II}+}$ a kyslíkem [77]. S rostoucí koncentrací se projevují zbylé dva píky. První pík je viditelný v oblasti vlnočtů přibližně $16\,000 - 11\,500\text{ cm}^{-1}$ náležící d-d přechodům v Cu^{2+} nacházející se v deformované oktaedrické koordinaci [77]. Druhý pás se nachází v rozmezí vlnočtů $31\,500 - 27\,500\text{ cm}^{-1}$, který je typický pro měď v oligomerních formách $[\text{Cu}^{\text{II}+}-\text{O}^{\text{II}+}-\text{Cu}^{\text{II}+}]_n$ [77]. Zejména vzorky připravené z octanu měďnatého byly tmavé barvy, což zvyšuje pozadí spekter vůči bílému standardu. Z toho důvodu se informace možné získat touto metodou výrazně ztrácí.



Obrázek 25: DR UV – VIS spektra Cu/Al materiálů.

Na obrázku 26 jsou zobrazeny DR UV – VIS spektra Cu/Fe materiálů. U těchto materiálů dochází k silnému překryvu pásů mědi pásy příslušející d-d přechodům vázaných iontů Fe^{3+} (37 000 – 10 000 cm^{-1}) [89]. Z tohoto důvodu nepřináší metoda DR UV – VIS u vzorků Cu/Fe žádné nové informace o druhu částic mědi.



Obrázek 26: DR UV – VIS spektra Cu/Fe materiálů.

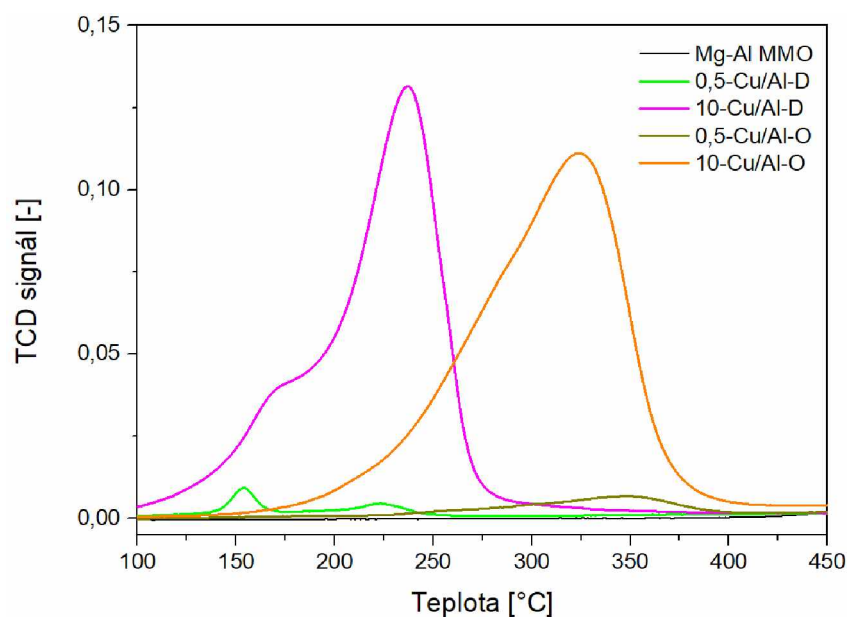
3.5. Teplotně programovaná redukce (TPR)

Teplotně programovaná redukce byla použita ke studiu redoxních vlastností připravených materiálů. Společně se základní matricí byly vždy proměřeny nejnižší i nejvyšší koncentrace od obou použitých prekurzorů.

Na obrázku 27 jsou znázorněny TPR křivky Cu/Al materiálů. Hned na první pohled je patrné, že redukční profily se výrazně liší podle zvoleného druhu prekurzoru. To značí rozdílnou sílu interakce mezi vzniklými částicemi kovu a matricí. Redukce Cu^{II} probíhá buď ve dvou stupních, kdy se nejprve kationt Cu^{II} redukuje na Cu^+ a ten následně na kovovou Cu^0 , nebo jednosupňově z CuO na kovovou měď. Ionty Cu^+ se stabilizují tvorbou komplexů s OH ionty, a proto mají vyšší redukční teplotu [90]. V našem případě byl molární poměr Cu/H_2 průměrně roven jedné. To značí, že dominantní fází mědi ve vzorcích je CuO . Redukce CuO probíhá jednokrokově dle rovnice 14:

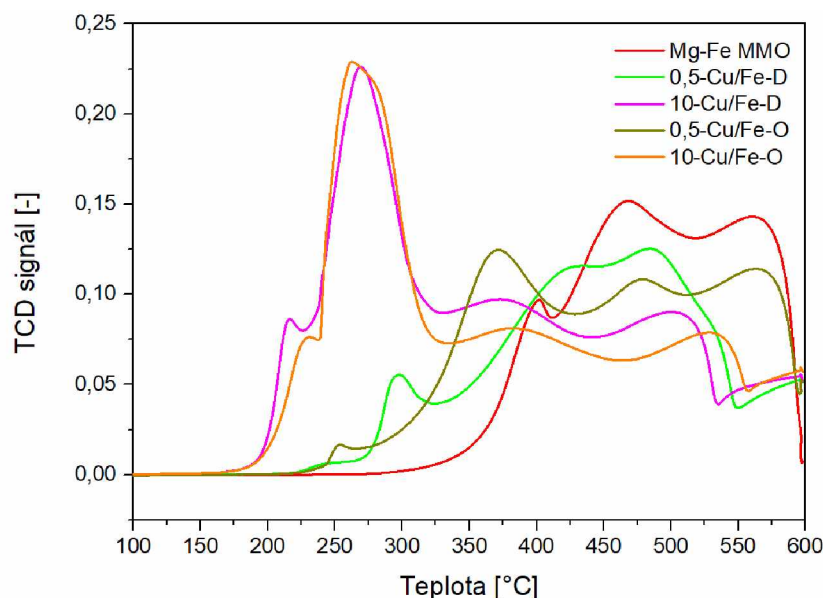


U materiálů připravených z dusičnanu měďnatého lze pozorovat dva redukční píky s maximem v oblasti teplot 150 °C a 230 °C. První pík při nižší teplotě odpovídá redukci mědi z dobře rozdispergovaných povrchových klastrů CuO [68]. Druhý široký pík s maximem při 230 °C náleží redukci středně velkých klastrů CuO na Cu^0 [91]. Materiály připravené z octanu měďnatého zaznamenávají pouze jeden široký redukční pík s maximem při teplotách mezi 320 °C a 350 °C. Oba tyto redukční píky náleží redukci velkých klastrů CuO [68], což koreluje s výsledky XRD, kde je pozorována difrakční linie při $2\theta = 38,8^\circ$. U obou materiálů je zaznamenáno zvýšení spotřeby H_2 s rostoucí koncentrací mědi. Důvodem může být aglomerace částic mědi na povrchu, která tvoří shluky [92]. Posun redukčních píků k vyšším teplotám může značit vyšší míru interakce CuO na povrchu matrice [93].



Obrázek 27: TPR křivky Cu/Al materiálů.

