

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Využití hydrotalcitů a směsných oxidů pro různé aplikace

Bakalářská práce

2025

Josef Jasanský

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Josef Jasanský**
Osobní číslo: **C22048**
Studijní program: **B0531A130016 Anorganické a bioanorganické materiály**
Téma práce: **Využití hydrotalcitů a směsných oxidů pro různé aplikace**
Téma práce anglicky: **Use of hydrotalцитes and mixed oxides for various applications**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Popište přípravu a vlastnosti hydrotalcitů a směsných oxidů.
2. Zaměřte se na jejich použití v různých aplikacích, např. absorbenty, katalyzátory, nosiče léků,?
3. Detailně popište jejich využití jako katalyzátorů pro různé reakce.
4. Syntetizujte hydrotalcity a směsné oxidy vybraných kovů, které charakterizujte.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2025**

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

L.S.

prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem: Využití hydrotalcitů a směsných oxidů pro různé aplikace, jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 26. 6. 2025

Josef Jasanský v. r.

Poděkování:

Velice rád bych tímto poděkoval doc. Ing. Martinu Hájkovi PhD za vedení a pomoc při psaní této práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Janu Malinovi a Ing. Davidu Kociánovi za pomoc se syntézou, experimentální částí a vyhodnocením výsledků.

Anotace:

Bakalářská práce se zabývá syntézou a použitím hydrotalcitů (HT) a směsných oxidů (MO) včetně jejich charakterizace. V teoretické části je popsána struktura a využití HT i MO jako katalyzátorů, popřípadě jeho použití v iontoměničích. Jsou popsány možnosti syntézy HT a MO. Dále pak popis vybraných charakterizačních metod, např.: XRD, SEM, EDX, TPD. V rámci experimentální práce byly syntetizovány HT a MO kovů Li-Al a Mg-Al pomocí dvou metod (koprecipitační a pomocí emulze) a charakterizovány pomocí metod SEM, TPD a BET. Data z charakterizačních metod byla vyhodnocena a byla zjištěna struktura povrchu vzorků. Vzorky obsahující Mg a Al byli bazičtější, měli i větší povrch a vykazovali zhrudkovatění. Vzorky obsahující Li a Al měli vrstevnatou strukturu, v rovinách s tvarem šestiúhelníku.

Klíčová slova:

Hydrotalcit, směsný oxid, struktura, syntéza, charakterizace

Title:

Use of hydrotalcites and mixed oxides for various applications

Anotation

This bachelor thesis deals with the synthesis and use of hydrotalcites (HT) and mixed oxides (MO), including their characterization. The theoretical part describes the structure of HT and MO, their use as catalysts or ion exchangers, and different methods of synthesis. It also explains selected methods of characterization, such as XRD, SEM, EDX, and TPD. In the experimental part, HT and MO with Li-Al and Mg-Al metals were prepared using two methods (coprecipitation and the emulsion method). The samples were studied using SEM, TPD, and BET methods. The results showed the surface structure of the samples. Samples containing Mg and Al were more basic, had a larger surface area, and showed clumping. Samples containing Li and Al had a layered structure with hexagonal-shaped planes.

Key words:

Hydrotalcite, mixed oxide, structure, synthesis, characterization

OBSAH

1	Úvod.....	10
2	Teoretická část	11
2.1	Hydrotalcity	11
2.1.1	Struktura	11
2.1.2	Využití.....	12
2.1.3	Syntéza	12
2.2	Katalýza	13
2.2.1	Homogenní katalýza.....	14
2.2.2	Heterogenní katalýza	14
2.3	Metody charakterizace	15
2.3.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	15
2.3.2	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	17
2.3.3	Energiově disperzní spektroskopie (EDX/EDS).....	18
2.3.4	Teplotně programovaná desorpce (TPD)	19
2.3.5	Izotermy a BET	19
3	Experimentální část	25
3.1	Syntéza hydrotalcitů a směsných oxidů	25
3.2	Metody charakterizace	27
4	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE	30
4.1	Strukturální elektronová mikroskopie	30
4.2	Teplotně programovaná desorpce	30
4.3	Adsorpční izotermy	32
5	Závěr	34
6	Použitá literatura	35

Seznam zkratek

BET – Brunauer–Emmett–Teller

EDX – energiově disperzní spektroskopie

HT – hydrotalcit

MO – směsný oxid

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

TPD – teplotně programovaná desorpce

XRD – rentgenová difrakční analýza

1 ÚVOD

První objevený materiál s vrstevnatou strukturou byl směsný hydroxid $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, který je brán jako archetyp celé této velké skupiny minerálů známé pod názvem hydrotalcity. V dnešní době je známo značné množství různých druhů těchto minerálů [1][2][3]

Hydrotalcity (LDH/HT) jsou vrstevnaté podvojně hydroxidy, jejichž obecný vzorec lze zapsat ve tvaru $[\text{Mn}^{2+}\text{Mm}^{3+}(\text{OH})_{2(n+m)}]^{+m} [\text{A}_x^-]_{m/x} \cdot y \text{H}_2\text{O}$. Jako kationty dvojmocné vystupují zejména hořčík, železo, měď, vápník, nikl, mangan a zinek. Trojmocné kationty jsou zaváděny především ve formě hliníku, pak manganu, železa a niklu. Kationty jsou orientovány do kladně nabitých vrstev a jejich kladný náboj je kompenzován anionty, které jsou interkalovány mezi tyto vrstvy. Nejčastějšími anionty jsou uhličitany, nicméně nejsou jedinými. Další běžné anionty jsou sírany, chloridy, hydroxidy a sulfidy. Do struktury lze interkalovat i vodu. Šířka těchto vrstev poté závisí na složení nejen samotné vrstvy, ale i typu a množství aniontů a vody v mezivrstvách [1][2][3]

Hydrotalcity lze poměrně snadno syntetizovat, čehož se hojně využívá v průmyslu. Jsou totiž často prekurzory při syntéze směsných oxidů. Tyto oxidy pak nachází využití jako katalyzátory různých reakcí, např.: přeměna ethanolu na další produkty, oxidace, transesterifikace [1][2][3].

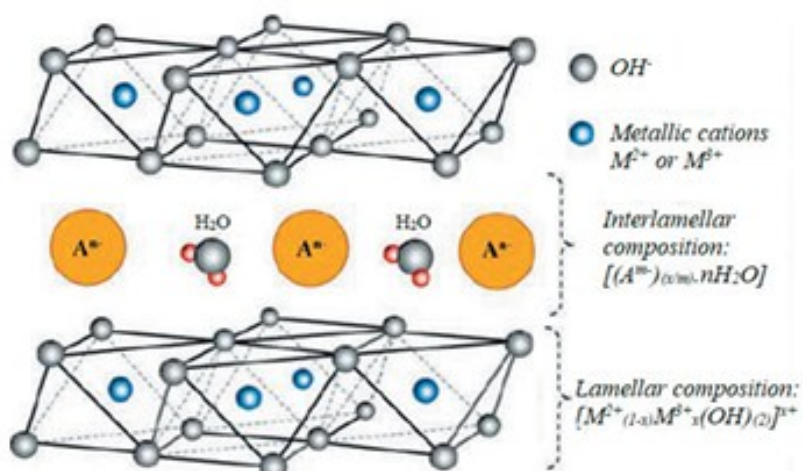
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 HYDROTALCITY

2.1.1 Struktura

Hydrotalcit je bílý prášek, který byl poprvé objeven ve Švédsku roku 1842 jako hydroxyuhličitan hořečnato-hlinitý, který se v přírodě vyskytuje jako vrstevnatý materiál [4]

Hydrotalcity patří do skupiny vrstevnatých podvojných hydroxidů se vzorcem $[M^{2+}M^{3+}(OH)_{2(n+m)}]^{+m} + [A_x^-]_{m/x} \cdot y H_2O$, kde M^{2+} a M^{3+} jsou dvouvalentní a trojvalentní kationty kovů a A je x-valentní aniont. Struktura je založena na výměně kladně nabitých (M^{2+} a M^{3+})(OH)₆ oktahedrálních vrstev podobně jako brucitu ($Mg(OH)_2$) a záporně nabitých mezivrstev obsahujících příslušné anionty a vodu (Obrázek 1). Jako anionty mohou vystupovat uhličitany, sírany, dusičnany, atd. Množství kovových kationtů, které mohou být začleněny do kladné vrstvy je poměrně velké. Bivalentní kationty by měly být podobně velké jako hořečnatý kationt a trivalentní jako hlinitý kationt. Nejčastěji používanými kovovými kationty jsou Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} a Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} . Kladně nabité vrstvy mají podobnou strukturu jako má brucit, kde kationty kovů náhodně obsazují oktahedrální mezery v blízkosti OH⁻ skupin. Anionty a voda jsou v mezivrstvách, kde se mohou volně pohybovat díky přerušování a vytváření nových vazeb. Slabé vazby mezi kationtovou vrstvou a interkalovanými anionty přispívají vlastnostem HT, jako například iontoměnič. Díky svým vlastnostem a struktuře jsou hydrotalcity součástí aniontových jíílů [5].



