

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2025

Bc. Jakub Vagunda

Univerzita Pardubice
Fakulta Chemicko-technologická

Systemy porézních Li-Al směsných oxidů s částicemi kovové mědi jako
potenciální bifunkční katalyzátory

Diplomová práce

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Vagunda**
Osobní číslo: **C23287**
Studijní program: **N0531A130035 Fyzikální chemie**
Téma práce: **Systémy porézních Li-Al směsných oxidů s částicemi kovové mědi jako potenciální bifunkční katalyzátory**
Téma práce anglicky: **Porous Li-Al mixed oxide systems with metallic copper particles as potential bifunctional catalysts**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

- Na základě rešerše z odborné literatury vypracujte teoretické pozadí pro studium směsných oxidů připravených rozkladem podvojných vrstevnatých hydroxidů. Detailně se soustřeďte na matrice obsahující Li a Al ve struktuře a možnosti vnesení mědi do těchto matic.
- Připravte řadu Li-Al směsných oxidů lišící se molárním poměrem kovů a strukturními vlastnostmi. Pomocí vhodně zvolené metody připravte částice mědi v pórech těchto materiálů.
- Připravené materiály podrobte charakterizaci pomocí vybraných metod s cílem popsat jejich redoxní a acidobazické vlastnosti. Popište vliv způsobu přípravy na výsledné vlastnosti povrchu oxidů.
- Pokuste se interpretovat získaná experimentální data popisující strukturní a chemické vlastnosti oxidů relevantní aplikaci v redoxních a acido-bazicky katalyzovaných reakcích.

Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPCE č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2025**
Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2025**

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

L.S.

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

V Pardubicích dne 28. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem „Systémy porézních Li-Al směsných oxidů s částicemi kovové mědi jako potenciální bifunkční katalyzátory“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 09. 05. 2025

Bc. Jakub Vagunda v.r.

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval Ing. Karlu Frolichovi, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce, cenné rady a připomínky jak při jejím psaní, tak i během realizace experimentální části. Dále bych chtěl také poděkovat Ing. Janu Malinovi a Ing. Davidu Kociánovi za pomoc s realizací experimentální části diplomové práce. Rád bych vyjádřil své poděkování zaměstnancům FCHT, kteří mi ochotně pomohli s provedením analýz TGA/DSC (Ing. Jaroslav Barták, Ph.D.), ICP-MS (doc. Ing. Lenka Husáková, Ph.D. a Ing. Jan Patočka, Ph.D.), XRD (Ing. Simona Martinková, Ph.D.) a N_2 -fyzisorpce (Ing. Kateřina Knotková, Ph.D.) a poskytli mi cenné rady při interpretaci výsledků. Rovněž bych chtěl poděkovat Mgr. Jiřímu Čmelíkovi, Ph.D. ze společnosti ORLEN Unipetrol RPA s.r.o, který provedl prvkové analýzy Li-Al MMOs modifikovaných mědí.

Dále bych chtěl poděkovat své rodině a mé přítelkyni za podporu nejenom při psaní této práce, ale i během celého studia.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá přípravou Li-Al směsných oxidů z podvojných vrstevnatých hydroxidů s různým molárním poměrem Li/ Al ve vstupní směsi a jejich následnou impregnací mědí s a bez využití melaminu. Směsné oxidy Li-Al byly syntetizovány metodou využívající hydrolýzu močoviny a následně charakterizovány spolu s mědí impregnovanými vzorky pomocí několika charakterizačních technik. Strukturní a morfologické vlastnosti byly zkoumány rentgenovou difrakční analýzou (XRD) a skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Chemické složení bylo analyzováno metodami ICP-MS a EDS. Povrchové vlastnosti a texturu materiálů poskytla N_2 -fyzisorpční analýza. Acidobazické a redoxní vlastnosti připravených oxidů i impregnovaných vzorků byly hodnoceny pomocí teplotně programované desorpce (TPD- CO_2 a TPD- NH_3) a teplotně programované redukce (TPR- H_2). Výsledky této práce přispívají k lepšímu pochopení vlivu složení výchozí směsi a procesu impregnace na vlastnosti vzniklých oxidových materiálů a jejich potenciální využití v katalýze.

KLÍČOVÁ SLOVA

Li-Al, Li-Cu-Al, melamin, močovina, impregnace, strukturní analýza, morfologie, chemická analýza.

TITLE

Porous Li-Al mixed oxide systems with copper metal particles as potential bifunctional catalysts.

ANNOTATION

This thesis deals with the preparation of Li-Al mixed oxides from double layered hydroxides with different molar ratio of Li/Al in the starting mixture and their subsequent copper impregnation with and without the use of melamine. The Li-Al mixed oxides were synthesized by a method using urea hydrolysis and subsequently characterized along with the copper impregnated samples using several characterization techniques. The structural and morphological properties were investigated by X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The chemical composition was analyzed by ICP-MS and EDS. The surface properties and texture of the materials were provided by N_2 -physisorption analysis. The acid-base and redox properties of the as-prepared oxides and impregnated samples were evaluated by temperature-programmed desorption (TPD- CO_2 and TPD- NH_3) and temperature-programmed reduction (TPR- H_2). The results of this work contribute to a better understanding of the influence of the starting mixture composition and impregnation process on the properties of the resulting oxide materials and their potential use in catalysis.

KEYWORDS

Li-Al, Li-Cu-Al, melamine, urea, impregnation, structural analysis, morphology, chemical analysis.

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ.....	12
SEZNAM TABULEK.....	17
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK.....	19
TERMINOLOGIE.....	24
ÚVOD.....	25
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	26
1.1 Podvojně vrstevnaté hydroxidy.....	26
1.1.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti LDHs.....	28
1.1.2 Metody přípravy LDHs.....	30
1.1.3 Využití LDHs.....	38
1.2 Směsné oxidy.....	41
1.2.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti MMOs.....	43
1.2.2 Metody přípravy MMOs.....	46
1.2.3 Využití MMOs.....	50
1.3 Charakterizační techniky.....	53
1.3.1 Teplotně programované techniky.....	53
1.3.2 N_2 -fyzisorpce.....	57
1.3.3 Rentgenová difrakční analýza (difraktometrie).....	63
1.3.4 Elektronová mikroskopie.....	67
1.3.5 Hmotnostní spektrometrie (ICP-MS).....	69
1.3.6 Termická analýza.....	72
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	75
2.1 Seznam použitých chemikálií a přístrojů.....	75
2.2 Příprava katalyzátoru.....	76
2.2.1 Příprava Li-Al MMOs.....	76

2.2.2	Příprava mědí modifikovaných Li-Al MMOs	77
2.3	Charakterizace připravených vzorků	78
2.3.1	Termická analýza Li-Al LDHs	78
2.3.2	Prvková analýza Li-Al a mědí modifikovaných MMOs	79
2.3.3	Rentgenová difraktometrie.....	80
2.3.4	Skenovací elektronová mikroskopie	81
2.3.5	Teplotně programované techniky	82
2.3.6	N ₂ -fyzisorpce	84
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	86
3.1	Charakterizace Li-Al LDHs	86
3.1.1	Rentgenová difraktometrie.....	86
3.1.2	Termická analýza	89
3.1.3	Morfologie.....	92
3.2	Charakterizace Li-Al MMOs	94
3.2.1	Rentgenová difraktometrie.....	94
3.2.2	Prvková analýza.....	98
3.2.3	N ₂ -fyzisorpce	100
3.2.4	Acidobazické vlastnosti povrchu	104
3.2.5	Morfologie.....	109
3.3	Charakterizace mědí modifikovaných Li-Al MMOs.....	111
3.3.1	Rentgenová difraktometrie.....	111
3.3.2	Prvková analýza.....	116
3.3.3	N ₂ -fyzisorpce	118
3.3.4	Acidobazické vlastnosti povrchu	122
3.3.5	Redoxní vlastnosti.....	128
3.3.6	Morfologie a chemické složení povrchu.....	140

4 ZÁVĚR.....	148
POUŽITÁ LITERATURA	150
SEZNAM PŘÍLOH.....	173
PŘÍLOHY	174

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 Znázornění struktury LDHs (podle [1, 2])	26
Obrázek 2 Struktura brucitu (vlevo) a gibbsitu (vpravo) (podle [10, 11])	28
Obrázek 3 Znázornění struktury Li-Al LDHs, pohled z boku (nahore) pohled shora (dole) (podle [7]).....	28
Obrázek 4 TGA záznamy Li-Al LDHs s různými interkalovanými anionty (převzato z [16, 17])	29
Obrázek 5 Znázornění průběhu regenerace struktury LDHs (podle [18])	30
Obrázek 6 Strukturní vzorce močoviny a HMT	32
Obrázek 7 Schéma vybraných metod přípravy LDHs (podle [24])	38
Obrázek 8 Znázornění struktury spinelu (vlevo) a perovskitu (vpravo) (podle [59, 60])	42
Obrázek 9 Znázornění struktury α - a γ -LiAlO ₂ (podle [61, 62])	43
Obrázek 10 Distribuce specifického povrchu Li-Al MMOs v závislosti na kalcinační teplotě (data z Tabulka 2)	44
Obrázek 11 Acidobazická struktura povrchu γ -Al ₂ O ₃ (podle [72, 73])	45
Obrázek 12 Struktura melaminu (vlevo) a protonovaného melaminu (vpravo).....	49
Obrázek 13 Podíl průmyslově významných heterogenních katalyzátorů a přehled průmyslových procesů využívajících acidobazickou katalýzu (data převzata z [88])	51
Obrázek 14 Schematické znázornění využití Li-Al MMOs (autor).....	52
Obrázek 15 Schematické znázornění využití Li-Cu-Al MMOs (autor, [90])	52
Obrázek 16 znázornění selektivní oxidace povrchově dostupných atomů mědi (autor)	55
Obrázek 17 Schéma aparatury pro TP techniky (inspirováno obrázkem z [101])	56
Obrázek 18 Znázornění vyhodnocení záznamu z TP techniky (autor).....	57
Obrázek 19 Znázornění fyzisorpce a chemisorpce (autor)	58
Obrázek 20 Schematické znázornění volumetrické adsorpční aparatury (podle [104])	60
Obrázek 21 Klasifikace jednotlivých typů izoterem (podle [108]).....	61
Obrázek 22 Klasifikace hysterezních smyček a znázornění typu pórů (podle [108, 110, 111]).....	62