Na obrázku 28 jsou vyobrazeny TPR křivky Cu/Fe materiálů. Teplotní profily vzorků se stejným obsahem mědi si jsou velmi podobné, což naznačuje, že v případě Mg – Fe matrice vzniklý typ povrchových CuO částic nezáleží na volbě prekurzoru. Obalová TPR křivka je tvořena více redukčními píky, jejichž maxima se nachází v úzkém teplotním rozmezí nižších teplot 200 – 320 °C. Redukční píky při nižších teplotách odpovídají redukcím malých i středně velkých klastrů CuO na kovovou měď [91]. I zde dochází k výraznému zvýšení spotřeby vodíku u materiálů s vyšší koncentrací mědi, zapříčiněné aglomerací částic mědi na povrchu nosiče [92]. Vyhodnocení v tomto případě komplikuje přítomnost železa, který se redukuje již při teplotě 350 °C z Fe_2O_3 na Fe_3O_4 [94].



Obrázek 28: TPR křivky Cu/Al materiálů.

3.6. Teplotně programovaná desorpce (TPD)

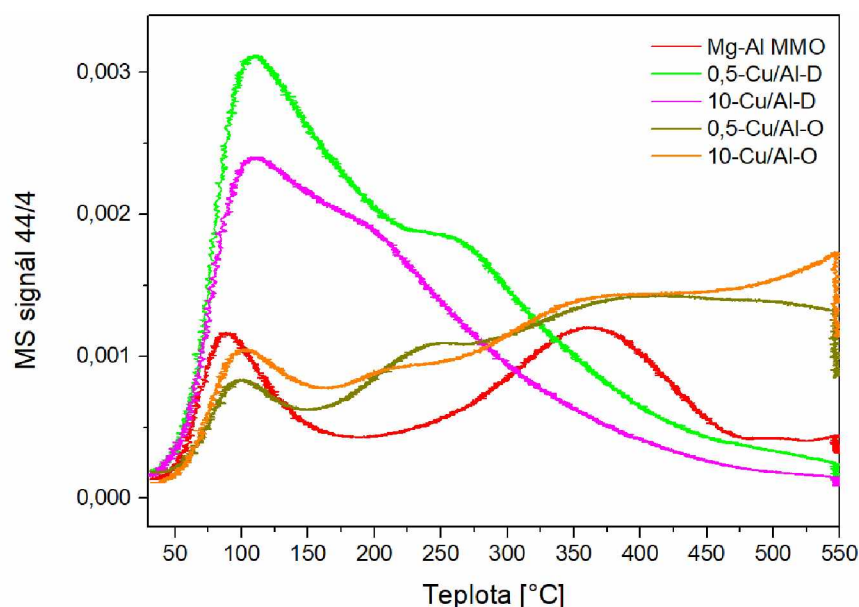
TPD – CO₂:

Teplotně programovaná desorpce oxidu uhličitého byla využita ke studiu bazických vlastností připravených materiálů. Bazické vlastnosti byly studovány u všech materiálů po redukci vodíkem při 600 °C.

Na obrázku 29 jsou zobrazeny TPD – CO₂ křivky Cu/Al materiálů. Je patrné, že základní matrice obsahuje dva typy bazických center. První typ tvoří slabá Brønstedova bazická centra, obsahující OH⁻ ionty, kterým odpovídá pík s maximem při teplotě 90 °C [95]. Dále lze u Mg – Al MMO pozorovat široký pík s maximem v teplotě okolo 360 °C, který představuje silná bazická centra tvořena O^{II-} anionty [96]. Z obrázku 29 vyplývá, že dopováním mědi můžeme tato centra ovlivnit, přičemž způsob ovlivnění závisí na druhu prekurzoru mědi. U materiálů připravených z dusičnanu měďnatého je zřetelný intenzivní pík s maximem při teplotě 110 °C. Tento široký pík je u materiálu 0,5-Cu/Al-D doprovázen ramenem při teplotě 250 °C a u materiálu 10-Cu/Al-D při 180 °C. První pík je přisuzován slabým bazickým centrům, tvořené OH⁻ ionty [95]. Rameno představuje středně silná bazická centra, tvořena Cu-O, Mg-O a Al-O páry [96]. Dále lze pozorovat, že materiál s vyšším obsahem mědi zaznamenal pokles intenzity desorbovaného oxidu uhličitého.

U materiálu připraveného z octanu měďnatého lze vcelku přesně rozpoznat tři oblasti odpovídající různě silným bazickým centrům. První teplotní pík je v oblasti 100 °C a patří

slabým bazickým centřům. Druhý pík se vyskytuje při teplotě 240 °C a představuje středně silná bazická místa [96]. Poslední pík se vyskytuje při teplotě 390 °C a odpovídá silně bazickým O^{II-} centřům [96].

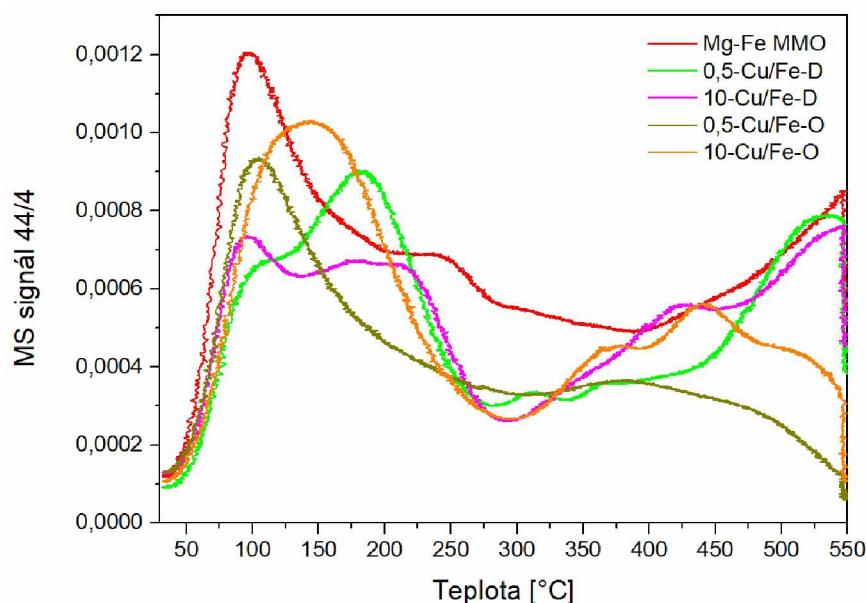


Obrázek 29: TPD – CO₂ křivky Cu/Al materiálů.

Na obrázku 30 jsou znázorněna TPD – CO₂ křivky Cu/Fe materiálů. Z obrázku lze vyčíst, že základní matrice Mg-Fe MMO obsahuje všechny tři druhy center. Pík při teplotě 100 °C odpovídá slabým OH^- bazickým centřům, které lze pozorovat u všech materiálů [95]. Lze však pozorovat, že dopováním mědi intenzita těchto píků klesá. Dále základní matrice vykazuje pík při 250 °C patřící středně silným bazickým Mg-O a Fe-O párům. Nakonec lze pozorovat narůstající pík od teploty 400 °C patřící silným bazickým centřům reprezentující O^{II-} anionty [96]. Volbou prekurzoru opět došlo k ovlivnění všech center. U materiálu připravených z dusičnanu měďnatého je možné pozorovat tři dominantní píky. První pík v oblasti 100 °C odpovídá slabým bazickým centřům [95]. Druhý pík v oblasti 180 °C prezentuje středně bazická centra. Nakonec narůstající pík při teplotě 420 °C reprezentuje silná bazická centra [96]. Při porovnání obsahu mědi ve vzorcích je zajímavé, že materiál s nižší koncentrací mědi vykazuje více středně bazických center, oproti materiálu s vyšší koncentrací mědi, který obsahuje spíše více silně bazických center.