Obrázek 1 Obecná struktura hydrotalcitů [5]

2.1.2 Využití

Až do roku 1970 byly výzkumy katalýzy a hydrotalcitů vedeny separátně. Ale roku 1970 byl využit první hydrotalcit jako katalyzátor hydrogenační reakce. Termální kalcinací, což je vlastně tepelný rozklad, hydrotalcitů vznikají nestechiometrické směsné oxidy, často označovány jako LDHc nebo MO. Tyto směsné oxidy jsou vysoce aktivní katalyzátory pro mnoho důležitých transformačních reakcí, jako například syntéza methanolu a dalších alkoholů, selektivní oxidaci alkoholů na aldehydy, nebo třeba transesterifikaci. V posledních desetiletích jsou studovány modifikace těchto katalyzátorů pro syntézu cenných chemikálií a zkoumání jejich acidobazických a redoxních vlastností [4].

Iontoměniče

Iontoměniče jsou zařízení, které vymění ionty z roztoku za jiné. Ion, který chceme vyměnit se adsorbuje na povrch, poté difunduje a vymění se s jiným iontem, který ho nahradí. Tento iont difunduje k povrchu a resorbuje [6].

2.1.3 Syntéza

HT se dají připravit velkým množstvím metod. Jejich volba záleží jak na složení HT, jeho požadovaných vlastnostech, či na jeho aplikaci.

Koprecipitace

Koprecipitace je nejjednodušší metoda, která spočívá ve vysrážení hydrotalcitu v alkalickém pH, kdy jsou kontinuálně přiváděny do reakční směsi roztoky kovových kationtů a srážedla. Srážedlem se nejčastěji volí hydroxid sodný nebo draselný v kombinaci s uhličitanem rovněž draselným nebo sodným. Přídavek roztoku kovových kationtů a srážedla probíhá za intenzivního míchání pro udržení konstantní hodnoty pH. Pokud by byla hodnota pH příliš nízká, nemusely by se plně vysrážet. K přípravě většiny HT je vhodné pH mezi hodnotami 8-10 [7].

Močovinový způsob

Jedná se o modifikaci prosté koprecipitace, kdy je směs hydroxidu a uhličitanu nahrazena močovinou, jakožto srážedlo. Při zahřátí roztoku nad teplotu 90 °C se močovina postupně rozkládá a udržuje zásadité pH, což značně usnadňuje syntézu HT, neboť močovinu lze přidat v jedné dávce při dosažení 90 °C do reakční směsi. Molární poměr močoviny vůči trojmocnému

kovu by měl být alespoň 3, aby došlo k úplnému vysrážení HT. Výhodou je, že neobsahuje kationty, které poté není nutné vymývat [8].

Iontová výměna

Tato metoda spočívá ve výměně mezivrstevních aniontů, z již připravených HT, za jiné. Při této metodě je nutno vzít v úvahu kompatibilitu aniontu, která klesá v pořadí: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. Z této řady vyplývá, že uhličitany je poměrně náročné vyměnit za jiné. CO_3^{2-} je zároveň nejčastějším iontem, díky jeho přítomnosti ve vodě a vzduchu [8].

Sol-gel metoda

Při některých aplikacích je vhodné využít HT ve formě tenkých vrstev. Během této metody jsou prekurzory kationtů hydrolyzovány ve vodě nebo organickém rozpouštědle za vzniku polymerního nebo částicového solu [8].

Rehydratace

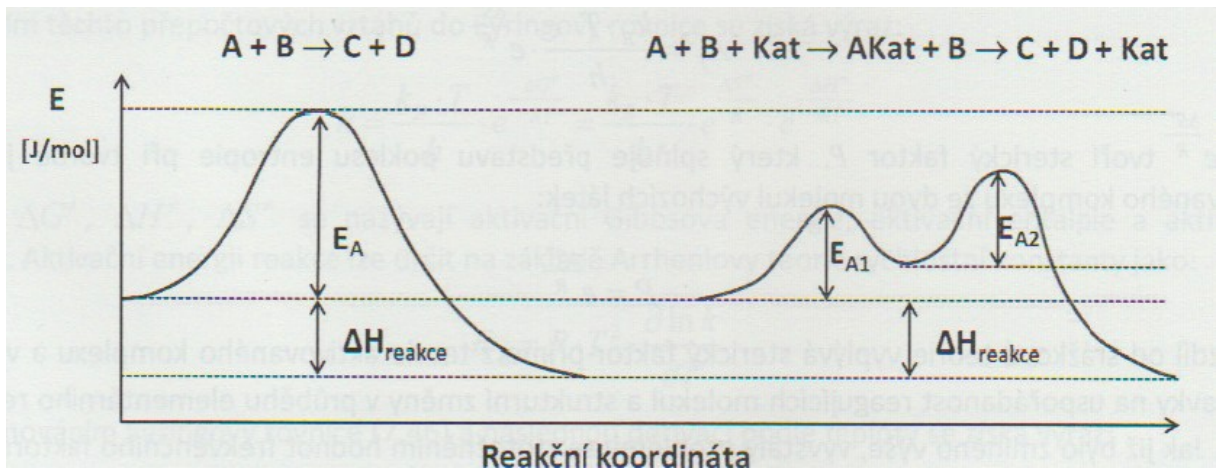
Tato metoda je založena na paměťovém efektu směsných oxidů (MO), vzniklých kalcinací HT. Při rehydrataci těchto MO ve správných roztocích vznikne struktura velmi podobná původnímu HT.

Paměťový efekt je jednou z výjimečných vlastností hydrotalcitů, který se projevuje při kalcinaci, odstraňování hydroxidových skupin a interkalovaných aniontů a vody. Kalcinovaný hydrotalcit je schopný získat zpět svojí vrstevnatou strukturu, když je vystaven vodnému roztoku příslušných aniontů. Aby k tomuto došlo, je nutno splnit dvě podmínky. Příslušné kationty musí být termálně labilní, aby je bylo možné ze struktury hydrotalcitu dostat a druhou podmínkou je kontrola kalcinační teploty. Kalcinační teplota nesmí být moc vysoká, jinak směsný oxid dostane spinelovou strukturu, která je odolná vůči rehydrataci [5].

2.2 KATALÝZA

Obecný princip katalýzy spočívá ve snížení aktivační energie reakce, kdy je do reakce zařazena další látka (katalyzátor) sloužící k tomuto účelu. K reakci tak dochází na tzv. aktivních centrech katalyzátoru. Celý proces lze demonstrovat na reakci látky A a B na produkt (P). Látka A nejprve přijde do kontaktu s aktivním centrem katalyzátoru za vytvoření aktivovaného komplexu, který dále reaguje s látkou B na produkt (P) (Obrázek 2). Katalyzátor pak vystupuje z reakce v nezměněné podobě a může katalyzovat další reakci.

Katalýza je dělena do dvou primárních skupin, a to heterogenní nebo homogenní. Toto dělení je určeno na základě (ne)sdílení fází mezi reakční směsí a katalyzátorem [9].



Obrázek 2 Porovnání reakční koordináty katalyzované a nekatalyzované reakce [9]

2.2.1 Homogenní katalýza

Při homogenní katalýze se reaktanty a katalyzátor nacházejí ve stejné fázi. Tento typ katalýzy se využívá při adici vody na nenasycené uhlovodíky, nebo při esterifikaci, například při výrobě metylesteru řepkového oleje (MEŘO), který se používá jako biosložka paliv. Homogenní katalyzátory jsou selektivnější ve srovnání s heterogenními. Jejich nevýhodou je však nákladná separace od produktů [9].

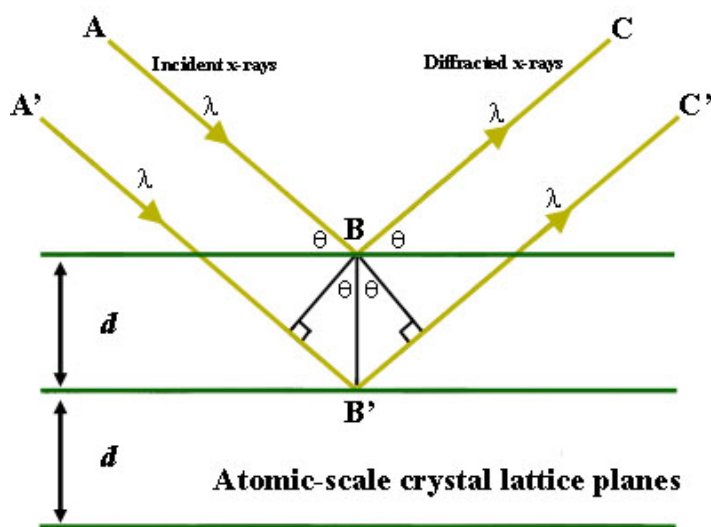
2.2.2 Heterogenní katalýza

Při heterogenní katalýze jsou reaktanty a katalyzátor v různých fázích. Tento typ katalýzy se využívá při výrobě amoniaku. Heterogenní katalyzátory bývají méně selektivní. V laboratorních podmínkách je lze relativně snadno odfiltrovat z reakční směsi. V průmyslu lze naplnit reaktor pevným katalyzátorem a reakční směs v plynné anebo kapalně fázi nechat protékat reaktorem skrze lože katalyzátoru [9].