Obrázek 23 Graf distribuce velikosti pórů (autor)	63
Obrázek 24 Znázornění difrakce rentgenového záření na krystalické látce (podle [116])	64
Obrázek 25 Schéma práškového difraktometru (podle [114, 117])	66
Obrázek 26 Základní popis difraktogramu (autor, [116])	66
Obrázek 27 Schematické znázornění interakce primárního svazku elektronů se vzorkem (podle [118])	67
Obrázek 28 Schéma skenovací elektronového mikroskopu (podle [69, 119])	68
Obrázek 29 Přehled stanovovaných prvků spolu s jejich charakteristickými hodnotami (m/z) (převzato a upraveno z [122])	70
Obrázek 30 Schéma ICP-MS (podle [126, 127])	72
Obrázek 31 Schéma TGA-DSC přístroje (podle [130, 132, 133])	73
Obrázek 32 Znázornění vyhodnocení TGA (vlevo) a DSC (vpravo) křivek (podle [129, 134])	74
Obrázek 33 Schematické znázornění postupu přípravy katalyzátoru (autor)	78
Obrázek 34 Přístroj pro simultánní termickou analýzu (vlevo) a pohled na měřící celu (vlevo) (autor)	79
Obrázek 35 Mikrovlnný reaktor (vlevo) a ICP-MS (vpravo) (autor)	80
Obrázek 36 Rentgenový difraktometr pro práškové vzorky (vlevo) a pohled na kapilární měření (vpravo) (autor)	81
Obrázek 37 Skenovací elektronový mikroskop (vlevo) a pohled na měřící celu (vpravo) (autor)	82
Obrázek 38 Aparatura pro TP techniky (vlevo) a schematické znázornění zapojení (vpravo) (autor)	85
Obrázek 39 Aparatura pro fyzisorpci s degas kolonou (vlevo) a schematické znázornění degas kolony (vpravo nahoře) a fyzisorpční aparatury (vpravo dole) (autor)	85
Obrázek 40 XRD difraktogramy Li-Al LDHs (Lit. [5, 10])	87
Obrázek 41 TGA-DTG-DSC záznam pro Li-Al LDHs s Li/Al=5:1	89
Obrázek 42 TGA-DTG-DSC záznam pro Li-Al LDHs s Li/Al=3:1	90
Obrázek 43 TGA-DTG-DSC záznam pro Li-Al LDHs s Li/Al=1:5	90

Obrázek 44 TGA-MS záznam pro Li-Al LDHs s Li/Al=3:1.....	91
Obrázek 45 SEM analýza Li-Al LDHs.....	92
Obrázek 46 Morfologie a distribuce velikosti částic Li-Al LDHs s Li/Al=3:1	93
Obrázek 47 XRD difraktogramy pro Li-Al LDHs a MMOs s Li/Al=3:1.....	95
Obrázek 48 XRD difraktogramy Li-Al MMOs (Lit. [61, 62, 147, 148]).....	96
Obrázek 49 Graf závislosti $RPI_{\alpha-LiAlO_2}$ a $D_{303}=f(n_{Li}/n_{Al})_{vst.}$ pro Li-Al MMOs	97
Obrázek 50 Prvkové složení Li-Al MMOs.....	99
Obrázek 51 Graf závislosti $(n_{Li}/n_{Al})_{MMOs}=f(n_{Li}/n_{Al})_{vst.}$	99
Obrázek 52 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=5:1.....	100
Obrázek 53 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1.....	101
Obrázek 54 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=2:1.....	101
Obrázek 55 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:1.....	102
Obrázek 56 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:2.....	102
Obrázek 57 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:5.....	103
Obrázek 58 Distribuce specifického povrchu Li-Al MMOs v závislosti na kalcinační teplotě II (data z Tabulka 2).....	104
Obrázek 59 TPD-CO ₂ záznamy pro Li-Al MMOs	105
Obrázek 60 TPD-NH ₃ záznamy pro Li-Al MMOs.....	106
Obrázek 61 Závislost CBS a CAS na poměru $(n_{Li}/n_{Al})_{vst.}$	106
Obrázek 62 Závislost poměru CAS/CBS na poměru $(n_{Li}/n_{Al})_{vst.}$	108
Obrázek 63 Graf závislosti CBS= $f(RPI_{\alpha-LiAlO_2})$	108
Obrázek 64 SEM analýza Li-Al MMOs s Li/Al=5:1.....	109
Obrázek 65 SEM analýza Li-Al MMOs s Li/Al=3:1.....	110
Obrázek 66 SEM analýza Li-Al MMOs s Li/Al=1:5.....	110
Obrázek 67 Morfologie a distribuce velikosti částic Li-Al MMOs s Li/Al=3:1	111
Obrázek 68 XRD difraktogramy Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem (Lit. [61, 147, 150]).....	112
Obrázek 69 XRD difraktogramy Li-Al MMOs s 2 % Cu a melaminem (Lit. [61, 147, 150]).....	113
Obrázek 70 XRD difraktogramy Li-Al MMOs s 0,6 % Cu a melaminem (Lit. [61, 147, 150]).....	114

Obrázek 71 XRD difraktogramy Li-Al MMOs s 10 % Cu (Lit. [61, 147, 150])	115
Obrázek 72 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=5:1, 10 % Cu a melaminem.....	118
Obrázek 73 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1, 10 % Cu a melaminem.....	119
Obrázek 74 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:5, 10 % Cu a melaminem.....	119
Obrázek 75 Porovnání specifického povrchu	120
Obrázek 76 Porovnání velikosti pórů.....	121
Obrázek 77 Porovnání objemu pórů	121
Obrázek 78 TPD-CO ₂ záznamy pro Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem.....	122
Obrázek 79 TPD-NH ₃ záznamy pro Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem	123
Obrázek 80 TPD-CO ₂ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1.....	123
Obrázek 81 TPD-NH ₃ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1	124
Obrázek 82 Normované TPD-CO ₂ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1	124
Obrázek 83 Normované TPD-NH ₃ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1	125
Obrázek 84 Porovnání CAS	126
Obrázek 85 Porovnání CBS.....	127
Obrázek 86 Porovnání CAS a CBS pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1.....	127
Obrázek 87 Inkorporace částic mědi do γ -Al ₂ O ₃ (110) (podle [161]).....	129
Obrázek 88 TPR-H ₂ záznamy Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem.....	129
Obrázek 89 TPR-H ₂ záznamy Li-Al MMOs s 2 % Cu a melaminem.....	130
Obrázek 90 TPR-H ₂ záznamy Li-Al MMOs s 0,6 % Cu a melaminem	130
Obrázek 91 TPR-H ₂ záznamy Li-Al MMOs s 10 % Cu	131
Obrázek 92 Graf závislosti $n_{H_2}=f(w_{Cu})$ pro Li-Al MMOs s Li/Al=5:1 s melaminem	131
Obrázek 93 Graf závislosti $n_{H_2}=f(w_{Cu})$ pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1 s melaminem	132
Obrázek 94 Graf závislosti $n_{H_2}=f(w_{Cu})$ pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:5 s melaminem	132
Obrázek 95 Porovnání disperze	135
Obrázek 96 Porovnání průměrné velikosti částic mědi.....	135
Obrázek 97 Porovnání specifického povrchu mědi	136
Obrázek 98 Porovnání specifického povrchu mědi II.....	136
Obrázek 99 Porovnání průměrného oxidačního stavu mědi.....	137
Obrázek 100 Graf závislosti $D=f(w_{Cu})$ pro vzorky s melaminem	138
Obrázek 101 Graf závislosti $d_p=f(w_{Cu})$ pro vzorky s melaminem	139

Obrázek 102	Graf závislosti $S_{Cu}=f(w_{Cu})$ pro vzorky s melaminem.....	139
Obrázek 103	SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=5:1, 10 % Cu a melaminem.....	140
Obrázek 104	SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=3:1, 10 % Cu a melaminem.....	141
Obrázek 105	SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=1:5, 10 % Cu a melaminem.....	141
Obrázek 106	SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=5:1, 2 % Cu a melaminem.....	142
Obrázek 107	SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=3:1, 2 % Cu a melaminem.....	142
Obrázek 108	SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=1:5, 2 % Cu a melaminem.....	143
Obrázek 109	SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=5:1, 0,6 % Cu a melaminem.....	143
Obrázek 110	SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=3:1, 0,6 % Cu a melaminem.....	144
Obrázek 111	SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=1:5, 0,6 % a melamin	144
Obrázek 112	SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=5:1 a 10 % Cu.....	145
Obrázek 113	SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=3:1 a 10 % Cu.....	145
Obrázek 114	SEM-EDS Li-Al MMOs s Li-Al=1:5 a 10 % Cu.....	146

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Přehled možných sloučenin přítomných v systému $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ([55–58])	42
Tabulka 2 Stanovené hodnoty specifického povrchu Li-Al MMOs	44
Tabulka 3 Porovnání vybraných metod přípravy MMOs z LDHs (převzato z [50])..	47
Tabulka 4 Vybrané metody přípravy Li-Al MMOs	47
Tabulka 5 Přehled charakterizačních technik pro charakterizaci heterogenních katalyzátorů (převzato z [91])	53
Tabulka 6 Výpočty parametrů povrchově dostupných atomů mědi ([96]).....	55
Tabulka 7 Přehled základních rozdílů mezi fyzisorpcí a chemisorpcí (převzato z [103, 104]).....	58
Tabulka 8 Výpočet velikosti pórů (převzato z [106]).....	62
Tabulka 9 Vztahy pro výpočet strukturních parametrů z XRD.....	65
Tabulka 10 Seznam použitých chemikálií	75
Tabulka 11 Seznam použitých přístrojů	76
Tabulka 12 Parametry mikrovlnného rozkladu	80
Tabulka 13 Podmínky TPD- CO_2 experimentu	83
Tabulka 14 Podmínky TPD- NH_3 experimentu.....	83
Tabulka 15 Podmínky TPR- H_2 experimentu.....	84
Tabulka 16 Stanovené parametry z XRD měření pro Li-Al LDHs s Li/Al=5:1	87
Tabulka 17 Stanovené parametry z XRD měření pro Li-Al LDHs s Li/Al=3:1	88
Tabulka 18 Stanovené parametry z XRD měření pro Li-Al LDHs s Li/Al=1:5	88
Tabulka 19 Porovnání strukturních parametrů a CI připravených Li-Al LDHs	88
Tabulka 20 Jednotlivé procesy při termickém rozkladu Li-Al LDHs	91
Tabulka 21 Stanovené parametry z XRD měření pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1	94
Tabulka 22 Identifikace fází ([61, 62, 147])	95
Tabulka 23 Strukturní parametry Li-Al MMOs získané z XRD analýzy	97
Tabulka 24 Výsledky prvkové analýzy Li-Al MMOs.....	98
Tabulka 25 Charakteristiky povrchu a pórů Li-Al MMOs	103
Tabulka 26 Acidobazické vlastnosti povrchu Li-Al MMOs	107
Tabulka 27 Jednotlivé příspěvky k CBS získané dekonvolucí	107