Mezi materiály připravenými z octanu měďnatého jsou zaznamenány velké rozdíly. Materiál s nižší koncentrací mědi vykazuje pík při teplotě 100 °C odpovídající slabě bazickým centřům [95]. Dále materiál vykazuje nepatrný pík v oblasti 380 °C patřící pravděpodobně silně

bazickým centrům [96]. Oproti tomu materiál s vyšší koncentrací mědi zaznamenává intenzivní široký pík s maximem při 150 °C. Pík je roztažen až k teplotě 250 °C. Je tedy otázkou, zdali odpovídá pouze slabě bazickým Brønstedovým centrům, nebo obsahuje i středně bazická centra tvořená kov-O [96]. Dále tentýž materiál vykazuje narůstající pík s maximem 430 °C odpovídající silně bazickým O^{II-} aniontům [96].



Obrázek 30: TPD – CO₂ křivky Cu/Fe materiálů.

Integrací závislosti redukované hmoty 44/4 na relativním čase byla přes kalibrační konstantu vypočítáno množství bazických center na povrchu matrice, na kterých probíhala chemisorpce oxidu uhličitého. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 6:

Tabulka 6: Výsledky TPD – CO₂ připravených materiálů.

Vzorek	Množství bazických center [μmol/g]	Vzorek	Množství bazických center [μmol/g]
Mg-Al MMO	90,6	Mg-Fe MMO	80,4
0,5-Cu/Al-D	223,8	0,5-Cu/Fe-D	78,6
10-Cu/Al-D	171,1	10-Cu/Fe-D	69,5
0,5-Cu/Al-O	188,6	0,5-Cu/Fe-O	68,5
10-Cu/Al-O	232,7	10-Cu/Fe-O	61,4

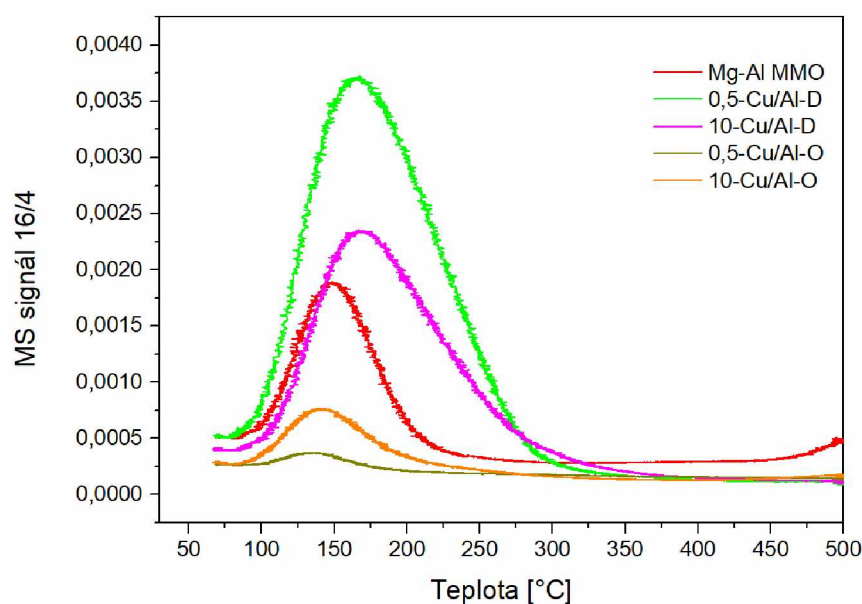
Z výsledku je patrné, že při použití obou druhů prekurzoru zapříčinil u matrice Mg – Al nárůst množství bazických center. U materiálů připravených z dusičnanu měďnatého

zaznamenal větší nárůst center materiál s nižším obsahem mědi. Oproti tomu u materiálů z octanu měďnatého zaznamenal větší nárůst materiál s vyšším obsahem mědi. U materiálů Cu/Fe nastal mírný pokles koncentrace bazických center proti čisté matici všech vzorků. Celková koncentrace bazických center se však u všech Mg – Fe i Cu/Fe materiálů výrazně neliší.

TPD – NH₃

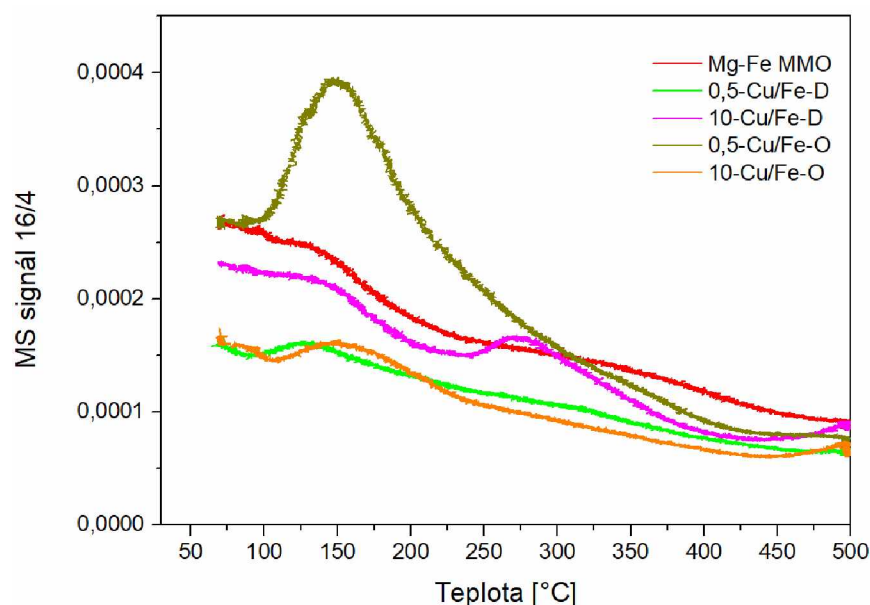
Teplotně programovaná desorpce amoniaku byla využita ke studiu kyselých vlastností připravených materiálů. Opět byly před TPD – NH₃ experimenty všechny materiály podrobeny redukci vodíkem při 600 °C

Na obrázku 31 jsou zobrazeny TPD – NH₃ křivky Cu/Al materiálů. Na první pohled je patrné, že výběr prekurzoru mědi má zásadní vliv na množství a charakter kyselých center výsledného materiálu. Všechny materiály vykazují jeden jediný pík, odpovídající slabým Lewis kyselým centrům [97]. U jednotlivých vzorků se však liší jeho velikost a poloha. Zatím co u materiálů připravených z octanu měďnatého se intenzita oproti základní matici výrazně snížila, materiály připravené z dusičnanu měďnatého zaznamenaly zvýšení intenzity a posun k vyšším teplotám. Dále u materiálů Cu/Al-D lze pozorovat široké rozmezí desorpční teploty (100 – 280 °C). Žádné další desorpční píky, charakterizující silná kyselá centra, nebyly v TPD profilu detekovány.