2.3 METODY CHARAKTERIZACE

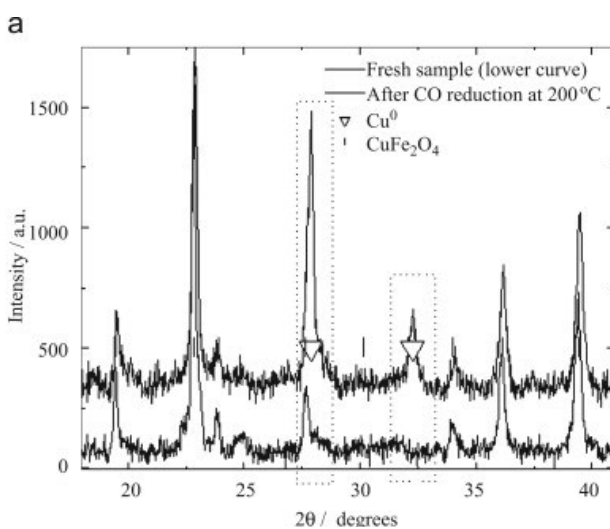
2.3.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

XRD je charakterizační metoda sloužící k analýze struktury krystalických látek. V této metodě se studuje difrakce rentgenového záření v určitém intervalu úhlů. Rentgenové záření se používá, protože jeho vlnová délka je srovnatelná s šířkou krystalické mřížky (Obrázek). Odražené paprsky pak podléhají konstruktivní, popř. destruktivní interferenci a výsledek



Obrázek 3 Difrakce rentgenového záření na krystalu [10]

měření je pak závislost intenzity detekovaného záření na dvojnásobku úhlu theta. Nejčastěji se využívají dvě konstrukce: (i) První je theta-theta, při tomto uspořádání se jak detektor, tak zdroj záření posouvá vždy o stejný úhel theta. (ii) Druhá je theta-2 theta, při tomto uspořádání se pootočí vzorek o úhel theta a detektor o dvojnásobek tohoto úhlu. XRD je kvalitativní i



Obrázek 4 Příklad XRD spektra [10]

kvantitativní analýza. Z polohy píků lze identifikovat látku a z intenzity píků kvantitu. Z difraktogramu lze určit i strukturu látky [10].

Práškové XRD

V práškovém způsobu měření je vzorek ve formě jemného prášku. Měřením závislosti intenzity difraktovaného záření získáme difraktogram, kde každý pík odpovídá jiné soustavě krystalových rovin. Prášková rentgenová difrakce je běžně využívána ke stanovení krystalové struktury a fázového složení materiálu. Porovnáním difrakčního obrazu s databází známých struktur lze identifikovat krystalickou fázi, zatímco relativní intenzity difrakčních píků napovídají o kvantitativním zastoupení jednotlivých fází.

Prášková difrakce má velký rozsah použití. Lze použít na identifikaci neznámého materiálu, určení krystalové struktury materiálu, určení fázového složení materiálu, určení jednotlivých fází ve směsi a určení velikosti zrn ve vzorku [11].

Monokrystalické XRD

V monokrystalickém způsobu měření je vzorek ve formě monokrystalu. Při měření získáme difraktogram, který odpovídá trojrozměrnému zobrazení krytalografické struktury. Monokrystalová rentgenová difrakce umožňuje detailnější analýzu krystalových struktur. Umožňuje nejen identifikaci krystalové struktury a jednotlivých fází ve vzorku, ale také přesné určení poloh atomů v krystalové mřížce. Výpočet struktury je založen na matematickém zpracování difrakčních dat. Fázové složení se vyhodnocuje podle relativních intenzit jednotlivých difrakčních píků. Prostorové uspořádání atomů je určeno na základě závislosti intenzity difraktovaného záření na difrakčním úhlu.

Monokrystalická difrakce je technika, používaná k detailnějšímu popisu vzorku. Z monokrystalického XRD lze určit přesnou krystalickou strukturu, určit délky vazeb a úhly ve vzorku a určit polohu atomů [11].

Zdroj rentgenového záření

Zdroj rentgenového záření se nazývá rentgenka. Jedná se o evakuovanou trubici s katodou ze žhaveného wolframového vlákna (zdroj elektronů). Z katody jsou emitovány a poté urychlovány a naváděny na anodu. Po dopadu na anodu se elektrony mohou zpomalit v elektronovém obalu. Tímto získáváme brzdné záření, které je spojitě. Elektrony urychlované na anodu mohou vyrazit elektrony z materiálu anody za vzniku vakance. Pokud je tato vakance

obsazena elektronem z vyšší vrstvy obalu, je přebytečná energie vyzářená ve formě charakteristického záření. Toto záření není spojité, ale ve spektru se projeví jako pík. Vlnová délka charakteristického záření, tudíž i poloha píků, je dána složením anody [12].

Pro XRD analýzu se používá charakteristické záření, zbytek spektra je odstíněn filtry.

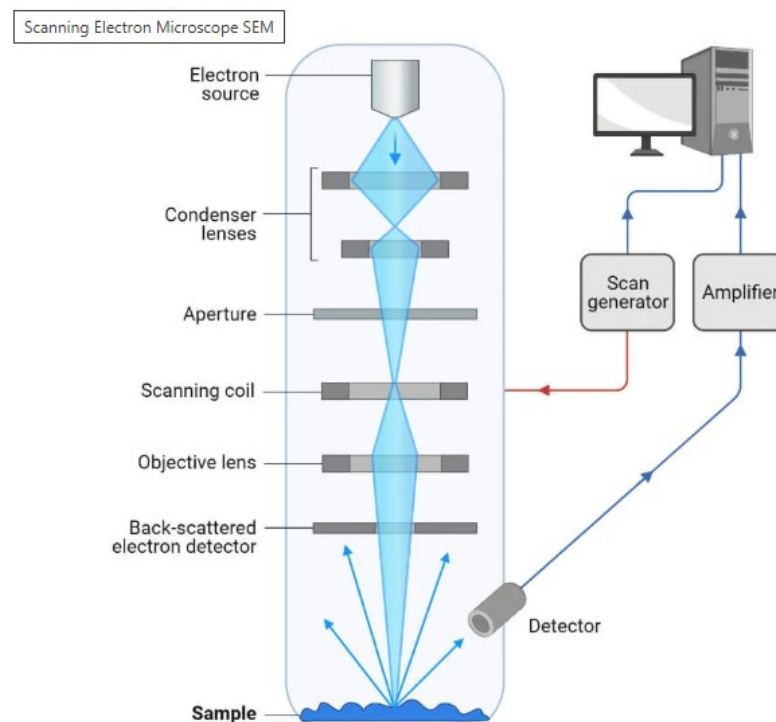
2.3.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Princip skenovací elektronové mikroskopie je založen na interakci svazku elektronů se vzorkem. Vzorky pro SEM musí být vodivé anebo pokryty tenkou vodivou vrstvou. Povrch vzorku je skenován (rastrován) svazkem elektronů. Detekujeme emitované sekundární elektrony (SE).

Detekcí zpětně odražených elektronů (BSE) lze získat informaci o homogenitě vzorku. Čím větší je hmotnost vzorku, tím více BSE detekujeme.

Detektory BSE jsou nad vzorkem s otvorem uprostřed, kterým prochází svazek primárních elektronů.

Detektor SE se nachází stranou a nemíří na vzorek. SE mají výrazně nižší energii a magnetickým polem jsou dopravovány na detektor. BSE vzhledem k tomu, že mají výrazně vyšší kinetickou energii, toto magnetické pole není schopno je vychýlit [13].



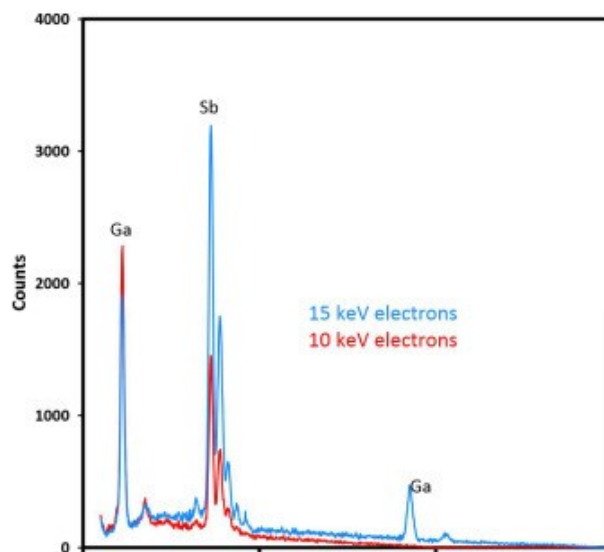
Obrázek 3 Schéma SEM [14]

Elektrony díky jejich náboji a velmi malé hmotnosti lze urychlit v elektro-magnetickém poli. Jeho kinetická energie je dána právě tímto urychlovacím napětím a díky vlnově-částicovému charakteru se s vyšší energií, tudíž vyšším urychlovacím napětím, sníží jeho vlnová délka. Toto ovlivní rozlišení snímku, čím nižší vlnová délka, tím větší rozlišení a menší šum. Ale čím vyšší je energie (urychlovací napětí), tím větší je riziko poškození vzorku.