Tabulka 28 Strukturní parametry mědi modifikovaných Li-Al MMOs získané z XRD analýzy	115
Tabulka 29 Identifikace fází ([61, 147, 150])	116
Tabulka 30 Výsledky prvkové analýzy mědi modifikovaných Li-Al MMOs.....	117
Tabulka 31 Charakteristiky povrchu a pórů Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem	120
Tabulka 32 Acidobazické vlastnosti povrchu mědi modifikovaných Li-Al MMOs .	126
Tabulka 33 Jednotlivé příspěvky k CBS získané dekonvolucí a porovnání rozdílů .	126
Tabulka 34 Redoxní vlastnosti mědi modifikovaných Li-Al MMOs	133
Tabulka 35 Povrchové charakteristiky mědi na modifikovaných Li-Al MMOs.....	133
Tabulka 36 Porovnání stanovené koncentrace Cu pomocí ICP-OES a SEM-EDS	147

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

<i>a, b, c</i>	Mřížkové parametry (<i>nm</i>)
<i>a₀</i>	Rozměr, který odpovídá nejkratší vzdálenosti mezi sousedními kationty v oktaedrických vrstvách (<i>nm</i>)
<i>A_{amorf.}</i>	Je plocha pod difrakčními píky, které odpovídají amorfní fázi (<i>a. u. °</i>)
Acac	Acetylaceton (pentan-2,4-dion)
<i>A_{kryst.}</i>	Je plocha pod difrakčními píky, které odpovídají krystalické fázi (<i>a. u. °</i>)
angl.	Anglicky
<i>au (a.u., AU)</i>	<i>Arbitrary unit</i> – arbitrární jednotka
BET	Brunauer-Emmet-Teller (izoterma)
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
<i>C</i>	Konstanta v rovnici BET izotermy (–)
<i>CAS</i>	<i>Concentration of Acidic Sites</i> – celková koncentrace kyselých center
<i>CBS</i>	<i>Concentration of Basic Sites</i> – celková koncentrace bazických center
<i>CI</i>	<i>Crystallinity Index</i> – index krystalinity (%)
<i>d</i>	Charakteristický průměr pórů (<i>nm</i>)
<i>D</i>	Disperze atomů mědi (%)
<i>d₀₀₃</i>	Vyjadřuje vzdálenost mezi vrstvami (<i>nm</i>)
DFT	<i>Density Functional Theory</i> – teorie funkcionálu hustoty
<i>d_{hkl}</i>	Mezirovinná vzdálenost v krystalu (<i>nm</i>)
<i>D_{hkl}</i>	Velikost krystalitů (<i>nm</i>)
<i>d_p</i>	Průměrná velikost povrchově dostupných částic mědi (<i>nm</i>)
DSC	Differential Scanning Calorimetry – diferenční skenovací kalorimetrie
EDS (EDX)	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> – energiově disperzní (rentgenová) spektrometrie
Endo	Endotermický děj

event.	Eventuelně
Exo	Exotermický děj
Exp.	Experimentální
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Ester</i> – methylester řepkového oleje (MEŘO)
hm. (%)	Hmotnostní (procenta)
HMT	Hexamethylentetramin
HV	<i>High Vacuum</i> – vysoké vakuum
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i> – mezinárodní centrum pro difrakční data
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> - hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> – optická emisní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
<i>I_{fáze}</i>	Intenzita signálu dané fáze – výška nebo plocha (<i>a. u.</i> nebo <i>a. u. °</i>)
<i>I_{Rel}</i>	Relativní intenzita (%)
IUPAC	<i>International Union for Pure and Applied Chemistry</i> – mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
IWI	<i>Incipient Wetness Impregnation</i>
<i>K</i>	Tvarový faktor Scherrerovy rovnice (–)
Kat.	Katalyzátor
KP	Koprecipitační metoda
<i>l</i>	Velikost částic (μm)
LDHs	<i>Layered Double Hydroxides</i> – podvojně vrstevnaté hydroxidy
Lit.	Literatura
<i>m</i>	Hmotnost vzorku (<i>g</i>)
M	<i>Moderate</i> – označuje středně silná bazická centra
<i>m/z</i>	Hmotnost iontu (fragmentu) dělená jeho nábojem (–)
<i>M_{Cu}</i>	Molární hmotnost mědi ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

MČ	Metoda využívající hydrolýzu močoviny
MFC	<i>Mass Flow Controller</i> – regulátor hmotnostního průtoku
MCH	Metoda hydrotermálního zpracování
MMOs	<i>Mixed Metal Oxides</i> – směsné oxidy kovů
MS	<i>Mass Spectrometer(y)</i> – hmotnostní spektrometr(ie)
n	Řád difrakce (–)
n.i.	Neidentifikováno
n^a	Adsorbované množství plynu ($mol \cdot g^{-1}$)
N_A	Avogadrova konstanta ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$)
n^a_m	Naadsorbované množství plynu při pokrytí povrchu monomolekulární vrstvou ($mol \cdot g^{-1}$)
n_{XY}	Látkové množství sloučeniny XY (mol)
p	Tlak (bar)
p_0	Standardní tlak (–)
PC	<i>Personal Computer</i> – osobní počítač
PDF2, PDF4	<i>Powder Diffraction File</i> – databáze rentgenových difraktogramů
pH	Vodíkový exponent
p_r	Relativní tlak (–)
$P_{reaktor}$	Výkon mikrovlnného reaktoru (kW)
PXRD	<i>Powder X-ray Diffraction</i> – rentgenová prášková analýza
RPI	<i>Relative Peak Intensity</i> – relativní intenzita píku dané fáze (%)
RTG	Rentgenové (záření)
S	<i>Strong</i> – označuje silná bazická centra
S_{BET}	Specifický povrch stanovený z BET izotermy ($m^2 \cdot g^{-1}$)
S_{Cu}	Specifický povrch částic mědi ($m^2 \cdot g^{-1}$ nebo $m^2 \cdot g_{Cu}^{-1}$)
SCXRD	<i>Single Crystal X-ray Diffraction</i> – rentgenová monokrystalová analýza
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> – skenovací elektronová mikroskopie

SSA	<i>Specific Surface Area</i> – specifický povrch ($m^2 \cdot g^{-1}$)
STA	<i>Simultaneous Thermal Analysis</i> – simultánní termická analýza
STP	<i>Standard Temperature and Pressure</i> – standardní teplota a tlak (273,15 K a 100 kPa)
Surf.	<i>Surface</i> – označuje povrch
T	Teplota ($^{\circ}C$)
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i> – tepelně vodivostní detektor
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> – transmisní elektronová mikroskopie
T_{endset}	Extrapolovaný endset – teplota, při které končí daný proces ($^{\circ}C$)
TGA	Thermogravimetry(ic Analysis) – termogravimetrie
t_{hold}	Doba setrvání na teplotě (<i>min</i>)
t_{kalc}	Doba kalcinace (<i>h</i>)
T_{kalc}	Kalcinační teplota ($^{\circ}C$)
TMAH	Tetramethylamonium hydroxid
T_{onset}	Extrapolovaný onset – teplota, při které začíná daný proces ($^{\circ}C$)
Total (T)	Označuje celkové množství
TP	<i>Temperature Programmed</i> – teplotně programované (techniky)
TPD	<i>Temperature Programmed Desorption</i> – teplotně programovaná desorpce
T_{pik}	Teplota v maximu píku ($^{\circ}C$)
TPO	<i>Temperature Programmed Oxidation</i> – teplotně programovaná oxidace
TPR	<i>Temperature Programmed Reduction</i> – teplotně programovaná redukce
TPSR	<i>Temperature Programmed Surface Reaction</i> – teplotně programovaná povrchová reakce
t_{ramp}	Doba náběhu teploty (<i>min</i>)
UHV	<i>Ultra-High Vacuum</i> – ultravysoké vakuum

V^a	Adsorbované množství plynu ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
$V_{H2(N2O)}$	Objem vodíku spotřebovaný na redukcí vzorku po selektivní oxidaci oxidem dusným ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
$V_{pr \approx 1}$	Objem pórů stanovený při relativním tlaku blízkém hodnotě 1 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
vst.	Vstupní
w	Hmotnostní zlomek (%)
W	<i>Weak</i> - označuje slabá bazická centra
w_{Cu-T}	Teoretický hmotnostní obsah mědi ve vzorku (%)
XRD	<i>X-ray Diffraction</i> - rentgenová difraktometrie
z	Průměrný oxidační stav (-)
z angl.	Z angličtiny
α	Plocha průřezu adsorbované molekuly plynu (m^2)
α_{Cu}	Plocha průřezu atomu mědi (m^2)
β	Šířka píku v polovině výšky (<i>rad</i>)
Δ	Zvýšená teplota (označení v reakčních schématech)
Δm	Změna hmotnosti (%)
θ	Úhel odrazu difraktovaného rentgenového záření (°)
λ	Vlnová délka (<i>nm</i>)
ρ_{Cu}	Hustota kovové mědi ($g \cdot cm^{-3}$)
Φ	Tepelný tok ($W = J \cdot s^{-1}$)

TERMINOLOGIE

Aglomerace	Probíhá při srážení a jedná se o shlukování sraženiny do větších celků (tzv. aglomerátů).
Bifunkční katalyzátor	Je katalyzátor, který má dvě různá katalytická centra, díky kterým může katalyzovat dva různé typy reakcí.
Interkalace	Proces, při kterém je molekula nebo iont umístěn do hostitelské mřížky.
Kalcinace	Jedná se o chemický děj, při kterém se látka zahřívá na vysokou teplotu v atmosféře vzduchu nebo kyslíku.
Katalyticky aktivní prvek	Jedná se o chemickou látku, která usnadňuje a urychluje chemickou reakci tím, že snižuje její aktivační energii.
Krystalit	Je malá, jednotlivá krystalická oblast uvnitř pevné látky, kde jsou atomy uspořádány pravidelně podle krystalové mřížky.
Mitigace	V kontextu environmentální chemie se jedná o proces snižování emisí skleníkových plynů a posilování jejich propadů.
Nosič	Jedná se o chemickou sloučeninu, na jejímž povrchu je nanese vrstva katalyticky aktivního prvku (kovu).
Pyrolýza	Jedná se o chemický děj, při kterém se látka zahřívá na vysokou teplotu v inertní atmosféře.
Slinování	Je tepelný proces, při kterém dochází k částečnému spojování částic pevné látky bez jejich úplného tavení.
Sonochemické metody	Jsou chemické a fyzikálně-chemické procesy, které využívají působení ultrazvukových vln ke generování extrémních lokálních podmínek, jako jsou vysoké teploty, tlaky a intenzivní turbulence v důsledku akustické kavitace.