Obrázek 31: TPD – NH₃ křivky Cu/Al materiálů.

Na obrázku 32 jsou znázorněna TPD – NH₃ křivky Cu/Fe materiálů. Všechny materiály vykazují velmi slabé desorpční píky na hranici detekce metody. Jediný materiál 0,5-Cu/Fe-O ve svém TPD – NH₃ profilu obsahuje desorpční pík s maximem při 150 °C odpovídající slabým kyselým centrům [97]. Nízká intenzita desorpčních píků NH₃ u všech Mg – Fe a Cu/Fe vzorků naznačuje na velmi nízkou koncentraci kyselých center u těchto materiálů.



Obrázek 32: TPD – NH₃ křivky Cu/Fe materiálů.

Integrací závislosti redukované hmoty 16/4 na relativním čase byla přes kalibrační konstantu vypočítáno množství kyselých center na povrchu matrice, na kterých probíhala chemisorpce amoniaku. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 7:

Tabulka 7: Výsledky TPD – NH₃ připravených materiálů.

Vzorek	Množství kyselých center [μmol/g]	Vzorek	Množství kyselých center [μmol/g]
Mg-Al MMO	96,5	Mg-Fe MMO	36,3
0,5-Cu/Al-D	274,6	0,5-Cu/Fe-D	31,5
10-Cu/Al-D	185,2	10-Cu/Fe-D	39,7
0,5-Cu/Al-O	54,6	0,5-Cu/Fe-O	45,5
10-Cu/Al-O	72,8	10-Cu/Fe-O	19,4

Výsledky v tabulce 7 potvrzují, že nárůst množství kyselých center zaznamenaly pouze Cu/Al materiály připravené z dusičnanu měďnatého. Stejně jako u TPD – CO₂ vychází lépe materiál s nižším obsahem mědi. U materiálů připravených z octanu měďnatého byl oproti základní matici zaznamenán pokles kyselých centrech. Při porovnání koncentrace mědi vyšel lépe materiál s vyšším obsahem, což koreluje s výsledky TPD – CO₂.

U materiálů Cu/Fe nebylo zaznamenáno významné množství kyselých center s výjimkou materiálu 0,5-Cu/Fe-O.

Při zhodnocení výsledků obou TPD experimentů ze všech připravených vzorků vychází nejlépe materiál 0,5-Cu/Al-D, který obsahuje vysoký počet jak bazických, tak i kyselých center.

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo lépe porozumět fyzikálním, chemickým a strukturním vlastnostem mědi dopovaných materiálů na bázi Mg – Al a Mg – Fe směsných oxidů. Ze všech charakterizačních metod, které byly v této diplomové práci využity je patrné, že volbou prekurzoru při dopování základní matrice ovlivňujeme její fyzikální a chemické vlastnosti výsledných materiálů.

Výsledky z emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem poukázala, že se podařilo syntetizovat materiály s nižším poměrem Mg^{II+}/M^{III+} . To naznačuje, že se trojmocný kationt lépe zabudovává do struktury hydrotalcitu, což koreluje s literaturou [98] [99]. Dále je z výsledků ICP – OES patrné, že je impregnační metoda účinná, rychlá a snadná při dopování základní matrice mědi.

Z výsledků rentgenové difrakční analýzy můžeme soudit, že byla zvolena dostačující kalcinační metoda materiálů, neboť u vzorků vymizely všechny LDH charakterizační difrakční linie. Přítomnost mědi se v difraktogramech jednotlivých vzorků projevuje různě, což naznačuje rozdílnost povrchových částic mědi. U Cu/Al-D materiálů se přítomnost CuO projevuje jen posunem maxima difrakčních linií matrice, z čehož lze usoudit vysokou disperzi malých CuO částic. V difraktogramech Cu/Al-O, Cu/Fe-D i Cu/Fe-O se vyskytuje separovaný difrakční pík při $2\theta = 38,8^\circ$ náležící odděleným velkým částicím CuO.

Dále bylo metodou rentgenové difrakční analýzy zjištěno u vzorků Mg – Al LDH i MMO a Cu/Al-O reziduální dusičnan sodný, který byl následně potvrzen i metodou infračervené spektrometrie. Důležitým zjištěním bylo, že se IČ pásy $NaNO_3$ ve vzorcích vyskytují i při teplotách dosahujících $400^\circ C$. Vzorky proto byly před dalšími charakterizacemi opětovně kalcinovány při $450^\circ C$.

Difúzně reflexní UV – VIS spektroskopie prokázala přítomnost u vzorků Cu/Al s vyšším obsahem mědi tři různé formy přenosu náboje. U materiálů Cu/Fe nebylo možné z důvodu překrytí pásů železem z DR UV – VIS spekter vyčíst jakékoliv informace.

Metodou teplotně programované redukce vodíkem bylo zjištěno, že u matrice Mg-Al má velký vliv výběr použitého prekurzoru. Zatímco u materiálů Cu/Al-D vznikaly menší, dobře dispergované částice CuO s nižší interakcí mědi na matrici, vzorky Cu/Al-O vykazovaly velké shluky CuO s vyšší interakcí na matrici. U matrice Mg-Fe interpretaci komplikovala redukce samotného železa, můžeme však říct, že na volbě prekurzoru nezáleželo a měď v obou případech tvořila převážně slabě vázané malé a středně velké aglomeráty CuO.

Teplotně programovaná desorpce oxidu uhličitého poukázala na typ bazických center. U matrice Mg – Al byla dokázána přítomnost dvou typů bazických center. Dopováním mědi došlo u obou prekurzorů k nárůstu bazických míst. Materiály Cu/Al-D vykazovaly spíše slabá a středně silná bazická centra, kdežto Cu/Al-O vykazovaly centra bazicky středně silná a silná. Matrice Mg – Fe vykazuje přítomnost tří typů bazických center a po dopování nastal pokles celkové bazicity u všech studovaných materiálů. Materiály Cu/Fe-D obsahují všechny tři druhy bazických center, kdežto Cu/Fe-O vykazují přítomnost primárně jen slabých a silných bazických center.

Výsledky studia kyselých center pomocí teplotně programované desorpce amoniaku poukázala na velké rozdíly u studovaných vzorků. Rozdíl je patrný už u samotných matic, kde přítomnost kyselých center byla prokázána jen u Mg – Al MMO. U dusičnanem dopovaných Cu/Al-D materiálů byl dále zaznamenán nárůst kyselých center, naopak materiály Cu/Al-O mají nižší počet kyselých center než matrice Mg-Al. V případě Cu/Fe materiálů bylo malé množství kyselých center detekováno pouze v případě vzorku 0,5-Cu/Fe-O.