Zdrojem elektronů může být například žhavená wolframová katoda. Z této katody se emitují elektrony, které jsou přitahovány k anodě se štěrbinou uprostřed. Za anodou jsou elektrony urychlovány a jejich svazek fokusován elektromagnetickými čočkami. Elektromagnetické čočky jsou cívky vytvářející elektromagnetické pole. Stigmátorem je proud elektronů upravený tak, aby měl ideálně co nejvíce kruhový tvar. Při tvaru elipsy dochází k tzv. stigmatické vadě (astigmatismus), což znamená, že výsledný obraz je v jedné ose rozostřen. Skenovací čočky pak vychylují paprsek tak, aby bylo možné skenovat po povrchu vzorku [15].

2.3.3 Energiově disperzní spektroskopie (EDX/EDS)

EDX je častým doplňkem SEM a TEM. Princip EDX je založen na interakci svazku elektronů a detekci emitovaného rentgenového záření. Svazkem primárních elektronů jsou elektrony vzorku excitovány. Při deexcitaci elektronů z vyšších vrstev do vzniklých vakancí se přebytečná energie vyzáří v podobě rentgenového záření. Naměřené spektrum má dvě části, spojitě a čárové. Intenzita spojitěho, brzděného, záření je dána urychlovacím napětím primárních elektronů. Čárové, charakteristické, záření je analyticky podstatnější. Z polohy píků získáme prvkové složení vzorku, každý prvek má své charakteristické čáry, a plocha píků určuje kvantitu.



Obrázek 4 Příklad EDX spektra [22]

EDX je povrchová metoda, jejíž výhodou je však možnost vytvářet mapu složení zkoumaného vzorku [16].

2.3.4 Teplotně programovaná desorpce (TPD)

Teplotně programovaná desorpce je technika používaná k analýze povrchových interakcí vzorku a plynu. Vzorek je kontrolovaně zahříván v proudu inertu a jsou analyzovány plyny desorbované z povrchu. Tuto metodu lze použít k určení množství kyselých a bazických katalytických center na povrchu vzorku. Na vzorek se cíleně nasorbuje (chemisorpce) CO_2 pro bazická a NH_3 pro kyselá centra. Při desorpci se analyzuje jejich množství, ze kterého se určí počet center [17; 18].

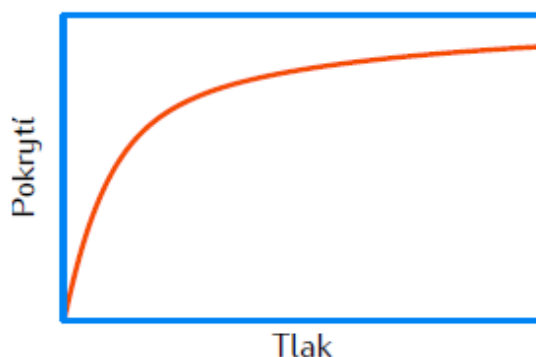
Chemisorpce je na rozdíl od fyzisorpce silnější, probíhá za vyšších teplot a sorbuje se vždy jen jedna vrstva. Plyn je na povrchu vázán chemicky. Tato vazba má poměrně krátkou působnost. Chemisorpce často probíhá jen na určitých („aktivních“) místech povrchu, které často působí jako katalytická centra [19].

2.3.5 Izotermy a BET

Izotermy

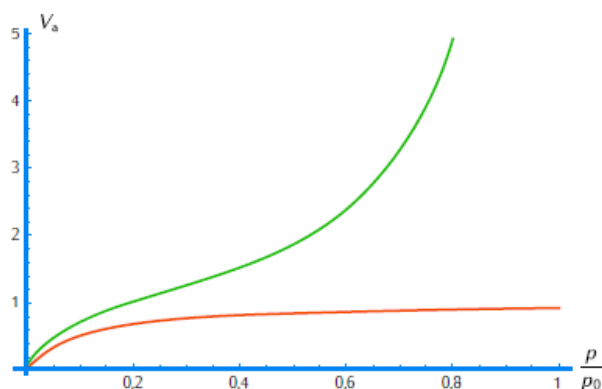
Adsorpční izotermy popisují vztah mezi množstvím adsorbovaného plynu a relativním tlakem při konstantní teplotě.

Jednou z izoterem je Langmuirova izoterma. Tato izoterma má velice omezené použití. Počítá totiž pouze s monovrstevnou adsorpcí, kdy všechny adsorpční místa jsou si rovna, tudíž povrch vzorku stejnorodý [19].



Obrázek 5 Langmuirova izoterma [19]

V praktických aplikacích však dochází k adsorpci do multyvrstvy a v těchto případech už Langmuirova izoterma neplatí. Zde musíme použít například BET izotermu, protože ta zohledňuje vytváření multyvrstvy [19].



Obrázek 6 Porovnání Langmuirovi (červená) a BET (zelená) izotermy [19]

Podle průběhu izoterm je můžeme rozdělit do několika základních typů, které se liší svým tvarem a fyzikálním významem [19].

Izoterma I. typu se vyznačuje rychlým nárůstem adsorbovaného množství při nízkých relativních tlacích, přičemž k nasycení dochází poměrně brzy. Křivka má konkávní tvar vzhledem k ose tlaku. Tento průběh je charakteristický pro mikroporézní materiály, kde adsorpce probíhá převážně ve velmi malých pórech.

Izoterma II. typu má složitější průběh. Zpočátku je konkávní, poté téměř lineární a při vyšších tlacích přechází v konvexní tvar. Tento typ izotermy typicky odpovídá neporézním nebo velmi jemným práškovým materiálům. Zlom v křivce, tzv. bod B, může indikovat přechod od monovrstvové k vícevrstvé adsorpci.

Izoterma III. typu postrádá bod B a je po celé délce konvexní. Tento tvar naznačuje, že interakce mezi adsorbátem a povrchem je velmi slabá a adsorpce je tedy zpočátku nevýrazná. S rostoucím tlakem však množství adsorbovaného plynu postupně narůstá. Tento typ izotermy se vyskytuje zřídka.

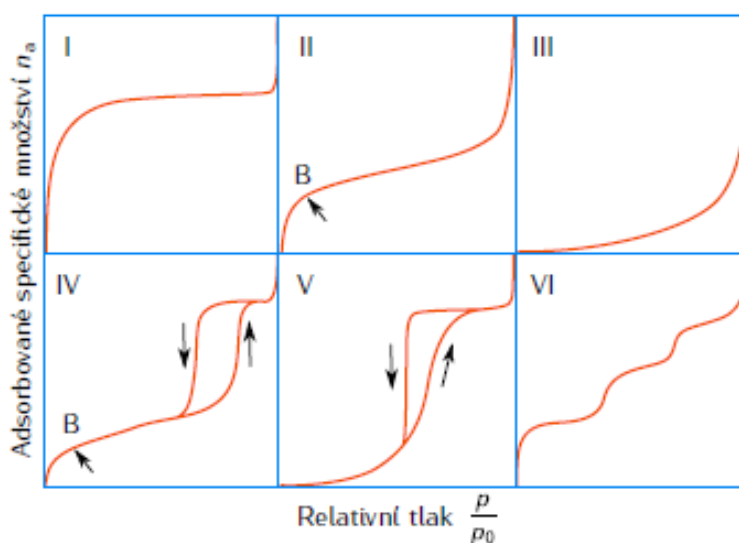
Izoterma IV. typu se v počáteční fázi podobá typu II, avšak v oblasti vyšších tlaků se objevuje hystereze – tedy rozdíl mezi adsorpční a desorpční větví křivky. Tento jev je spojen s kapilární kondenzací, ke které dochází ve středních a větších pórech. Tlak, při kterém se póry plní, bývá

vyšší než ten, při kterém dochází k jejich vyprazdňování. Hystereze tak poskytuje informace o velikosti a tvaru pórů. Izoterma IV. typu je běžná u porézních materiálů s mezoporézní strukturou, včetně jemných práškových a nanočásticových vzorků [19].

Izoterma V. typu je rovněž konvexní, podobně jako typ III, ale adsorpce výrazněji narůstá až při vysokých relativních tlacích. Také zde jsou interakce mezi plynem a povrchem slabé, což vede k pomalému průběhu adsorpce v počátečních fázích.

Izoterma VI. typu, označovaná jako kroková, vykazuje postupné „skoky“ v množství adsorbovaného plynu. Tyto kroky odpovídají přidávání dalších vrstev adsorbátu na rovnoměrně aktivních místech povrchu. Tento typ izotermy je poměrně vzácný a typicky souvisí s vícevrstvou adsorpcí na dobře definovaných površích.

Je důležité mít na paměti, že uvedené typy představují idealizované modely. Ve skutečných experimentech se často setkáváme s izotermami, které kombinují rysy několika těchto základních typů [19].