ÚVOD

Vrstevnaté podvojně hydroxidy představují skupinu anorganických látek s širokým spektrem aplikací, od katalýzy až po biomedicínální materiály. Jejich unikátní struktura, umožňující snadnou modifikaci chemického složení a texturních vlastností, z nich činí atraktivní prekurzory pro přípravu směsných oxidů kovů s přesně požadovanými vlastnostmi a složením. Tato diplomová práce se zaměřuje na syntézu Li-Al směsných oxidů z Li-Al podvojných vrstevnatých hydroxidů s různými vstupními poměry $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ a následnou impregnací těchto oxidů jednak samotnou mědí a také kombinací mědi a melaminu.

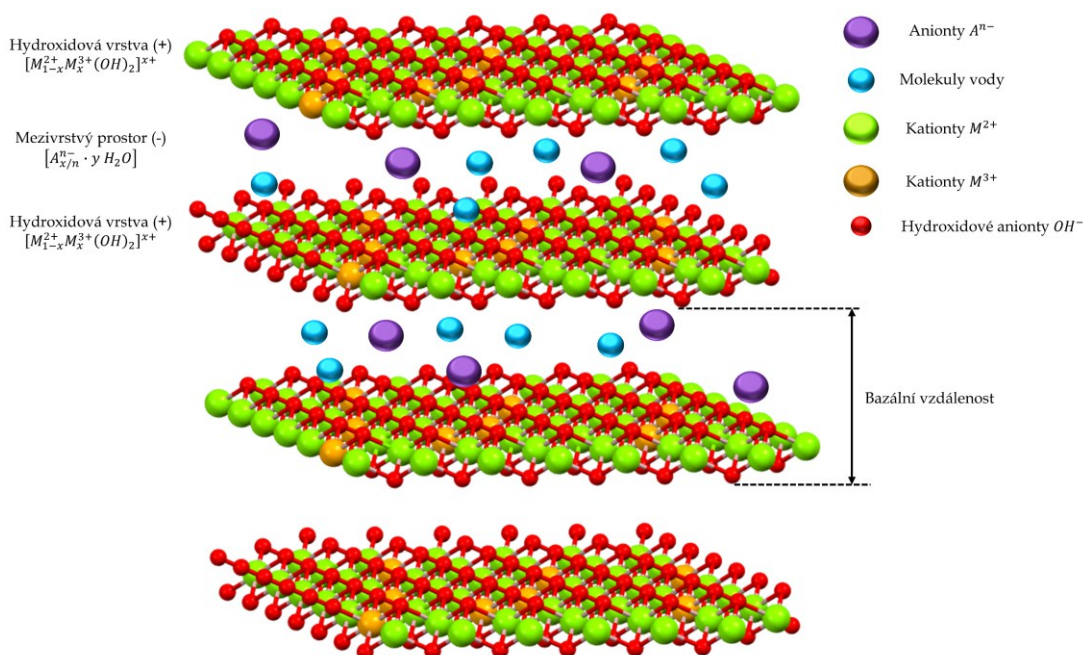
Teoretická část této práce poskytuje komplexní přehled o vlastnostech, přípravě a využití podvojných vrstevnatých hydroxidů a směsných oxidů kovů, a to jak v obecně rovině, tak i s konkrétním zaměřením na matrice obsahující Li-Al. Dále se zabývá charakterizačními technikami, které jsou nezbytné pro detailní analýzu těchto materiálů, včetně termické analýzy, rentgenové difraktometrie, skenovací elektronové mikroskopie, N_2 -fyzisorpce, teplotně programovaných technik a hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu.

Experimentální část práce se zaměřuje na optimalizaci syntézy Li-Al LDHs s různými vstupními molárními poměry $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ a následnou přípravu Li-Al směsných oxidů kalcinací těchto prekurzorů. Dále se zabývá impregnací těchto oxidů jednak samotnou mědí a kombinací mědi a melaminu a podrobnou charakterizací takto připravených materiálů pomocí výše zmíněných technik. Cílem této práce je získat hlubší pochopení vztahu mezi složením, strukturou a vlastnostmi Li-Al směsných oxidů a jejich forem modifikovaných mědí, což může přispět k optimalizaci přípravy těchto materiálů pro budoucí aplikace, například v oblasti heterogenní katalýzy (jako potenciální bifunkční katalyzátory zejména pro Guerbetovu reakci).

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Podvojně vrstevnaté hydroxidy

Podvojně vrstevnaté hydroxidy (z angl. *Layered Double Hydroxides*, LDHs), též známy pod označením sloučeniny typu hydrotalcitu (angl. *Hydrotalcite-like compounds*) nebo aniontové jíly (angl. *anionic clays*) jsou vrstevnaté materiály, které jsou z krystalochemického hlediska odvozeny ze struktury brucitu (hydroxidu hořečnatého – $Mg(OH)_2$). V brucitu jsou hořečnaté kationty oktaedricky koordinovány šesti hydroxidovými anionty a tvoří tak oktaedrická uskupení $[Mg(OH)_6]$, která vytváří nekonečné ploché vrstvy spojené navzájem pomocí vodíkových můstků (2D struktura). U LDHs je část dvojmocných kationtů M^{2+} (např. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) nahrazena trojmocnými M^{3+} (např. Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+}). Tím se původně neutrální hydroxidové vrstvy stávají kladně nabitými. Tento náboj je kompenzován záporně nabitými anionty A^{n-} (např. OH^- , Cl^- , Br^- , NO_3^-), které se nacházejí mezi vrstvami spolu s molekulami vody. Schematické znázornění struktury LDHs je uvedeno na obrázku (Obrázek 1). Složení LDHs lze tedy vyjádřit obecným vzorcem $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-} \cdot y H_2O]$, kde n představuje náboj, x představuje molární poměr dvojmocných a trojmocných kationtů, který se obvykle pohybuje v rozmezí 2,0 až 6,0 [1] a y představuje počet interkalovaných molekul vody [1–4].

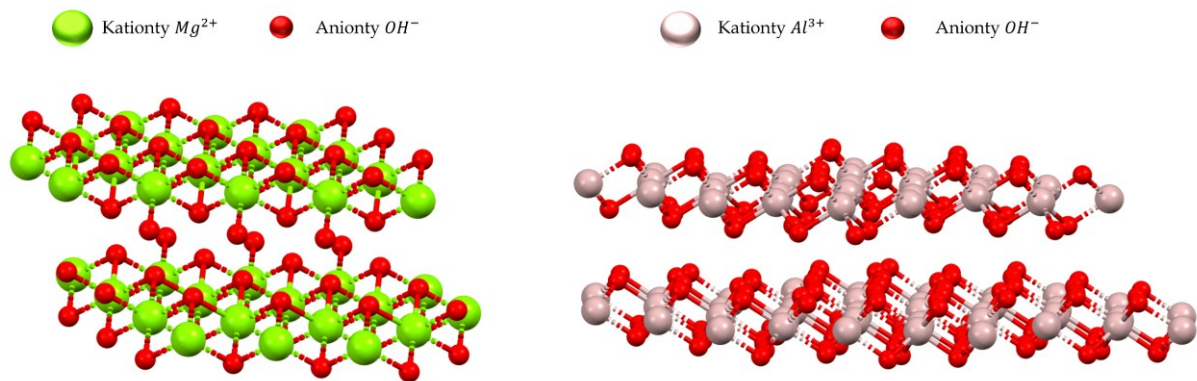


Obrázek 1 Znázornění struktury LDHs (podle [1, 2])

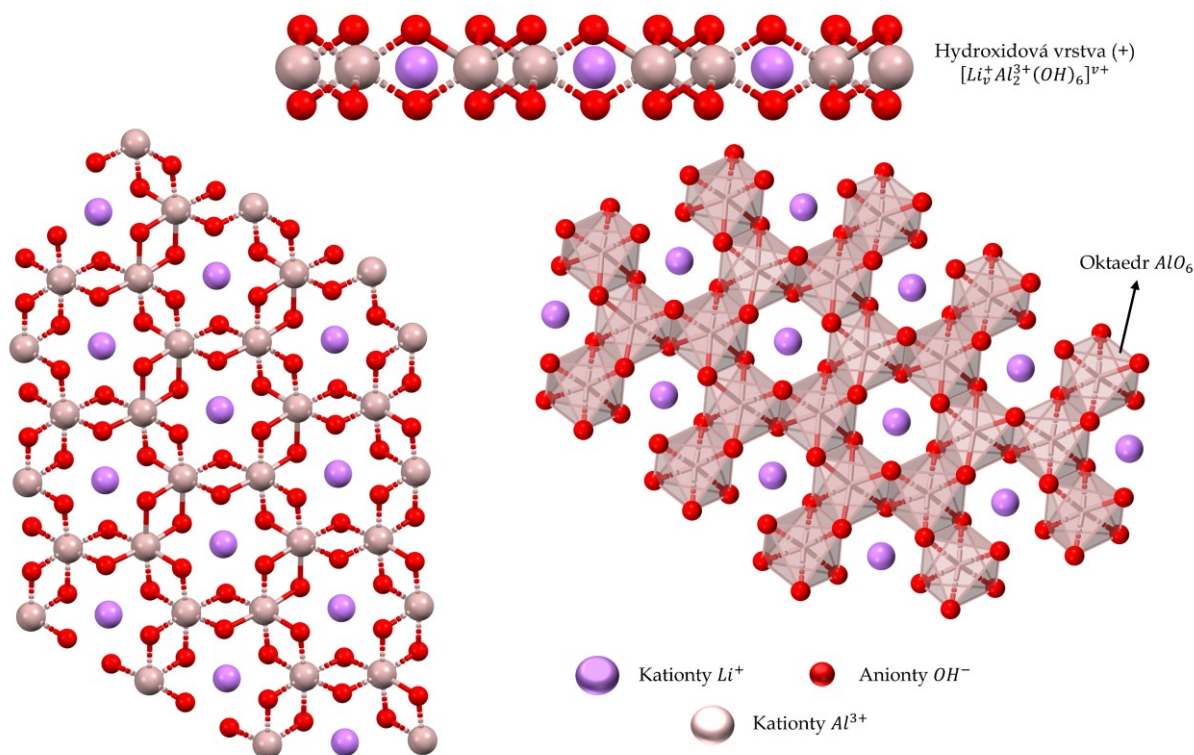
U LDHs nemusí dojít pouze k náhradě dvojmocných kationtů trojmocnými, ale i jednomocnými M^+ (např. Li^+ , K^+ , Na^+) nebo čtyřmocnými M^{4+} (např. Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+}) kationty. Li-Al LDHs představují specifickou třídu, ve které hydroxidová vrstva obsahuje kationy Li^+ a Al^{3+} . Typický molární poměr Li/Al v hydroxidové vrstvě je 1:2, který vede k tomu, že hydroxidová vrstva nese jeden jednotkový kladný náboj navíc. Obecný vzorec Li-Al LDHs lze vyjádřit $[Li_vAl_2(OH)_6][A_{v/n}^{n-} \cdot y H_2O]$, kde $v \leq 1$. Vrstvy s trojvaznými kationty hliníku se označují jako dioktaedrické a jsou obsazeny jen dvě ze tří oktaedrických pozic (třetí je vakantní). Uspořádání iontů Li a Al v oktaedrických vrstvách je specifické, ionty lithia obsazují jednu třetinu oktaedrických pozic v rámci vrstev $Al(OH)_3$, které byly dříve neobsazené (vakantní pozice). Ionty hliníku obsazují zbývající dvě třetiny oktaedrických pozic. Specifický poměr 1:2 mezi Li a Al je zásadní pro rovnováhu náboje a tvorbu struktury Li-Al LDHs, obsazení specifických oktaedrických pozic ionty lithia je klíčovým strukturním znakem, který je odlišuje od jiných LDHs. Toto specifické uspořádání určuje hustotu náboje vrstev, což následně ovlivňuje typ a množství mezivrstevních aniontů potřebných pro nábojovou neutralitu LDHs [5-7].