Závěrem lze konstatovat, že se ze všech studovaných materiálů vychází jako nejzajímavější série připravena z Mg – Al matrice dopována prostřednictvím CuNO_3 . Tyto materiály vykazují vysokou disperzi částic mědi na povrchu. V dané sérii pak jmenovitě materiál 0,5-Cu/Al-D obsahuje vysoký počet jak bazických, tak i kyselých center.

V dalším studiu by bylo zajímavé udělat porovnání i katalytických vlastností materiálů, zejména při transesterifikaci řepkového oleje za vzniku methylesterů.

Seznam použité literatury

- [1] Allmann, R. (1968) Magnesium aluminum carbonate hydroxide tetrahydrate: a discussion. *American Mineralogist*, 53, 1057–1059.
- [2] Cavani, F., F. Trifiro, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications*. *Catalysis Today*, 1991. 11(2): p. 173-301.
- [3] Xu, S., et al., *Surface modification and dissolution behavior of Mg-Al hydrotalcite particles*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015. 56: p. 174-180.
- [4] JAKUBIKOVA, B., KOVANDA, F. *Utilization of layered double hydroxides in medical applications*. *Chem. Listy* 2010, 104, 906-912.
- [5] Zimund, M. and K. Hrnčiarová, *Aniónové íly. štruktúra, aplikácie*. *Chem. Listy* 91, 1997: p. 169-178.
- [6] CĂTĂLIN BALAURE, Paul, Dragoş GUDOVAN a Iulia GUDOVAN. 4 - *Nanopesticides: a new paradigm in crop protection: a new paradigm in crop protection*. In: . Academic Press, 2017, s. 129-192. ISBN 978-0-12-804299-1. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804299-1.00005-9>
- [7] BHATTA , Lakshmi narayana K u d in a lli Gopalakrishna, Seetharamu SUBRAMANYAM , Madhusoodana D . CHENGALA , Sharon OLIVERA a Krishna VENKATESH . *Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: A review*. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2015, 103, 171-196 . ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2014.12.059.
- [8] XU , Sheng, Hong Yan ZENG , Chao Rong CHENG , Heng Zhi DUAN , Jing HAN , Peng Xuan DING a Gao Fei 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.
- [9] SMOLÁKOVÁ , Lucie , Karel FROLICH , Ivana TROPPOVÁ , Petr KUTÁLEK , Eva KROFT a Libor 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.
- [10] WINTER, Ferry, Xinyu XIA, Bart P C. HEREJGERS, Johannes H. BITTER, A. JOS VAN DILLEN, Martin MULLER a Krjn 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/jp057087i.
- [11] CONTEROSITO, Eleonora, Valentina GIANOTTI, Luca PALIN, Enrico BOCCALERI, Davide VITERBO a Marco MILANESIO. *Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques*. *Inorganica Chimica Acta*. 2018, 470, 36-50. ISSN 0020-1693. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.007>
- [12] LEPIČOVÁ , Martina. *Fotokatalytická aktivita hydrotermálního oxidu titaničitého*. 2012, 54.
- [13] CARTER , C. Barry a M . Grant NORTON . *Sols, Gels, and Organic Chemistry* [online]. B.m. : Springer, New York, NY, 2007. ISBN 978-0-387-46271-4 . Dostupné z: doi:<http://doi.org/10.1007/978-0-387-46271-4>.
- [14] 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*. *Applied Organometallic Chemistry* [online]. 2009, 23(9), 335-346 . ISSN 10990739. Dostupné z: doi:10.1002/aoc.1517.

- [15] MIYATA, Shigeo. *Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. Clays and Clay minerals*, 1980, 28: 50-56.
- [16] 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.
- [17] LOPEZ, T., P. BOSCH, E. RAMOS, R. GOMEZ, O. NOVARO, D. ACOSTA a F. FIGUERAS. Synthesis and Characterization of Sol–Gel Hydrotalcites. Structure and Texture. *Langmuir*. American Chemical Society, 1996, 12(1), 189-192. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la940703s
- [18] HAYASHI, Hikoshiro, Kazuyori URABE a Koichi NIIHARA. *Preparation of Stoichiometric Crystalline Li(Nb,Ti)O_{sub}3/sub 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.
- [19] Chubar, N., Gerda, V., Megantari, O., Mičušík, M., Omastova, M., Heister, K., ... Fraissard, J. (2013). *Applications versus properties of Mg–Al layered double hydroxides provided by their syntheses methods: Alkoxide and alkoxide-free sol–gel syntheses and hydrothermal precipitation. Chemical Engineering Journal*, 234, 284–299. doi:10.1016/j.cej.2013.08.097.
- [20] GUIDOTTI, Matteo, Massimo RANGHIERI, Fabio CARNIATO a Chiara BISIO. Structured Inorganic Oxide-Based Materials for the Absorption and Destruction of CBRN Agents. *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*. 2013, 43-53. ISBN 978-94-007-7002-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-007-7003-4-3
- [21] *Journal of Power Sources: the International Journal on the Science and Technology of Battery, Fuel Cell and other Electrochemical Systems*. Amsterdam: Elsevier B.V.,. ISSN 0378-7753.
- [22] VAQUEIRO, P. a M. LÓPEZ-QUINTELA. Influence of Complexing Agents and pH on Yttrium–Iron Garnet Synthesized by the Sol–Gel Method. *Chemistry of Materials*. American Chemical Society, 1997, 9(12), 2836-2841. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm970165f
- [23] ZHANG, Jun-ji, Jin-wei NING, Xue-jian LIU, Yu-bai PAN a Li-ping HUANG. Synthesis of ultrafine YAG:Tb phosphor by nitrate–citrate sol–gel combustion process: Tb phosphor by nitrate–citrate sol–gel combustion process. *Materials Research Bulletin*. 2003, 38(7), 1249-1256. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00119-3
- [24] RAO, M., B. REDDY, M. JAYALAKSHMI, V. JAYA a B. SRIDHAR. Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *Materials Research Bulletin*. 2005, 40(2), 347-359. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.10.007
- [25] F. Kovanda (a), D. Koloušek (a), R. Kalousková-(b), and Z. Vymazal (b) (a - Department of Solid State Chemistry, b - Department of Polymers, Institute of Chemical Technology, Prague): *Starting Production of Synthetic Hydrotalcite in the Czech Republic*.
- [26] B. Jakubíková and F. Kovanda (Department of Solid State Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic): *Utilization of Layered Double Hydroxides in Medical Applications*.
- [27] BAJAJ, N.S. a R.A. JOSHI. *Chapter 3 - Energy materials: synthesis and characterization techniques: synthesis and characterization techniques*. In: . Elsevier, 2021, s. 61-82. ISBN 978-0-12-823710-6. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823710-6.00019-4
- [28] RANE, Ajay, Krishnan KANNY, V.K. ABITHA a Sabu THOMAS. Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. In: *Micro and Nano Technologies*. Woodhead Publishing, 2018, s. 121-139. ISBN 978-0-08-101975-7. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1