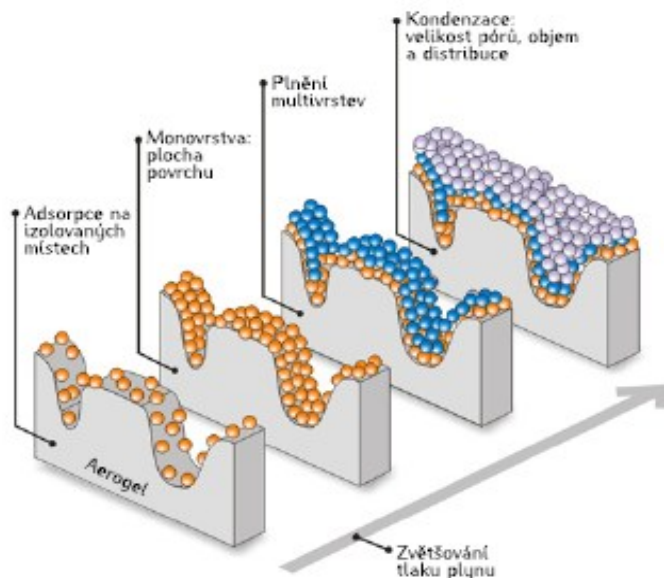


Obrázek 7 Typy izoterm [19]

BET

BET je metoda určování specifického povrchu velikosti pórů materiálu. Metoda je založená na fyzisorpci inertního plynu. Fyzisorpce je děj, při kterém jsou atomy, nebo molekuly inertního plynu přitahovány k povrchu pevné látky a jsou na něm vázány van der Waalsovými silami. Na rozdíl od chemisorpce je fyzisorpce slabší a rychlejší, jedná se o rovnovážný stav. U fyzisorpce většinou molekuly obklopují povrch vzorku a vytvoří tzv monovrstvu. Následně se začnou tvořit další vrstvy, toto pak označujeme jako multyvrstvu. Multyvrstva vzniká paralelně s kapilární

kondenzací. Vytvoření monovrstvy dosahujeme při relativním tlaku $p/p_0 = 0,1$ až $0,3$, při vyšších se tvoří multyvrstvy. Pokud dosáhnou absorpčního tlaku saturace, jsou póry povrchu kompletně zaplněny a je možno vypočítat velikost pórů [19].



Obrázek 8 Proces tvorby mono a multy vrstvy s kapilární kondenzací v pórech [19]

Při adsorpci se mezi adsorbovanou vrstvou a plynem ustanoví rovnováha. Množství adsorbovaného plynu závisí při konstantní teplotě na relativním tlaku plynu. Závislost množství adsorbovaného plynu na relativním tlaku se nazývá adsorpční izoterma [19].

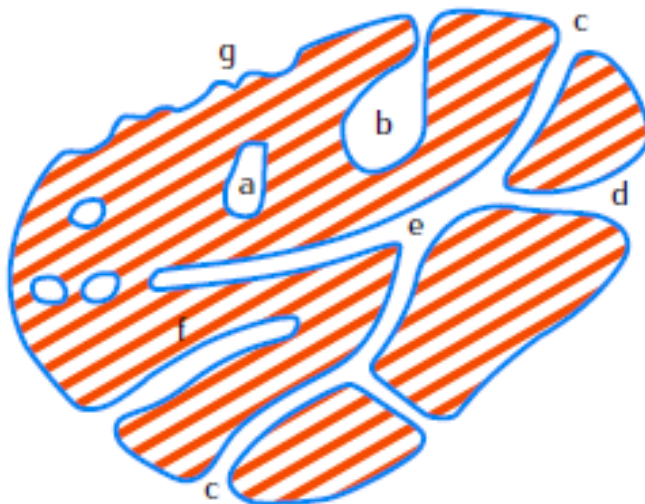
Porozita

Póry lze klasifikovat různými způsoby, například na základě jejich přístupnosti z povrchu částice. Rozlišujeme uzavřené póry (a), které jsou zcela obklopeny materiálem a nemají žádné spojení s okolním prostředím. Tyto póry sice mohou ovlivňovat objemové vlastnosti látky, jako je například hustota, nicméně se nepodílejí na adsorpci plynu.

Naopak otevřené póry mají alespoň jeden výstup na povrch částice a zahrnují typy (b, c, d, e, f). Pokud je pórový kanál otevřený pouze na jednom konci, označujeme jej jako slepý pór – sem patří typy (b) a (f). Póry, které jsou otevřené z obou stran, tedy mají průchozí kanál, nazýváme průchozími póry (e).

Další možností je rozdělení pórů podle jejich geometrie. Můžeme se setkat například s válcovitými póry, které mohou být otevřené (c) nebo slepé (f). Baňkovité póry (b) mají rozšířenou dutinu, zatímco trychtýřové póry (d) se zužují směrem dovnitř.

Na povrchu částic se mohou nacházet i různé nerovnosti (g), které mohou mít podobnou funkci jako póry. Tyto nepravidelnosti se za póry obvykle považují tehdy, pokud je jejich hloubka větší než šířka vstupu [19].



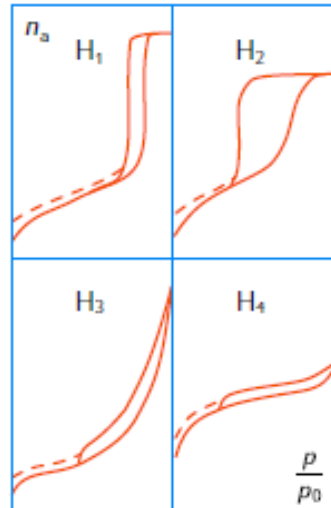
Obrázek 9 Schéma porézního materiálu [19]

Hysterezní smyčky

Hysterezní smyčky v adsorpčních izotermách vznikají v oblasti vícevrstevné adsorpce a souvisejí s procesem plnění a vyprazdňování mesopórů. Tyto smyčky jsou významným indikátorem struktury porézních materiálů a často se využívají při výpočtech distribuce a velikosti pórů. Mikropóry, tedy póry o průměru do 2 nm, se obvykle zaplňují ještě před vytvořením souvislé monovrstvy adsorbátu. Naproti tomu kapilární kondenzace, která je dominantním jevem v mesopórech (2 až 50 nm) a makropórech (nad 50 nm), nastává ještě před úplným rozvinutím vícevrstevné adsorpce. Právě tento jev je zodpovědný za vznik hysterezních smyček, přičemž tvar smyčky bývá úzce spjat s tvarem pórů v daném materiálu [19].

Typ H1 je typicky spojován s úzkou distribucí velikostí, například u materiálů s otevřenými slepými válcovitými póry. Tento typ se vyznačuje téměř vertikálním průběhem adsorpční i desorpční větve, což značí rovnoměrné plnění a vyprazdňování pórů. Naproti tomu hysterezní smyčka typu H2 bývá charakteristická pro materiály s komplikovanou porézní strukturou, tvořenou vzájemně propojenými póry různých velikostí a tvarů, což se odráží v jejím výrazně asymetrickém tvaru. Smyčka typu H3 se objevuje zejména u agregátů složených z deskovitých

částic nebo u vzorků, které obsahují škvírové póry. Hysterezní smyčka typu H4 se vyskytuje rovněž u materiálů se škvírovitými póry, avšak v tomto případě jde převážně o mikroporézní látky, kde dochází k překrývání mikroporézní a mesoporézní adsorpce [19].



Obrázek 10 Typy hysterezních smyček [19]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 SYNTÉZA HYDROTALCITŮ A SMĚSNÝCH OXIDŮ

Byly syntetizovány Li-Al a Mg-Al hydrotalcity (HT) pomocí dvou metod: koprecipitační a emulzní (označení „em“ na konci). Po syntéze byly tepelnou úpravou (kalcinací) připraveny směsné oxidy (MO).

Li-Al

Byly naváženy výchozí dusičnany a močovina (pro HT_Li-Al_em ještě navážen dodecylsírán sodný (SDS) a odměřen cyklohexan) (Tabulka 1). Trojhrdlá baňka byla posazena do topného hnízda. Do baňky byly vpraveny dusičnany a močovina, popř. SDS a byly rozpuštěny v 479,7 ml vody (HT_Li-Al_em v 671,6 ml vody). Jedním hrdlem bylo do baňky umístěno míchadlo, druhým teploměr a na třetí se nasadil zpětný chladič (Obrázek 11). Míchadlo bylo nastaveno na 250 otáček za minutu. Topné hnízdo bylo nastaveno cca na 105 °C. Reakční směs byla míchána do druhého dne. Vzniklá suspenze byla zfiltrována a filtrační koláč promyt dostatečným množstvím redestilované vody. Získaná sraženina byla dána do sušárny a nechána usušit do dalšího dne. Usušená sraženina byla utřena na jemný prášek a dána do pece kalcinovat na 500 °C na 3 hodiny s rychlostí ohřevu 5 °C za hodinu.