Li-Al LDHs jsou z krystalochemického hlediska odvozeny ze struktury gibbsitu nebo bayeritu (modifikace hydroxidu hlinitého $Al(OH)_3$). V gibbsitu i bayeritu jsou hlinité kationty oktaedricky koordinovány šesti hydroxidovými anionty a tvoří tak oktaedrická uskupení $[Al(OH)_6]$, která podobně jako u brucitu tvoří nekonečné ploché vrstvy navzájem spojené pomocí vodíkových můstků [8, 9]. Na níže uvedených obrázcích jsou znázorněny struktury brucitu a gibbsitu (Obrázek 2) a struktura Li-Al LDHs (Obrázek 3).

Kromě synteticky připravených Li-Al LDHs existuje také přirozené vyskytující se minerál dritsit, jehož chemický vzorec je $[Li_2Al_4(OH)_{12}]Cl_2 \cdot 3 H_2O$. Dritsit má hexagonální krystalovou soustavu s prostorovou grupou $P6_3/mcm$. Minerál byl pojmenován po ruském krystalografovi a mineralogovi Viktoru Anatoljeviči Dritsovi [5].



Obrázek 2 Struktura brucitu (vlevo) a gibbsitu (vpravo) (podle [10, 11])



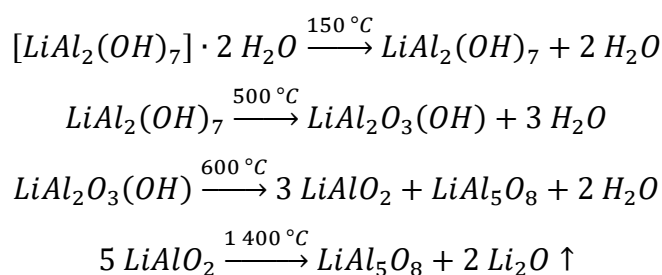
Obrázek 3 Znázornění struktury Li-Al LDHs, pohled z boku (nahore) pohled shora (dole) (podle [7])

1.1.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti LDHs

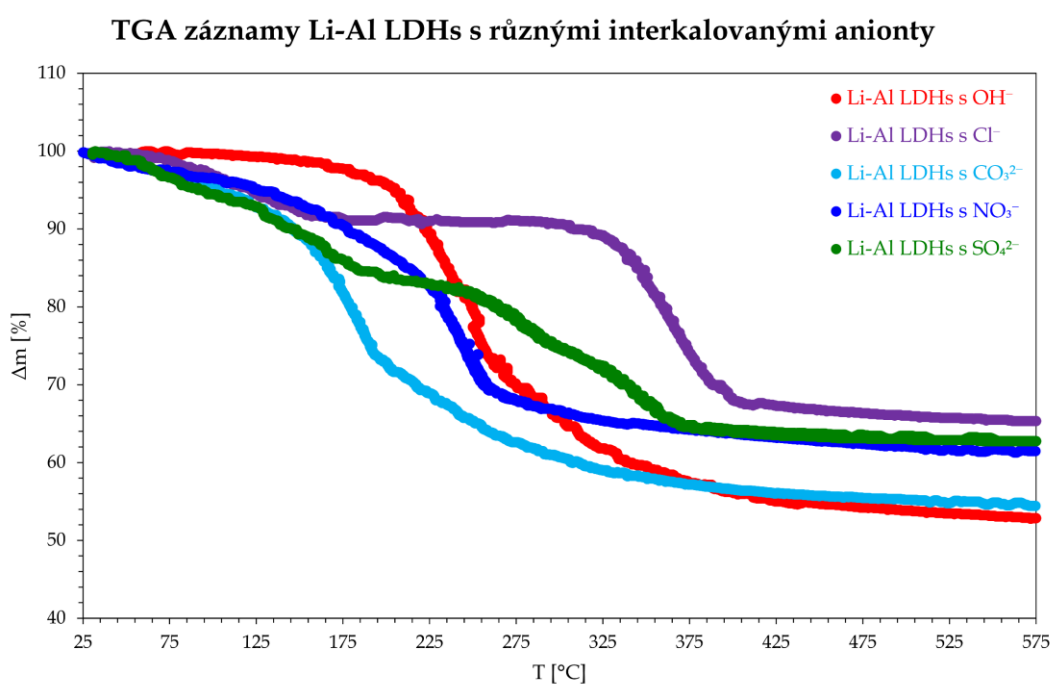
LDHs mají jedinečnou schopnost interkalovat širokou škálu aniontů (ať už anorganického nebo organického původu) do své struktury, díky čemuž jsou schopny iontové výměny (fungují jako anxy). Další význačnou vlastností LDHs je jejich vysoký specifický povrch (např. pro Li-Al LDHs je typická hodnota okolo $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [12]), který se však liší v závislosti na chemickém složení a metodě přípravy [1, 13].

U termické stability bylo zjištěno, že závisí na typu kationtů a interkalovaných aniontů, termický rozklad obvykle probíhá ve čtyřech hlavních fázích. Při první fázi (I) dochází k odstranění fyzikálně vázaných molekul vody k vnějšímu povrchu LDHs, ve druhé fázi (II) dochází k odstranění interkalovaných molekul vody, ve třetí fázi (III) dochází k tzv. dehydroxylaci (odstranění hydroxylových skupin ve formě vody z vrstev LDHs), při které dochází ke zborcení vrstevnaté struktury LDHs a v poslední fázi (IV) dochází k odstranění interkalovaných aniontů [1, 14].

U Li-Al LDHs závisí vzniklé produkty na molárním poměru Li/Al, druhu interkalovaného aniontu a také na kalcinační teplotě. U $[LiAl_2(OH)_7] \cdot 2 H_2O$ dochází podle [15] při termickém rozkladu k několika procesům:

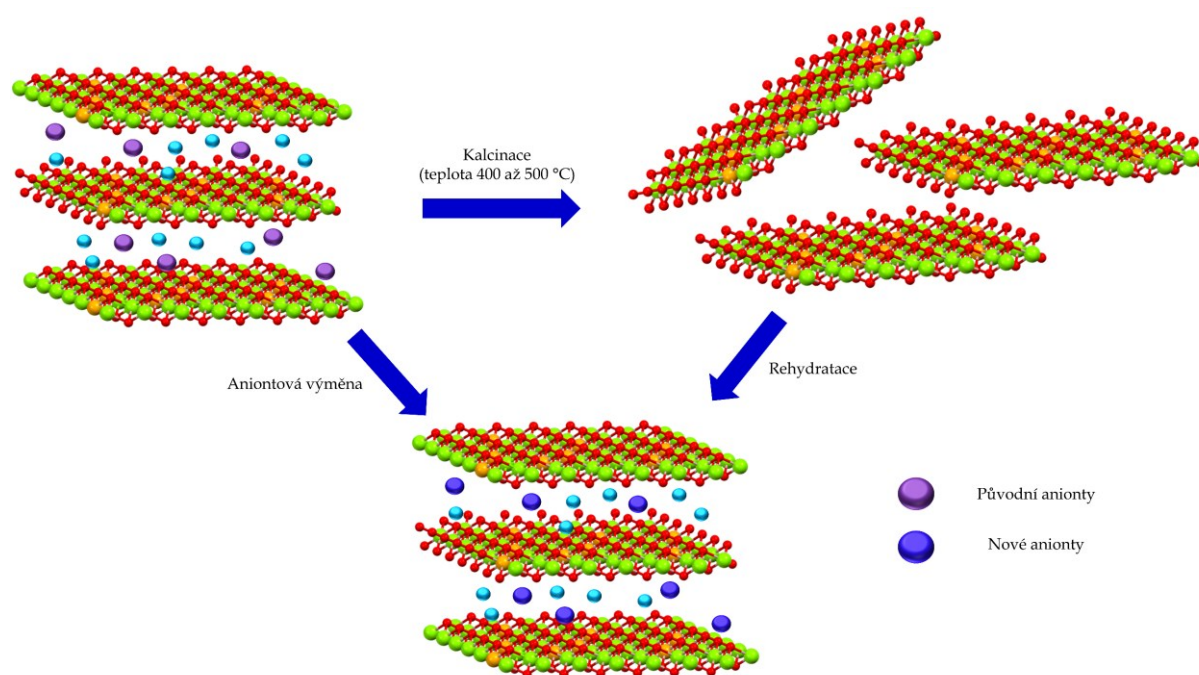


Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 4) jsou znázorněny TGA záznamy Li-Al LDHs s různými interkalovanými anionty.



Obrázek 4 TGA záznamy Li-Al LDHs s různými interkalovanými anionty (převzato z [16, 17])

U LDHs se vyskytuje tzv. **paměťový efekt**, což je schopnost LDHs regenerovat se na svou původní vrstevnatou strukturu po jejím tepelném rozkladu (kalcinaci) a následné rehydrataci. Při kalcinaci dochází k dehydroxylaci, čímž dojde ke zborcení vrstevnaté struktury LDHs, dojde také k odstranění interkalovaných aniontů a vzniku směsných oxidů kovů (z angl. *Mixed Metal Oxides*, MMOs). Vzniklé MMOs se suspendují ve vodě (či jiném rozpouštědle nebo roztoku aniontu, který se má interkalovat do struktury regenerovaného LDHs) a dojde k rehydrataci a opětovnému vzniku vrstevnaté struktury LDHs s původními nebo novými interkalovanými anionty (rehydratace byla pozorována hlavně u Mg-Al, Zn-Al, Ni-Al aj. a je závislá na kalcinační teplotě) [18–21]. Na níže uvedeném obrázku je znázorněn průběh regenerace LDHs (Obrázek 5).