- [29] SRIVASTAVA, Anchal a Anu KATIYAR. 10 - Zinc oxide nanostructures. In: *Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials*. Elsevier, 2022, s. 235-262. ISBN 978-0-323-89956-7. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89956-7.00012-7>
- [30] COSTANTINO, Umberto, Fabio MARMOTTINI, Morena NOCCHETTI a Riccardo VIVANI. New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 1998, **1998**(10), 1439-1446. ISSN 1434-1948. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(199810\)1998:101439::AID-EJIC14393.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(199810)1998:101439::AID-EJIC14393.0.CO;2-1)
- [31] *Verkon*. (n.d.). *Laboratorní chemikálie, laboratorní sklo, laboratorní přístroje - VERKON*. <https://www.verkon.cz/laboratorni-chemikalie-lachner/mocovina/> [online]. In: . [cit. 2024-02-27].
- [32] INAYAT, Alexandra, Michael KLUMPP a Wilhelm SCHWIEGER. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. *Applied Clay Science*. 2011, **51**(4), 452-459. ISSN 0169-1317. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.01.008>
- [33] ZADAVICIUTE, S., K. BALTAKYS a A. BANKAUSKAITE. The effect of microwave and hydrothermal treatments on the properties of hydrotalcite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017, **127**(1), 189-196. ISSN 1588-2926. Dostupné z: doi:[10.1007/s10973-016-5593-5](https://doi.org/10.1007/s10973-016-5593-5)
- [34] GENTY, Eric, Julien BRUNET, Christophe POUPIN, Sandra CASALE, Sylvie CAPELLE, Pascale MASSIANI, Stéphane SIFFERT a Renaud COUSIN. Co-Al Mixed Oxides Prepared via LDH Route Using Microwaves or Ultrasound: Application for Catalytic Toluene Total Oxidation: Application for Catalytic Toluene Total Oxidation. *Catalysts* [online]. 2015, **5**(2), 851-867 [cit. 2024-04-11]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:[10.3390/catal5020851](https://doi.org/10.3390/catal5020851)
- [35] I. A. Kudrenko, T. E. Limarb, V. N. Troshcheva and Y. G. Dorochov, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Mater.*, 7 (1971)2029.
- [36] K. R. Thampi, M. Subba Rao, W. Schwarz, M. Gratzel and J. Kiwi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84 (1988) 1703.
- [37] IYI, Nobuo, Hirohisa YAMADA a Takayoshi SASAKI. Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid–alcohol mixed solutions. *Applied Clay Science*. 2011, **54**(2), 132-137. ISSN 0169-1317. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.07.017>
- [38] COSTANTINO, Umberto, Valeria AMBROGI, Morena NOCCHETTI a Luana PERIOLI. Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008, **107**(1), 149-160. ISSN 1387-1811. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.005>
- [39] KOSTURA, B., F. KOVANDA, M. VALÁŠKOVÁ a J. LEŠKO. Rehydration of calcined Mg-Al hydrotalcite in acidified chloride-containing aqueous solution. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 2007, **72**(9), 1284-1294. Dostupné z: doi:[10.1135/cccc20071284](https://doi.org/10.1135/cccc20071284)
- [40] ROCHA, J., M. DEL ARCO, V. RIVES a M.A. ULIBARRI. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: A powder XRD and 27Al MAS NMR study: A powder XRD and 27Al MAS NMR study. *Journal of Materials Chemistry*. 1999, **9**(10), 2499-2503. Dostupné z: doi:[10.1039/a903231b](https://doi.org/10.1039/a903231b)
- [41] ELHALIL, Alaêddine, S. QOURZAL, Fatima MAHJoubi et al. Defluoridation of groundwater by calcined Mg/Al layered double hydroxide. *Emerging Contaminants*. 2016, **2**. Dostupné z: doi:[10.1016/j.emcon.2016.03.002](https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.03.002)
- [42] MILANESIO, Marco, Eleonora CONTEROSITO, Davide VITERBO, Luana PERIOLI a Gianluca CROCE. New Efficient Intercalation of Bioactive Molecules into Layered Double Hydroxide

- Materials by Solid-State Exchange: An in Situ XRPD Study: An in Situ XRPD Study. *Crystal Growth & Design*. American Chemical Society, 2010, **10**(11), 4710-4712. ISSN 1528-7483. Dostupné z: doi:10.1021/cg1011023
- [43] BRAGA, D., S.L. GIAFFREDA, F. GREPIONI, A. PETTERSEN, L. MAINI, M. CURZI a M. POLITO. Mechanochemical preparation of molecular and supramolecular organometallic materials and coordination networks. *Dalton Transactions*. 2006, **6**(10), 1249-1263. Dostupné z: doi:10.1039/b516165g
- [44] Fan, G.L., et al., *Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives*. *Chemical Society Reviews*, 2014. **43**(20): p. 7040-7066.
- [45] PINTHONG, Piriya, Piyasan PRASERTHDAM a Bunjerd JONGSOMJIT. Effect of Calcination Temperature on Mg-Al Layered Double Hydroxides (LDH) as Promising Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde. *Journal of Oleo Science*. 2019, **68**(1), 95-102. Dostupné z: doi:10.5650/jos.ess18177
- [46] Obalová, L. *Vliv fyzikálně - chemických vlastností materiálu na bázi hydrotalcitu na jeho katalytické vlastnosti. Habilitační práce, Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2005.*
- [47] WANG, Peixue, Qinghe LI, Shimin LIU a Youquan DENG. Converting urea into high value-added 2-oxazolidinones under solvent-free conditions. *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry, 2016, **6**(97), 94382-94386. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA21809A
- [48] GAWANDE, Dr., Rajesh PANDEY a Radha JAYARAM. Role of mixed metal oxides in catalysis science - Versatile applications in organic synthesis. *Catalysis Science Technology*. 2012, **2**, 1113-1125. Dostupné z: doi:10.1039/C2CY00490A
- [49] Yang, G., J.Q. Jiang, and Y.W. Zhang, *Synthesis of cyclohexanoneformaldehyde resin catalyzed by rehydrated Mg-Al hydrotalcite*. *Progress in Organic Coatings*, 2015. **78**: p. 55-58.
- [50] LUMEN. *Metal Cations that Act as Lewis Acids [online]*. 2021. Dostupné z: <https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/metal-cations-that-act-as-lewis-acids/>.
- [51] KWON, Dahye, Ji KANG, Suna AN, Inchan YANG a Ji JUNG. Tuning the base properties of Mg-Al hydrotalcite catalysts using their memory effect. *Journal of Energy Chemistry*. 2020, **46**, 229-236. ISSN 2095-4956. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.11.013
- [52] Bezerra BGP, Bieseki L, Mello MIS, Silva DRD, Rodella CB, Pergher S. *Memory Effect on a LDH/zeolite A Composite: An XRD In Situ Study*. *Materials (Basel)*. 2021 Apr 21;14(9):2102. doi: 10.3390/ma14092102. PMID: 33919393; PMCID: PMC8122364.
- [53] KOWALIK, Paweł, Marcin KONKOL, Małgorzata KONDRACKA, Wiesław PRÓCHNIAK, Robert BICKI a Paweł WIERCIOCH. Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor—In situ XRD studies. *Applied Catalysis A: General*. 2013, **464-465**, 339-347. ISSN 0926-860X. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.048
- [54] YE, Haoyang, Shiyu LIU, Deyou YU et al. Regeneration mechanism, modification strategy, and environment application of layered double hydroxides: Insights based on memory effect: Insights based on memory effect. *Coordination Chemistry Reviews*. 2022, **450**, 214253. ISSN 0010-8545. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214253
- [55] SHENOY, Raghavendra, Annamalai RAMA, Induja GOVINDAN a Anup NAHA. The purview of doped nanoparticles: Insights into their biomedical applications: Insights into their biomedical applications. *OpenNano*. 2022, **8**, 100070. ISSN 2352-9520. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.onano.2022.100070
- [56] GE, Zhongwei, Chenglei WANG, Tao CHEN, Zhiyan CHEN, Tong WANG, Liang GUO, Genggeng QI a Jianqiang LIU. Preparation of Cu-doped ZnO nanoparticles via layered double hydroxide and