Obrázek 11 Aparatura pro syntézu Li-Al a Li-Al emulze

Mg-Al

Byly naváženy výchozí dusičnany (pro HT_Mg-Al_em ještě naváženo SDS a odměřen cyklohexan) (Tabulka 1). Výchozí látky byly rozpuštěny v kádince ve 369,6 ml vody. Do skleněného reaktoru s dutým pláštěm bylo vpraveno 250 ml vody. Do reaktoru bylo vpraveno míchadlo a skleněná elektroda automatického titrátoru pro udržení konstantního pH 9,5 (Obrázek 11), reakční směs byla titrována 0,2M uhličitánem draselným a 2M hydroxidem draselným. Míchadlo bylo nastavené na 250 otáček za minutu, titrátor byl zapnut a teplota nastavena na 60 °C (Obrázek 12). Po ustálení pH byl postupně přidáván roztok výchozích dusičnanů. Reakční směs byla míchána do druhého dne. Suspenze byla zfiltrována a filtrační koláč promyt dostatečným množstvím redestilované vody. Získaná sraženina byla dána do sušárny a nechána usušit do dalšího dne. Usušená sraženina byla utřena na jemný prášek a dána do pece kalcinovat na 450 °C na 3 hodiny. Rychlost ohřevu byla 5 °C za hodinu.



Obrázek 12 Aparatura pro syntézu Mg-Al a Mg-Al emulze

Tabulka 1 Tabulka navážek

HT	m(LiNO ₃) [g]	m(Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O) [g]	m(Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O) [g]	m(močovina) [g]	m(SDS) [g]	V(cyklohexan) [ml]
Li-Al	25,848	0	46,89	135,13	0	0

Li-Al em	36,1968	0	65,67	189,2	0,068	6,78
Mg-Al	0	68,38	50,02	0	0	0
Mg-Al em	0	68,38	50,02	0	0,061	6,06

3.2 METODY CHARAKTERIZACE

Skenovací elektronová mikroskopie

Vzorky byly na držáky vzorků připevněny oboustrannou lepící páskou, poté byly vpraveny do vakuové naprašovačky (Obrázek 13), která byla evakuována a povrch vzorku byl potažen 50 Å širokou vrstvou zlata, aby byla zajištěna vodivost vzorku. Vzorky byly následně vloženy do elektronového mikroskopu (Obrázek 13). Mikroskop byl evakuován a byly pořízeny snímky vzorků.



Obrázek 13 Vakuová naprašovačka (vlevo) a SEM (vpravo)

Teplotně programovaná desorpce

Bylo naváženo 100 mg směsného oxidu, který byl vpraven do skleněných reaktorů a reaktory vloženy do analyzátoru (Obrázek 14).



Obrázek 14 Micrometric - autochem II (chemisorption analyzer)

Byl zapnut program s těmito kroky:

1. Ohřev na 450 °C (10 °C/min) v proudu He (25 ml/min), po dosažení teploty se udržovala 5 minut
2. Chlazení na 35 °C
3. Změna plynu na 10% CO₂ (popř. NH₃ pro kyselá centra) (25 ml/min)
4. Sycení vzorku po dobu 60 minut
5. Změna 10% CO₂ (NH₃) na čisté hélium (25 ml/min)
6. Proplach čistým héliem po dobu 30 minut pro odstranění fyzisorbovaných molekul CO₂ (NH₃)
7. Spuštění hmotnostního spektrometru
8. Začátek měření
9. Ohřev na 550 °C (10°C/min), v proudu čistého hélia (25 ml/min)
10. Ukončení měření
11. Chlazení na 25 °C
12. Ukončení programu

Koncentrace kyselých (c_A) a bazických (c_B) lze spočítat z následujících vztahů:

$$13. c_A = \frac{A \cdot f_{(\text{NH}_3)}}{m} = \frac{A \cdot 7,9775}{m} \qquad c_B = \frac{A \cdot f_{(\text{CO}_2)}}{m} = \frac{A \cdot 4,4856}{m}$$

kde A je plocha pod křivkou, f je příslušný kalibrační faktor a m hmotnost navážky.

BET

Bylo měřeno na automatickém fyzisorpčním analyzátoru ASAP 2020 (Obrázek 15) na Ústavu chemických procesů Akademie věd ČR.

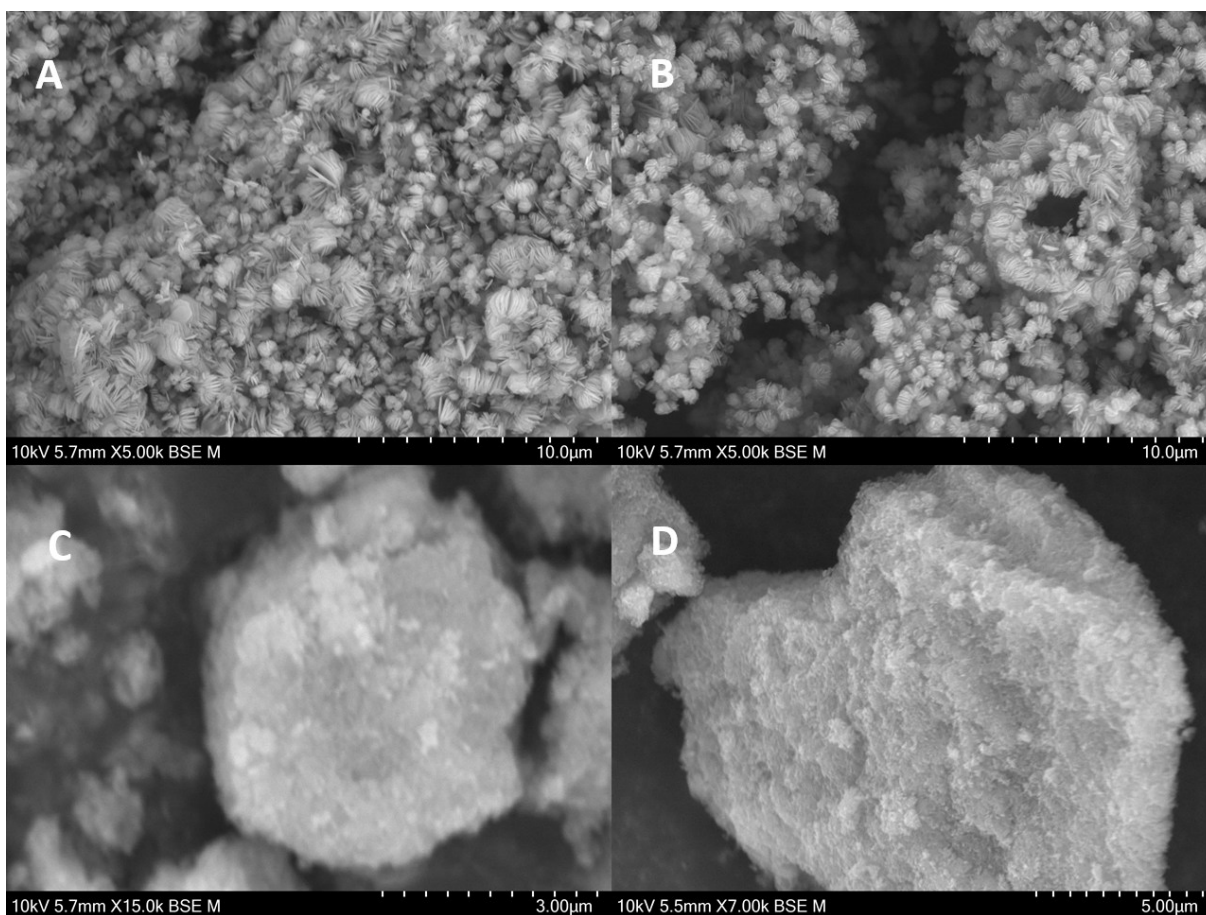


Obrázek 15 Fyzisorpční analyzátor ASAP 2020 [20]

4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE

4.1 STRUKTURNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

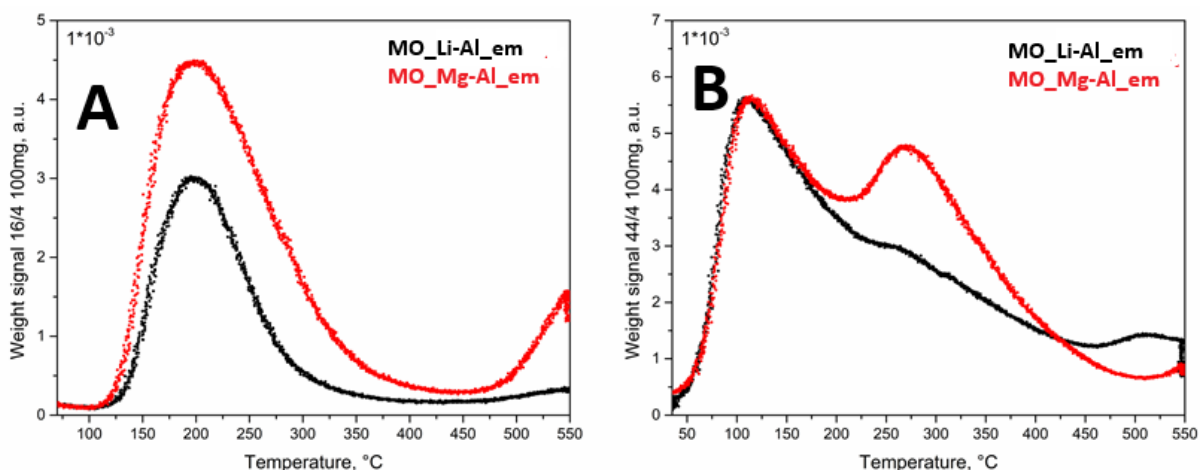
Byla provedena SEM směsných oxidů (Obrázek 16). Na snímcích A a B je vidět vrstevnatá struktura MO_Li-Al a MO_Li-Al_em, kde ve vrstvách mají krystaly tvar šestiúhelníku s průměrem v rozmezí 9 až 10 μm . Na snímcích C a D je vidět jisté „zhrudkovatění“ MO_Mg-Al a MO_Mg-Al_em. Velikost částice MO_Mg-Al na snímku C je přibližně 48 μm a velikost částice MO_Mg-Al_em na snímku D přibližně 190 μm .