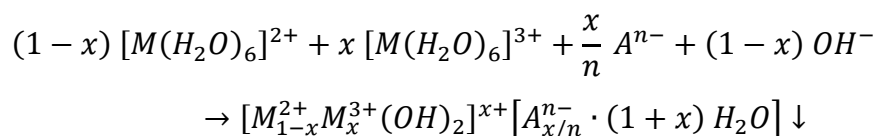
Obrázek 5 Znáznornění průběhu regenerace struktury LDHs (podle [18])

1.1.2 Metody přípravy LDHs

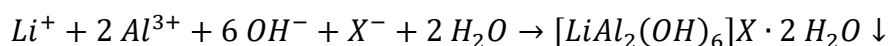
Hlavní faktory, které ovlivňují syntézu LDHs jsou kombinace kationtů kovů, teplota, doba zrání sraženiny, *pH* a na základě těchto faktorů se volí vhodná metoda syntézy. Pro syntézu LDHs existuje mnoho metod, dále v textu budou popsány vybrané metody syntézy [1, 22].

1.1.2.1 Koprecipitační metoda

Při této metodě dochází ke srážení hydroxidů kovů z vodného roztoku obsahujícího soli kovů. Srážení probíhá v alkalickém prostředí ($pH \geq 8$) a obvykle se jako srážecí činidlo používá vodný roztok hydroxidu draselného nebo sodného (event. s příměsí vodných roztoků alkalických uhličitánů). Vzniklá sraženina zraje při pokojové teplotě po dobu 24 hodin, poté se zfiltruje, promyje deionizovanou vodou a nechá vysušit v sušárně. Princip koprecipitační metody spočívá v kondenzaci hexaaqua komplexů kationtů kovů za vzniku brucitových vrstev. Koprecipitační metoda je oblíbená pro svou jednoduchost a schopnost produkovat LDHs s vysokou čistotou a homogenitou [1, 23, 24].

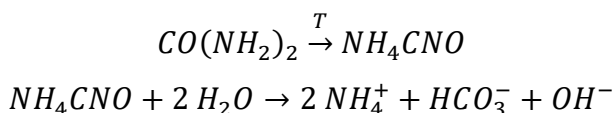


Podle [25] lze Li-Al LDHs připravit koprecipitační metodou dvěma způsoby, první způsob je anorganická syntéza, při které dochází ke koprecipitaci dvou roztoků při $pH = 8,5$. První roztok obsahuje dusičnan lithný a nonahydrát dusičnanu hlinitého, které jsou rozpuštěny v redestilované vodě tak, aby celková koncentrace kationtů (tj. $Li^+ + Al^{3+}$) činila $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Druhý roztok obsahuje hydroxid sodný rozpuštěný v redestilované vodě tak, aby jeho koncentrace činila rovněž $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Oba připravené roztoky jsou dávkovány do vsádkového reaktoru při laboratorní teplotě a v ochranné atmosféře dusíku. Reakční směs je kontinuálně míchána. Vzniklá sraženina se nechá zrát 18 h při teplotě $75 \text{ }^\circ\text{C}$ v ochranné atmosféře dusíku, poté se ochladí, zfiltruje a promyje redestilovanou vodou do neutrálního pH filtrátu. Připravený LDHs se suší v sušárně při teplotě $90 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 h v ochranné atmosféře dusíku. Druhým způsobem je organická syntéza, která se provádí stejným způsobem jako anorganická syntéza, avšak místo hydroxidu sodného je ke srážení používán 25% roztok tetramethylammonium hydroxidu (TMAH). Reakční podmínky i následné zpracování produktu je stejné jako u anorganické syntézy.

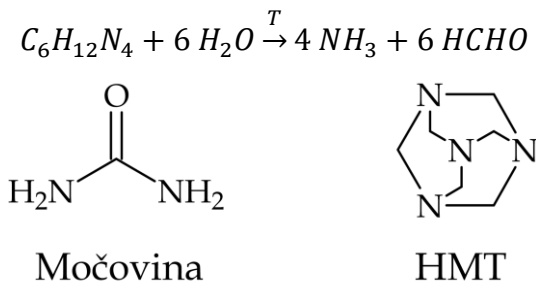


1.1.2.2 Metoda využívající hydrolýzu močoviny

Tato metoda využívá hydrolýzy močoviny při zvýšené teplotě (kolem 90 °C), při které vznikají hydroxidové anionty, které vedou ke zvýšení *pH* roztoku na hodnotu 10. Dochází opět ke srážení v alkalickém prostředí. Při hydrolýze močoviny vznikají také uhličitanové anionty, které se interkalují do mezivrstvého prostoru (a nelze je deinterkalovat, protože mají vysokou afinitu k LDHs). LDHs připravené touto metodou mají vysokou čistotu a krystalinitu. Výhodou močoviny je poměrně vysoká rozpustnost ve vodě (při 25 °C 352,8 g · dm⁻³ a při 90 °C 673,8 g · dm⁻³ [26]) a také možnost řízení rychlosti hydrolýzy pomocí změny teploty. Hydrolýza močoviny probíhá ve dvou krocích, při prvním (rychlost určujícím) kroku dochází k tvorbě kyanatanu amonného a ve druhém kroku k jeho hydrolýze:



Kromě močoviny lze k přípravě LDHs využít také hexamethylentetramin (HMT), HMT hydrolyzuje při zvýšené teplotě (kolem 110 °C) za vzniku amoniaku, který činí roztok alkalickým [1, 24, 27, 28].

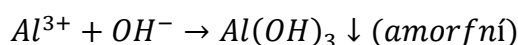
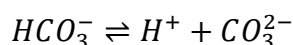
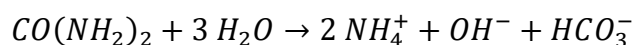


Obrázek 6 Strukturální vzorce močoviny a HMT

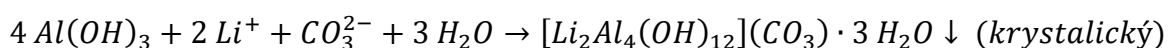
Podle [9] nebo [29] lze Li-Al LDHs připravit homogenním srážením hydrolýzou močoviny, při této syntéze se k roztoku lithných a hlinitých solí (např. dusičnan nebo chlorid) v redestilované vodě přidá za stálého míchání pevná močovina. Vzniklá sraženina se nechá zrát při teplotě 90 °C po dobu 48 h. Celková koncentrace kationtů (tj. $\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+}$) činí 0,5 mol · dm⁻³ a molární poměr $\frac{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{[\text{Li}^+] + [\text{Al}^{3+}]} = 3,3$. Reakční směs se poté ochladí na laboratorní teplotu, sraženina se zfiltruje a promyje redestilovanou vodou.

Podle [30] se k přípravě Li-Al LDHs homogenním srážením hydrolyzou močoviny používá chlorid lithný a hexahydrát chloridu hlinitého, které jsou rozpuštěny v deionizované vodě, k takto vzniklému roztoku se přidá pevná močovina (molární poměr $n_{Li}:n_{Al}:n_{CO(NH_2)_2} = 3:1:10$) a vzniklá směs se mícháním homogenizuje na roztok. Pro modifikaci struktury byl k připravenému roztoku přidán roztok alginátu sodného. Po smíchání v reaktoru jsou roztoky zahřáty na 80 °C a za stálého míchání udržovány po dobu 5 h. Následně se teplota zvýší na 90 °C, při které reakce pokračuje dalších 19 h. Vzniklá sraženina se nechá při laboratorní teplotě zrát po dobu 12 h, poté se zfiltruje, promyje deionizovanou vodou a vysuší se při teplotě 45 °C přes noc.

Podle [8, 30] probíhají při homogenním srážení lithných a hlinitých solí hydrolyzou močoviny tyto reakce:



V případě použití alginátu sodného dochází ke vzniku:

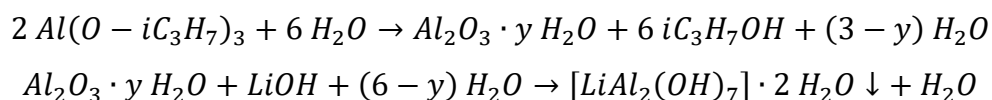


1.1.2.3 Sol-Gel metoda

Metoda sol-gel je cenově dostupná a umožňuje rychlou syntézu nanočástic s velkým specifickým povrchem, vysokou čistotou a homogenní strukturou. Metoda je založena na hydrolyze a následné polymeraci (kondenzaci) produktů vzniklých hydrolyzou. Reakce se provádí v kapalném rozpouštědle a jako prekurzory se používají anorganické soli (chloridy) nebo alkoxidy. Hlavní výhodou této metody je, že během přípravy LDHs může být upraveno chemické složení úpravou teploty, změnou složení hostitelských aniontů a přidáním nebo odstraněním jednotlivých reakčních složek. V tomto procesu se sol připravuje stálým mícháním reakční směsi a poté následuje proces zrání, během kterého dochází k fázové transformaci ze solu na gel. Později získaný gel se zfiltruje, promyje destilovanou vodou a poté etanolem. Metoda sol-gel je užitečná pro syntézu malých částic s vysokým specifickým

povrchem a čistotou, ale tato syntetická cesta vede k nižší krystalinitě, což vyžaduje další zpracování získaného LDHs, pomocí technik mikrovlnného nebo hydrotermálního zpracování [1, 24, 28, 31].

Podle [32] lze Li-Al LDHs připravit metodou sol-gel následovně, nejprve se připraví hydratovaný oxid hlinitý ($Al_2O_3 \cdot y H_2O$) hydrolyzou propan-2-olátu hlinitého ($Al(O - iC_3H_7)_3$). Vzniklý gel se zfiltruje, promyje teplou deionizovanou vodou a nechá se sušit při teplotě 90 °C po dobu 24 h. Takto zpracovaný gel se nechá suspendovat v ethanolickém roztoku hydroxidu lithného ($n_{Li}:n_{Al} = 4$, ve vodném roztoku ethanolu). Reakční směs se refluxuje po dobu 8 h. Takto připravený LDHs se zfiltruje a promyje deionizovanou vodou a nechá se sušit při teplotě 90 °C po dobu 24 h.