- application for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2021, **150**, 109833. ISSN 0022-3697. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109833>
- [57] SIRIWONG, C., N. WETCHAKUN, B. INCEESUNGVORN, D. CHANNEI, T. SAMERJAI a S. PHANICHPHANT. Doped-metal oxide nanoparticles for use as photocatalysts. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2012, **58**(2), 145-163. ISSN 0960-8974. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2012.02.004>
- [58] LOPEZ, T, M.E MANRÍQUEZ, R GOMEZ, A CAMPERO a M.E LLANOS. Sol-gel copper-magnesia-silica mixed oxides. *Materials Letters*. 2000, **46**(1), 21-29. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00136-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00136-1)
- [59] LIZA, Yulia Mona, et al. *Sol Gel: Principle And Technique (A Review)*. 2018.
- [60] PEREGO, Carlo a Pierluigi VILLA. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today* [online]. 1997, **34**(3-4), 281-305 [cit. 2024-03-23]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:[10.1016/S0920-5861\(96\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00055-7)
- [61] L. Čapek: *Heterogenní katalýza. Univerzita Pardubice, 2015, s. 179-185.*
- [62] ZENG, Yongping, Tianchi ZHANG, Yueyang XU, Ting YE, Rongrong WANG, Zhenwei YANG, Zhehua JIA a Shengui JU. Cu/Mg/Al hydrotalcite-like hydroxide catalysts for o-phenylphenol synthesis. *Applied Clay Science*. 2016, **126**, 207-214. ISSN 0169-1317. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.017>
- [63] BRATERMAN, Paul S.; XU, Zhi Ping; YARBERRY, Faith. *Layered double hydroxides (LDHs). Handbook of layered materials, 2004, 8: 373-474.*
- [64] Arora A. K, Jaswal V. S, Singh K, Singh R. *Applications of Metal/Mixed Metal Oxides as Photocatalyst: A Review. Orient J Chem 2016;32(4).*
- [65] JOHNSTON, Amy-Louise, Edward LESTER, Orla WILLIAMS a Rachel GOMES. Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021, **9**(4), 105197. ISSN 2213-3437. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105197>
- [66] P. Čičmanec, P., M. Hájek, H. Drobná et al: *Fyzikální chemie pro bakalářské studium. Univerzita Pardubice, 2016.*
- [67] RAJA, Pandian, Kabilashen MUNUSAMY, Veeradasan PERUMAL a Mohamad IBRAHIM. 5 - Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation. In: *Micro and Nano Technologies*. Elsevier, 2022, s. 57-83. ISBN 978-0-12-823962-9. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823962-9.00037-4>
- [68] TANASOI, Serghei, Nathalie TANCHOUX, Adriana URDă, Didier TICHIT, Ioan SăNDULESCU, François FAJULA a Ioan-Cezar MARCU. New Cu-based mixed oxides obtained from LDH precursors, catalysts for methane total oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 2009, **363**(1), 135-142. ISSN 0926-860X. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.007>
- [69] Chapter 11 Temperature programmed reduction and sulphiding. In: *Catalysis*. 79. Elsevier, 1993, , s. 401-417. ISSN 0167-2991. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63815-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63815-X)
- [70] KANERVO, J.M. a A.O.I. KRAUSE. H₂-TPR kinetics; Case study on the reduction of a CrO_x/Al₂O₃ catalyst. In: *Reaction Kinetics and the Development and Operation of Catalytic Processes*. 133. Elsevier, 2001, , s. 593-598. ISSN 0167-2991. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)82017-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)82017-6)
- [71] ROSSET, Morgana a Oscar PEREZ-LOPEZ. Catalytic properties of Cu-Mg-Al hydrotalcites, their oxides and reduced phases for ethanol dehydrogenation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2018, **123**(2), 689-705. ISSN 1878-5204. Dostupné z: doi:[10.1007/s11144-017-1297-5](https://doi.org/10.1007/s11144-017-1297-5)

- [72] Niemantsverdriet, J. W. (2007). *Spectroscopy in catalysis : an introduction. (3rd, compl. rev. and enl. ed. ed.)* Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/9783527611348>.
- [73] ISHII, Takafumi a Takashi KYOTANI. *Chapter 14 - Temperature Programmed Desorption*. In: . Butterworth-Heinemann, 2016, s. 287-305. ISBN 978-0-12-805256-3. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00014-3>
- [74] LI, Zhaoyi, Jie ZHANG, Chengtun QU, Ying TANG a Michal SLANÝ. Synthesis of Mg-Al Hydrotalcite Clay with High Adsorption Capacity. *Materials* [online]. 2021, **14**(23) [cit. 2024-04-18]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:[10.3390/ma14237231](https://doi.org/10.3390/ma14237231)
- [75] KRISTO, Michael J. *Chapter 21 - Nuclear Forensics*. In: . Amsterdam: Academic Press, 2012, s. 1281-1304. ISBN 978-0-12-384873-4. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384873-4.00021-9>
- [76] MOODY, Von a Howard NEEDLES. 2 - Fiber Identification and Characterization. In: *Plastics Design Library*. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2004, s. 23-34. ISBN 978-1-884207-99-0. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-188420799-0.50003-8>
- [77] BASaG, Sylwia, Zofia PIWOWARSKA, Andrzej KOWALCZYK, Agnieszka WęGRZYN, Rafał BARAN, Barbara GIL, Marek MICHALIK a Lucjan CHMIELARZ. Cu-Mg-Al hydrotalcite-like materials as precursors of effective catalysts for selective oxidation of ammonia to dinitrogen — The influence of Mg/Al ratio and calcination temperature. *Applied Clay Science*. 2016, **129**, 122-130. ISSN 0169-1317. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.019>
- [78] R. López, R. Gómez: *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂ : a comparative study*. *Journal Sol-gel Sci. Technol*, 2012, (61), s. 1-7.
- [79] KHAN, Sharib, Babita SHARMA, Pooja CHAWLA a Rohit BHATIA. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis: a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Analytical Methods*. 2022, **15**(3), 666-688. ISSN 1936-976X. Dostupné z: doi:[10.1007/s12161-021-02148-4](https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4)
- [80] Malina, Jan. *Cu(Co)-Mg-Al oxidy na bázi hydrotalcitů pro konverzi etanolu na butanol*. Pardubice, 2021. diplomová práce (Ing.). Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická.
- [81] ESCOBEDO MORALES, Alejandro, Enrique SÁNCHEZ MORA a Umapada PAL. Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures. *67.Bf.* 2007, **53**.
- [82] JIANG, Zheng, Zhengping HAO, Junjie YU, Hongxia HOU, Chun HU a Jixin SU. Catalytic combustion of methane on novel catalysts derived from Cu-Mg/Al-hydrotalcites. *Catalysis Letters*. 2005, **99**(3), 157-163. ISSN 1572-879X. Dostupné z: doi:[10.1007/s10562-005-2108-6](https://doi.org/10.1007/s10562-005-2108-6)
- [83] LI, Ruguang, Jiaoqun ZHU, Weibing ZHOU, Xiaomin CHENG a Yuanyuan LI. Thermal compatibility of Sodium Nitrate/Expanded Perlite composite phase change materials. *Applied Thermal Engineering*. 2016, **103**, 452-458. ISSN 1359-4311. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.03.108>
- [84] LANJE, Amrut, Satish SHARMA, Ramchandra PODE a F. NINGTHOUJAM. Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles. *Advances in Applied Science Research*. 2010, **2**.
- [85] HÁJEK, Martin, Jaroslav KOCÍK, Karel FROLICH a Aleš VÁVRA. Mg-Fe mixed oxides and their rehydrated mixed oxides as catalysts for transesterification. *Journal of Cleaner Production*. 2017, **161**, 1423-1431. ISSN 0959-6526. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.199>
- [86] LIU, Shi-Wei, Ping-Ping LI, Chuan-Ming DU a Ning-Ning LV. Effect of Fe₂O₃ Content and Acid on the Leaching Behavior of Phosphorus from Dephosphorization Slag. *Minerals* [online]. 2021, **11**(9) [cit. 2024-04-19]. ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:[10.3390/min11090972](https://doi.org/10.3390/min11090972)