Obrázek 16 Snímky SEM - A) MO_Li-Al, B) MO_Li-Al_em, C) MO_Mg-Al, D) MO_Mg-Al_em

4.2 TEPLTNĚ PROGRAMOVANÁ DESORPCE

Byly naměřeny TPD od 35 $^{\circ}\text{C}$ do 550 $^{\circ}\text{C}$: z TPD-NH₃ byla stanovena kyselá centra a z TPD-CO₂ zásaditá (Obrázek 20).



Obrázek 17 Měření TPD - NH₃ (A) a TPD - CO₂ (B)

Na ose y vynášíme signál, intenzitu odezvy (z hmotnostního spektrometru) v závislosti na teplotě. Podle teploty, při které dochází k maximum můžeme rozdělit centra na slabá (do 250 °C), střední (mezi 250 a 400 °C) a silná (nad 400 °C) [21]

Pro kyselá centra (obrázek 20 A) můžeme vidět jedno maximum pro obě závislosti. Z toho můžeme usuzovat, že oba vzorky mají jeden stejný typ kyselých center, a to slabých podle teploty, při které dochází k maximum odezvy. Z grafu je zjevné, že MO_Mg-Al_em má kyselých center více.

Pro zásaditá centra (obrázek 20 B) je rozdíl v profilech měřených křivek. Můžeme vidět dvě výrazná maxima pro Mg-Al Emulze a jedno výrazné a jedno nevýrazné maximum pro Li-Al Emulze. Podle teploty, při které dochází k maximum se jedná o slabá a středně silná bazická centra. Slabých bazických center mají oba vzorky ekvivalentní množství. Středně silných má MO_Mg-Al_em více.

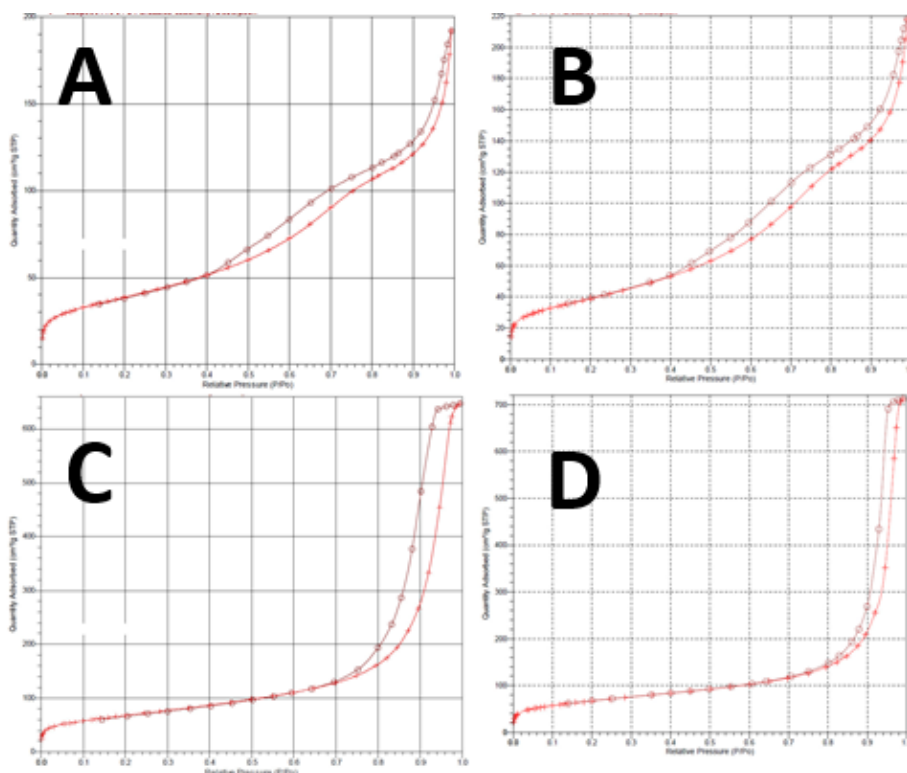
Tabulka 2 Koncentrace kyselých a bazických center

Směsný oxid	C _A [μmol/g]	C _B [μmol/g]
Li-Al_em	169	363
Mg-Al_em	317	406

Jak vyplývá z měření (Tabulka 2), tak oba vzorky jsou bazičtější než kyselější. MO_Li-Al_em přibližně 2,15krát a MO_Mg-Al_em přibližně 1,3krát. V porovnání mezi sebou je MO_Mg-Al_em přibližně 1,12krát bazičtější než MO_Li-Al_em.

4.3 ADSORPČNÍ IZOTERMY

Byly naměřeny izotermy (Obrázek 18), kde na osách x je relativní tlak a na osách y množství adsorbovaného N₂ v cm³/g (měřeno za STP). Všechny izotermy jsou IV. typu, při nižších tlacích jsou konkávní, posléze konvexní a od středního až vysokého relativního tlaku mají hysterezní smyčku. To znamená, že se jedná o mesoporézní materiál, jelikož hysterezní smyčky se objevují díky rozdílným tlakům, při kterých se zaplňují a vyprazdňují mesopóry. Izotermy A a B mají hysterezní smyčku H₄ a izotermy C a D mají hysterezní smyčku H₁. Izotermy A a B mají stejný průběh, stejně tak C a D. Z toho vyplývá, že na tvar izotermy nemá vliv příprava, ale kovové složení, což je také vidět na relativním povrchu a povrchu mesopórů (Tabulka 3).



Obrázek 18 Izotermy MO_Li-Al (A), MO_Li-Al_em (B), MO_Mg-Al (C), MO_Mg-Al_em (D)

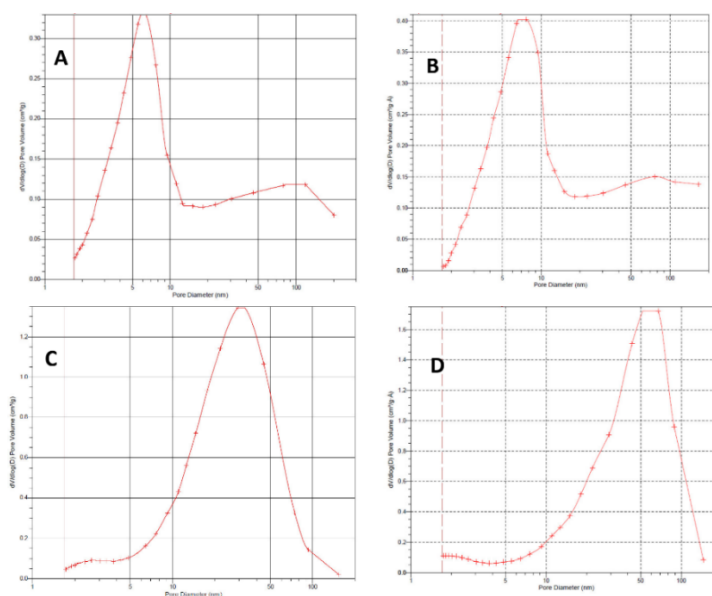
Z izoterem a hysterezních smyček byl dopočítán specifický povrch (S_{BET}), specifický povrch mesopórů (S_{meso}) a celkový objem pórů (V_{tot}) (Tabulka 3). Specifické povrchy MO_Mg-Al a MO_Mg-Al_em jsou srovnatelné, rovněž tak MO_Li-Al a MO_Li-Al_em. MO_Mg-Al a MO_Mg-Al_em mají větší povrch než MO_Li-Al a MO_Li-Al_em. To samé platí i pro povrchy mesopórů.

Celkový objem pórů byl u MO_Mg-Al a MO_Mg-Al_em výrazně vyšší než u MO_Li-Al a MO_Li-Al_em. Objem mikropórů byl u všech 4 vzorků zanedbatelný.