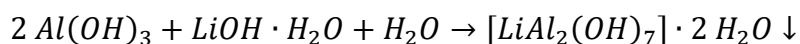


1.1.2.4 Metoda hydrotermálního zpracování

Metoda hydrotermálního zpracování za mírných podmínek se používá ke zlepšení krystalinity a velikosti částic během syntézy LDHs, při této metodě lze teplotu reakční směsi pomalu zvyšovat až na 150 °C a udržovat ji na této hodnotě po dobu několika dní. Reakce se provádí v autoklávech za zvýšeného tlaku a teploty (obvykle se reakce provádějí při teplotách nižších než 350 °C a tlacích nižších než 50 MPa [31]). Roztok iontů kovů se převede společně s pevnými hydroxidy nebo oxidy (heterogenní reakce) nebo s roztoky alkalických hydroxidů (homogenní reakce) do nerezového autoklávu, ve kterém dojde k úpravě teploty a tlaku (obvykle se pracuje při tlaku nasycených par roztoku). Vzniklá reakční směs se udržuje při dané teplotě a tlaku po určitou dobu, během toho dochází k hydrotermálnímu srážení a ke krystalizaci oxo-hydroxidů. V některých případech se k reakční směsi přidává povrchově aktivní činidlo, které slouží k řízení velikosti částic a omezení aglomerace. Obecně mohou být připraveny různé typy oxo-hydroxidových částic pomocí metody hydrotermálního zpracování v závislosti na konkrétních reakčních podmínkách, jako je např. pH reakční směsi, doba reakce, teplota reakční směsi, koncentrace a molární poměr reaktantů. Hlavní výhodou hydrotermálního procesu je příprava LDHs s vysokou krystalinitou,

čistotou a řízenou velikostí částic, ale na druhou stranu je metoda energeticky a časově náročnější [24, 28, 31].

Podle [33] lze Li-Al LDHs připravit metodou hydrotermálního zpracování ve dvou krocích, v prvním kroku se pevný gibbsit ($\gamma - Al(OH)_3$) mele po dobu 1 h v planetovém kulovém mlýnu. Ve druhém kroku se 0,3 g takto zpracovaného hydroxidu hlinitého umístí do nerezového autoklávu, jehož vnitřní povrch je potažen teflonem. Do autoklávu se následně nadávkuje 30 cm³ vodného roztoku monohydrátu hydroxidu lithného o koncentraci 60 mmol · dm⁻³ ($n_{Li}:n_{Al} = 0,5$). Poté se autokláv uzavře a ohřívá se na zvolenou teplotu (20 až 80 °C), při které se udržuje po dobu 1 h. Vzniklý produkt se odstředí, promyje destilovanou vodou a nechá se vysušit při teplotě 60 °C.

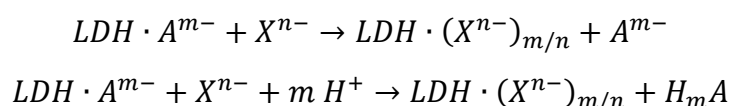


1.1.2.5 Metoda aniontové výměny

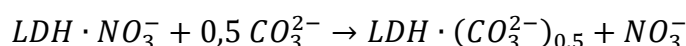
Tato metoda je velmi užitečná, pokud selhává koprecipitační metoda (např. pokud jsou kationty kovů nebo příslušné anionty nestabilní v zásaditém prostředí). Při této metodě dochází k výměně interkalovaných aniontů v mezivrstevném prostoru LDHs, rozsah této výměny závisí na několika faktorech, např. na afinitě ke vstupujícímu aniontu (obecně platí, že výměnná schopnost vstupujících aniontů se zvyšuje s rostoucím nábojem a s klesajícím iontovým poloměrem, tj. pro jednomocné anionty klesá v řadě $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$), na použitém rozpouštědle (voda je vhodná pro výměnu anorganickými anionty, zatímco organická rozpouštědla jsou vhodná pro výměnu organickými anionty), na pH reakční směsi (pro anionty jako benzoát nebo tereftalát, které jsou odvozeny od slabých kyselin platí, že čím nižší je pH reakční směsi, tím slabší je interakce mezi vrstvami a mezi interkalovanými anionty, nízká hodnota pH proto podporuje uvolnění původního aniontu jako konjugované kyseliny a začlenění méně zásaditého aniontu z roztoku), chemické složení vrstev (vrstvy LDHs ovlivňují svým chemickým složením nábojovou hustotu a míru hydratace a oba tyto faktory mohou ovlivňovat proces aniontové výměny) a teplota, při které se provádí aniontová výměna (vyšší teploty podporují aniontovou výměnu, avšak příliš vysoké teploty mohou ovlivnit strukturální integritu LDHs).

Protože dusičnany se vyměňují nejnáze, pak se LDHs s interkalovanými dusičnanovými anionty obvykle používají jako prekurzory aniontové výměny. Aniontová výměna se provádí v inertní atmosféře, vzhledem k přítomnosti oxidu uhličitého ve vzduchu, který se snadno interkaluje a akumuluje v mezivrstevném prostoru [1, 24, 28].

Aniontovou výměnu u LDHs lze popsat obecnými rovnicemi podle [28]:



Podle [9] lze Li-Al LDHs s různými interkalovanými anionty připravit z Li-Al LDHs obsahující dusičnanové anionty. Postupuje se tak, že se Li-Al-NO₃ LDHs suspenduje ve 30 cm³ vodném roztoku uhličitanu sodného ($n_{Na_2CO_3} : n_{LDHs} = 6$) za stálého míchání, při laboratorní teplotě a po dobu 24 h. Takto se připraví Li-Al LDHs s interkalovanými uhličitanovými anionty.



1.1.2.6 Rehydratace

Tato metoda bývá v literatuře označována také jako rekonstrukce, regenerace nebo proces kalcinace-rehydratace [28]. Při této metodě se LDHs kalcinuje při teplotách 500 °C až 800 °C [13] po dobu několika hodin, přičemž dojde k odstranění interkalovaných molekul vody, aniontů a následně i hydroxylových skupin a dojde ke vzniku MMOs. Kalcinovaný LDHs je schopen regenerovat svoji strukturu působením vodného roztoku aniontů. Při absorpci vody dochází ke zformování hydroxylových vrstev a anionty přítomné ve vodném roztoku jsou začleněny do mezivrstevného prostoru. Začleňované anionty mohou být odlišné od původních aniontů přítomných v LDHs. Tímto způsobem lze začlenit do struktury mnoho anorganických nebo organických aniontů (např. naftalendisulfonáty, povrchově aktivní látky, anionty kovových komplexů a mnoho dalších). Výše popsany proces je možný díky tzv. paměťovému efektu LDHs, který byl popsán v kap. 1.1.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti LDHs. Paměťový efekt je ovlivňován teplotou kalcinace, s rostoucí teplotou kalcinace se snižuje schopnost paměťového efektu (zvýšená teplota kalcinace způsobuje difúzi dvojmocných kationtů v pevné fázi do tetraedrických poloh, což má

za následek progresivní tvorbu stabilních spinelů). Důležité je také provádět rehydrataci v inertní atmosféře kvůli přítomnosti oxidu uhličitého ve vzduchu (jeho vliv je popsán v kap. 1.1.2.5 Metoda aniontové výměny) [24, 28].

1.1.2.7 Mechanochemická metoda

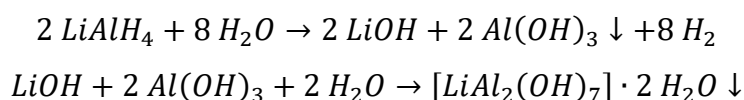
Tato metoda je založena na přípravě LDHs pomocí laboratorních mechanických procesů jako je drcení nebo mletí. Při tomto procesu se soli kovů v pevném stavu smísí a rozetřou se v třecí misce s tloučkem nebo se rozemelou v planetových kulových mlýnech. Vzniklá prášková směs se promyje redestilovanou vodou, čímž dojde k odstranění rozpustných iontů. Možné je také využití mokrého mletí ve speciálně upravených mlýnech. Mechanochemická metoda se obvykle kombinuje s metodou hydrotermálního zpracování, aby se dosáhlo zvýšení krystalinity [1, 3, 33, 34].

Podle [35] lze připravit Li-Al LDHs mechanochemickou metodou následovně, 2 g směsi hydroxidu lithného a hydroxidu hlinitého ($n_{Li}:n_{Al} = 0,1; 0,5 \text{ a } 1$) se rozemelou v planetovém kulovém mlýnu. Proces mletí zahrnuje dva kroky, při prvním kroku dochází k suchému mletí dané směsi po dobu 2 h, ve druhém kroku se ke směsi přidá voda (2 mol) a pokračuje se v mletí po dobu 1 h. Tímto se získal LDHs, který není nutné dále sušit nebo jinak upravovat.

1.1.2.8 Metoda mikrovlnného zpracování

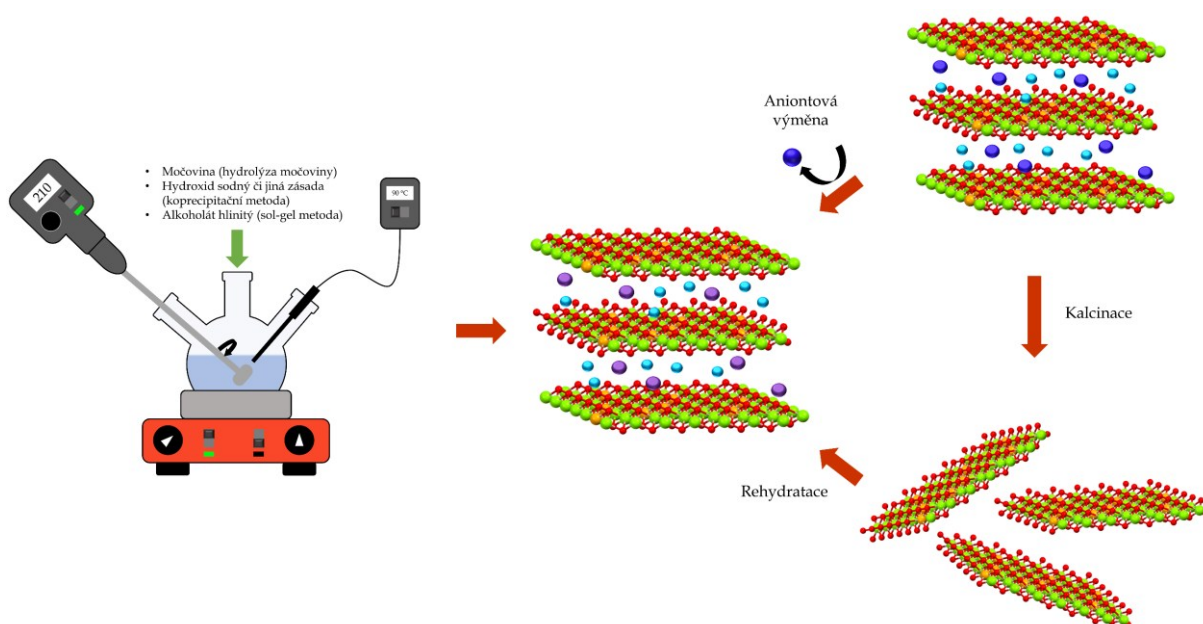
Metoda mikrovlnného zpracování využívá mikrovlnné záření k rychlému a rovnoměrnému ohřevu reakční směsi. Tato metoda zvyšuje rychlost chemických reakcí, což vede k rychlejší syntéze a vyšší účinnosti reakcí ve srovnání s konvenčními metodami ohřevu. Mikrovlnný ohřev prokázal zvýšení rychlosti krystalizace pevných látek zlepšením mechanismu rozpouštění/rekystalizace (Ostwaldovo zrání), aniž by docházelo k segregaci vedlejších fází. Při této metodě se připraví roztok prekurzoru obsahujícího požadované ionty kovů a smísí se s vhodným činidlem (roztok alkalického hydroxidu, hydridu nebo močoviny). Tento roztok se poté vystaví mikrovlnnému záření za kontrolovaných teplotních a časových podmínek. Použití mikrovln usnadňuje rychlou nukleaci a růst LDHs, což vede k získání materiálů s dobře definovanou strukturou a vysokou krystalinitou [1, 36, 37].