- [87] GUO, Qiang a Tao WANG. Study on preparation and thermal properties of sodium nitrate/silica composite as shape-stabilized phase change material. *Thermochimica Acta*. 2015, **613**, 66-70. ISSN 0040-6031. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.05.023>
- [88] JURY, Federico a Frederic THIBAUT-STARZYK. Mechanism of Low Pressure Plasma-Assisted CO₂ Hydrogenation Over Ni-USY by Microsecond Time-resolved FTIR Spectroscopy. *Topics in Catalysis*. 2017, **60**. Dostupné z: doi:[10.1007/s11244-017-0849-2](https://doi.org/10.1007/s11244-017-0849-2)
- [89] FIERRO, Giuseppe, Giuliano MORETTI, Giovanni FERRARIS a Giovanni ANDREOZZI. A Mössbauer and structural investigation of Fe-ZSM-5 catalysts: Influence of Fe oxide nanoparticles size on the catalytic behaviour for the NO-SCR by C₃H₈: Influence of Fe oxide nanoparticles size on the catalytic behaviour for the NO-SCR by C₃H₈. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011, **102**(1), 215-223. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.001>
- [90] ZHANG, Huicong, Tao WANG, Jun LIU, Yongsheng ZHANG, Jiawei WANG, Baomin SUN a Wei-Ping PAN. Promotional effect of sulfur trioxide (SO₃) on elemental mercury removal over Cu/ZSM-5 catalyst. *Applied Surface Science*. 2020, **511**, 145604. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145604>
- [91] AZRI, Norsahida, Ramli IRMAWATI, Usman NDA-UMAR, Mohd SAIMAN a Yun TAUFIQ-YAP. Effect of different supports for copper as catalysts on glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. *Journal of King Saud University - Science*. 2021, **33**(4), 101417. ISSN 1018-3647. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101417>
- [92] JIA, Mei-lin, Yan-ping ZHANG, Yong-sheng BAO, Jiang WANG a Ai-jv XU. Recyclable CuMgAl hydrotalcite for oxidative esterification of aldehydes with alkylbenzenes. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2018, **11**, 230-236. Dostupné z: doi:[10.1080/17518253.2018.1470681](https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1470681)
- [93] JEONG, Dae-Woon, Hyun-Suk NA, Jae-Oh SHIM, Won-Jun JANG a Hyun-Seog ROH. A crucial role of CeO₂-ZrO₂ support for the low temperature water gas shift reaction over Cu-CeO₂-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Science & Technology*. 2015, **5**, 3706-3713. Dostupné z: doi:[10.1039/C5CY00499C](https://doi.org/10.1039/C5CY00499C)
- [94] TENGGU, Shafazila, Fairous SALLEH, Alinda SAMSURI, Rizafizah OTHAMAN a Ambar YARMO. Influence of Noble Metal (Ru, Os and Ag) on the Reduction Behaviour of Iron Oxide Using Carbon Monoxide: TPR and Kinetic Studies: TPR and Kinetic Studies. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 2015, **6**, 405-409. Dostupné z: doi:[10.7763/IJCEA.2015.V6.519](https://doi.org/10.7763/IJCEA.2015.V6.519)
- [95] SMOLÁKOVÁ, Lucie, Karel FROLICH, Ivana TROPPOVÁ, Petr KUTÁLEK, Eva KROFT a Libor ČAPEK. Determination of basic sites in Mg-Al mixed oxides by combination of TPD-CO₂ and CO₂ adsorption calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017, **127**(3), 1921-1929. ISSN 1588-2926. Dostupné z: doi:[10.1007/s10973-016-5851-6](https://doi.org/10.1007/s10973-016-5851-6)
- [96] DASIREDDY, Venkata, Neja ŠTEFANČIČ, Matej HUŠ a Blaž LIKOZAR. Effect of alkaline earth metal oxide (MO) Cu/MO/Al₂O₃ catalysts on methanol synthesis activity and selectivity via CO₂ reduction. *Fuel*. 2018, **233**, 103-112. ISSN 0016-2361. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.046>
- [97] KALAMARAS, Christos, David PALOMAS, Rene BOS, Andrew HORTON, Mark CRIMMIN a Klaus HELLGARDT. Selective Oxidation of Methane to Methanol Over Cu- and Fe-Exchanged Zeolites: The Effect of Si/Al Molar Ratio: The Effect of Si/Al Molar Ratio. *Catalysis Letters*. 2016, **146**. Dostupné z: doi:[10.1007/s10562-015-1664-7](https://doi.org/10.1007/s10562-015-1664-7)
- [98] SMOLÁKOVÁ, Lucie, Karel FROLICH, Jaroslav KOCÍK, Oleg KIKHTYANIN a Libor ČAPEK. Surface Properties of Hydrotalcite-Based Zn(Mg)Al Oxides and Their Catalytic Activity in Aldol Condensation of Furfural with Acetone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017, **56**. Dostupné z: doi:[10.1021/acs.iecr.6b04927](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04927)

- [99] KIKHTYANIN, Oleg, Libor ČAPEK, Lucie SMOLÁKOVÁ, Zdeněk TIŠLER, David KADLEC, Miloslav LHOTKA, Petra DIBLÍKOVÁ a David KUBIČKA. On the influence of Mg-Al mixed oxide composition on their properties and performance in aldol condensation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017, **56**. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.7b03367