Tabulka 3 Tabulka vypočtených dat

Směsný oxid	S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	V_{tot} ($\text{mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$)
Mg-Al	244	228	982
Mg-Al_em	240	228	1144
Li-Al	139	134	250
Li-Al_em	141	141	332

Z adsorpčních izoterem bylo spočítáno zastoupení pórů (Obrázek 19). Největší zastoupení pórů u MO_Li-Al a MO_Li-Al_em je přibližně 2 až 10 nm. Zanedbatelné množství pórů u MO_Li-Al a MO_Li-Al_em má průměr od 10 do 100 nm. MO_Mg-Al a MO_Mg-Al_em mají největší zastoupení pórů od 10 do 100 nm. MO_Mg-Al a MO_Mg-Al_em mají větší póry jak MO_Li-Al a MO_Li-Al_em.



Obrázek 19 Rozložení pórů MO_Li-Al (A), MO_Li-Al_em (B), MO_Mg-Al (C) a MO_Mg-Al_em (D)

5 ZÁVĚR

Práce se zabývá syntézou a charakterizací vybraných hydrotalcitů a směsných oxidů. V teoretické části je popsána jejich struktura, možnosti syntézy, jako například koprecipitace, močovinný způsob, což je modifikace koprecipitace, nebo iontovou výměnou. Dále jsou popsány jejich vlastnosti a využití jako katalyzátorů a v iontoměničích a principy vybraných charakterizačních metod jako je XRD, SEM, EDX, TPD a měření izoterem a BET.

V praktické části je popsán postup syntézy vzorků a postup použitých charakterizačních metod, např. SEM a TPD a vyhodnocení měření.

MO_Li-Al a MO_Li-Al_em mají vrstevnatou strukturu s plochou tvaru šestiúhelníku a MO_Mg-Al a MO_Mg-Al_em vykazují jisté zhrudkovatění. V rámci acidobazických vlastností bylo zjištěno, že všechny vzorky jsou spíše bazického charakteru. Více bazické jsou MO_Mg-Al a MO_Mg-Al_em oproti MO_Li-Al a MO_Li-Al_em. Oba vzorky mají jeden typ kyselých center, a to slabá kyselá centra. Oproti tomu bazických center mají oba vzorky dva typy, slabé a střední. Slabých mají srovnatelné množství a středních je u MO_Mg-Al a MO_Mg-Al_em výrazně více.

Specifické povrchy, povrchy mezopórů a celkové objemy pórů u MO_Li-Al a MO_Li-Al_em jsou srovnatelné, stejně tak u MO_Mg-Al a MO_Mg-Al_em. Z toho vyplývá, že co se týče těchto vlastností, nezáleží zda HT připravíme klasickým vysrážením anebo vysrážením v emulzi. Specifické povrchy a povrchy mesopórů MO_Mg-Al a MO_Mg-Al_em jsou větší než u MO_Li-Al a MO_Li-Al_em. Celkový objem pórů je u MO_Mg-Al a MO_Mg-Al_em výrazně větší než u MO_Li-Al a MO_Li-Al_em. Objemy mikropórů jsou zanedbatelné u všech 4 vzorků.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] FISHEL, CT a DAVIS, RJ. USE OF CATALYTIC REACTIONS TO PROBE MG-AL MIXED-OXIDE SURFACES. Online. *CATALYSIS LETTERS*. 1994, vol. 25, no. 1-2, s. 87-95. ISSN 1011-372X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF00815418>. [cit. 2025-03-10].
- [2] CROSBY, S; TRAN, D; COCKE, D; DURAIA, EM a BEALL, GW. Effect of Isomorphous Substitution on the Thermal Decomposition Mechanism of Hydrotalcites. Online. *MATERIALS*. 2014, vol. 7, no. 10, s. 7048-7058. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma7107048>. [cit. 2025-03-10].
- [3] MILLS, S. J.; CHRISTY, A. G.; GÉNIN, J.-M. R.; KAMEDA, T. a COLOMBO, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. Online. *Mineralogical Magazine*. 2012, vol. 76, no. 5, s. 1289 - 1336. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.5.10>. [cit. 2025-03-10].
- [4] RAHMAN, A a AL-DEYAB, SS. STRUCTURE, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF NI HYDROTALCITE AS SOLID BASE CATALYSTS FOR ORGANIC TRANSFORMATIONS. Online. *JOURNAL OF THE CHILEAN CHEMICAL SOCIETY*. 2011, roč. 56, č. 1, s. 598-600. ISSN 0717-9707. Dostupné z: <https://doi.org/10.4067/S0717-97072011000100017>. [cit. 2025-04-06].
- [5] MALISOVÁ, M; HORNÁČEK, M; MIKULEC, J; HUDEC, P a JORÍK, V. FTIR study of hydrotalcite. Online. *ACTA CHIMICA SLOVACA*. 2018, roč. 11, č. 2, s. 147-156. ISSN 1337-978X. Dostupné z: <https://doi.org/10.2478/acs-2018-0021>. [cit. 2025-04-06].
- [6] *Co je iontová výměna, co jsou ionexy a ionexové technologie?* Online. EuroClean. Dostupné z: <https://euroclean.cz/clanky/iontova-vymena/>. [cit. 2025-06-15].
- [7] GRANICA, A; BOCCALON, E; NOCCHETTI, M; VIVANI, R; DI MICHELE, A et al. Sonochemical and mechanochemical synthesis of iron-based nano-hydrotalcites promoted with Cu and K as catalysts for CO and CO₂ Fischer-Tropsch synthesis.

- Online. *FUEL*. 2024, roč. 373. ISSN 0016-2361. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132303>. [cit. 2025-06-18].
- [8] KERLÍN, Martin. *Vliv různých prekurzorů na vlastnosti Mg-Al a Mg-Fe směsných oxidů, zejména zbytkového sodíku*. Diplomová práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2024.
- [9] ČIČMANEC, Pavel; HÁJEK, Martin; DROBNÁ, Helena a FROLICH, Karel. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Druhé opravené. Univerzita Pardubice, 2019. ISBN 978-80-7560-244-2.
- [10] *X-ray diffraction (XRD) basics and application*. Online. LibreText Chemistry. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin and Marshall College/Introduction to Materials Characterization CHM 412 Collaborative Text/Diffraction Techniques/X-ray diffraction \(XRD\) basics and application](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Diffraction_Techniques/X-ray_diffraction_(XRD)_basics_and_application). [cit. 2025-06-18].
- [11] *What is the Difference Between Powder Diffraction and Single Crystal Diffraction?* Online. Drawellanalytical. 2023. Dostupné z: <https://www.drawellanalytical.com/what-is-the-difference-between-powder-diffraction-and-single-crystal-diffraction/>. [cit. 2025-06-25].
- [12] *VZNIK RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ*. Online. Svět energie. Skupina ČEZ. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/microsites/rtg/k21.htm>. [cit. 2025-06-25].
- [13] *Scanning electron microscopy (SEM)*. Online. LibreText Chemistry. 2019. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin and Marshall College/Introduction to Materials Characterization CHM 412 Collaborative Text/Electron and Probe Microscopy/Scanning electron microscopy \(SEM\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Electron_and_Probe_Microscopy/Scanning_electron_microscopy_(SEM)). [cit. 2025-06-23].
- [14] *Scanning Electron Microscope (SEM): Principle, Parts, Uses*. Online. Microbe Notes. Dostupné z: <https://microbenotes.com/scanning-electron-microscope-sem/>. [cit. 2025-04-25].

- [15] NĚMEČEK, J. *Metody skenovací elektronové mikroskopie SEM a analytické techniky*. ČVUT Praha, Fakulta stavební.
- [16] *An Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*. Online. LibreText Chemistry. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical Chemistry/Physical Methods in Chemistry and Nano Science \(Barron\)/01%3A Elemental Analysis/1.12%3A An Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/01%3A_Elemental_Analysis/1.12%3A_An_Introduction_to_Energy_Dispersive_X-ray_Spectroscopy). [cit. 2025-06-23].
- [17] *What is Temperature Programmed Desorption (TPD)?* Online. Hiden Analytical. 2021. Dostupné z: <https://www.hidenanalytical.com/blog/what-temperature-programmed-desorption-tpd/>. [cit. 2025-05-16].
- [18] ISHII, T a KYOTANI, T. Chapter 14 - Temperature Programmed Desorption. Online. In: *Materials Science and Engineering of Carbon*. Elsevier, 2016, s. 287-305. ISBN 978-0-12-805256-3. [cit. 2025-06-26].
- [19] PECHOUŠEK, Jiří. *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu*. Katedra experimentální fyziky, Univerzita Palackého v Olomouci, 2010.
- [20] *Přístrojové vybavení – Výzkumná skupina katalýzy a reakčního inženýrství*. Online. Ústav chemických procesů AV ČR. Dostupné z: <https://www.icpf.cas.cz/pristrojove-vybaveni-3/>. [cit. 2025-06-23].
- [21] RAKIĆ, V a DAMJANOVIĆ, L. *Temperature-Programmed Desorption (TPD) Methods*. 2013.
- [22] TROMP, RM. Energy-dispersive X-ray spectroscopy in a low energy electron microscope. Online. *ULTRAMICROSCOPY*. 2024, roč. 259. ISSN 0304-3991. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2024.113935>. [cit. 2025-04-24].