Podle [38] lze Li-Al LDHs připravit metodou mikrovlnného zpracování následovně, do křemenného reaktoru s 10 cm^3 vody se přidá $16,67\text{ mg}$ tetrahydridohlinitanu lithného (LiAlH_4), poté se křemenný reaktor umístí do mikrovlnného reaktoru. Reakční směs je ozařována po dobu 12 až 15 min na teplotu $150\text{ }^\circ\text{C}$ a poté ochlazena na laboratorní teplotu. Vzniklý LDHs se dvakrát promyje destilovanou vodou a suší se při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$.



1.1.2.9 Ostatní metody

Existuje ještě mnoho dalších metod přípravy LDHs, např. elektrosyntéza, „sůl-oxidová“ metoda a další, tyto metody jsou obvykle specifické pro malou skupinu LDHs. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 7) jsou schematicky znázorněny možnosti přípravy LDHs. Bližší pojednání o těchto metodách lze nalézt v literatuře [1, 24, 28].



Obrázek 7 Schéma vybraných metod přípravy LDHs (podle [24])

1.1.3 Využití LDHs

LDHs se staly předmětem výzkumu díky svým specifickým vlastnostem, jako je netoxičita a nízká cena (v závislosti na chemickém složení), snadná syntéza, vysoká

chemická a tepelná stabilita, laditelnost složení, vysoká biokompatibilita apod. Vybrané aplikace LDHs jsou popsány dále v textu [3, 13].

1.1.3.1 Katalyzátory

LDHs se osvědčily jako účinné nosiče pro Zieglerovy katalyzátory při polymeraci alkenů, dále pro cross-coupling reakce (např. Suzuki, Heck nebo Still [39]), při Fentonově reakci (degradace methylenové modři [40]) nebo při esterifikačních reakcích (esterifikace mastných kyselin methanolem [41]). Bylo prokázáno, že kalcinované i nekalcinované LDHs mohou být použity jako nosiče pro katalyzátory na bázi vzácných kovů. O katalytických účincích kalcinovaných LDHs bude pojednáno dále (kap. 1.2.2 Metody přípravy MMOs) [1, 42].

1.1.3.2 Fotokatalýza

Zajímavou vlastností LDHs je jejich podobnost s polovodiči (interakce s elektrony a fotony). Fotochemická přeměna oxidu uhličitého na alkohol představuje jedno z klíčových a nejvíce studovaných témat v současné chemii. Tato technologie nejen přispívá k eliminaci oxidu uhličitého, významného skleníkového plynu, ale také nabízí alternativní metodu pro konverzi chemicky méně reaktivního oxidu uhličitého na kapalná paliva. Bylo pozorováno, že fotoredukce oxidu uhličitého na methanol může být efektivně dosažena pomocí LDHs ZnCuGa s interkalovanými uhličitánovými anionty, přičemž výsledky ukazují na účinnost vyšší než 97 % [1, 42].

1.1.3.3 Úprava vody

LDHs se při úpravě vody využívají jako adsorbenty polutantů. Mezi jejich hlavní výhody při využití k úpravě vod patří minimální náklady na přípravu, netoxicity, možnosti přípravy specifického složení LDHs a další. V poslední době se také rozvíjí různé modifikace LDHs hybridů jako například kombinace LDHs s grafenem, uhlíkovými nanovláknky nebo trubicemi (kombinace vrstevnaté struktury a schopnosti aniontové výměny LDHs s vynikající vodivostí nebo vysokým specifickým povrchem grafenu \Rightarrow synergický efekt pro katalýzu). Dále bylo také

zjištěno, že granulované LDHs jsou lepší než práškové LDHs, protože si zachovávají své sorpční vlastnosti s dostatečnou mechanickou pevností a houževnatostí [1, 42].

1.1.3.4 Biomedicína

LDHs vykazují vysokou účinnost při distribuci léčiv díky své dostupnosti, snadné povrchové funkčnosti, vynikající biokompatibilitě a potenciálu pro cílené doručení a řízené uvolňování léčiv. Díky své netoxicitě si LDHs získaly značnou pozornost ve výzkumu. Biokompatibilita LDHs, jak *in vivo*, tak *in vitro*, umožňuje jejich využití v oblasti přenosu genů, podávání léčiv, biozobrazování a biosnímání. LDHs mohou interagovat výměnou aniontů s nukleovými kyselinami (DNA, RNA), léčivy, enzymy a dalšími molekulami, což je činí ideálními pro cílené doručení léčiv. Jejich schopnost uvolňovat léčiva v závislosti na specifických podmínkách (*pH*) umožňuje kontrolované a trvalé podávání léčiv, což je činí důležitými pro různé terapeutické aplikace [1, 42].

1.1.3.5 Konkrétní využití Li-Al LDHs

Všestrannost Li-Al LDHs spočívá v jejich kapacitě pro výměnu aniontů, velkém specifickém povrchu a strukturální stabilitě, díky čemuž jsou vhodné pro různé průmyslové a environmentální aplikace, především jako adsorbenty (např. adsorpce sloučenin boru z roztoků [43], lithia ze vod solných jezer [44] nebo sloučenin Cr^{VI+} z odpadních vod [45]). V katalýze se Li-Al LDHs využívají např. při Claisen-Schmidtové kondenzaci (příprava flavanonu [46]) nebo při kyanoethylačních reakcích (reakce ethanolu s akrylonitrilem [47]). Rovněž se Li-Al LDHs použily jako adsorbenty oxidu uhličitého (např. v práci [17]), což je v kontextu současných snah o mitigaci klimatických změn a snižování emisí skleníkových plynů intenzivně zkoumaná oblast výzkumu a vývoje. Jednou z klíčových výhod Li-Al LDHs (resp. obecně LDHs) je jejich strukturální stabilita a recyklovatelnost. Tyto materiály si zachovávají svou integritu během adsorpčních a desorpčních procesů, což umožňuje jejich opakované použití v několika cyklech bez významné ztráty výkonu [2, 3, 30].

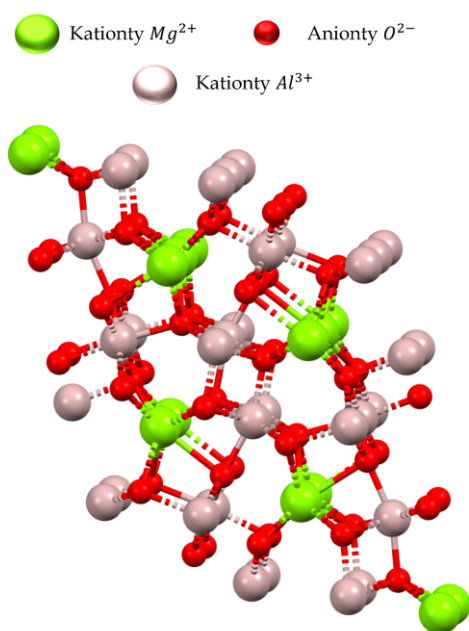
1.2 Směsné oxidy

Směsné oxidy kovů (z angl. *Metal Mixed Oxides*, MMOs) jsou anorganické oxidické materiály, které ve své struktuře obsahují více než jeden kovový prvek (např. $MgAl_2O_4$) nebo obsahují kationty jednoho kovového prvku ve více oxidačních stavech (např. $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$). Směsné oxidy se mohou vyskytovat v různých krystalických modifikacích a sice ve formě **spinelu** AB_2O_4 (odvozeno od minerálu spinelu $MgAl_2O_4$, kubická soustava, prostorová grupa $Fd\bar{3}m$), kde kationty kovů A^{2+} a B^{3+} jsou umístěny v tetraedrických a oktaedrických meziprostorech mezi kyslíkovými anionty. Dále ve formě **perovskitu** ABO_3 (odvozeno od minerálu perovskitu $CaTiO_3$, kubická soustava, prostorová grupa $Pm\bar{3}m$), kde kationty s menším poloměrem (B^{4+}) tvoří oktaedry [BO_6], které jsou vzájemně spojeny a mezi nimiž se nachází kationty s větším poloměrem (A^{2+}). Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 8) jsou znázorněny jednotlivé krystalické modifikace směsných oxidů [48–51].

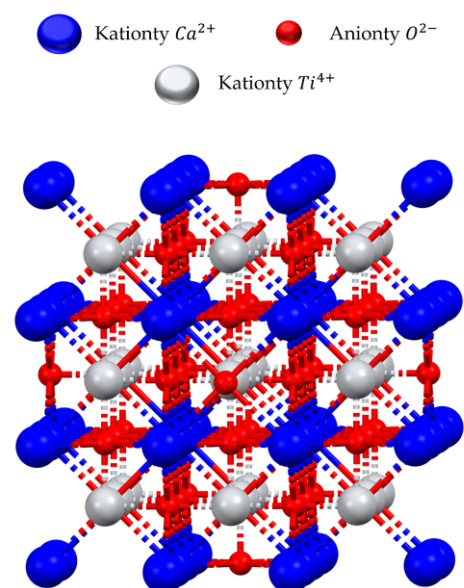
Struktura a složení Li-Al MMOs závisí na metodě přípravy Li-Al LDHs a také na teplotě kalcinace. Mezi Li-Al MMOs se zařazují prosté binární oxidy (všechny modifikace $LiAlO_2$, dále pak Li_5AlO_4 , Li_3AlO_3), také binární oxidy o nestechiometrickém složení (např. $LiAl_2O_{3,5}$), oxidy spinelové struktury (např. $LiAl_5O_8$) nebo oxidy defektní spinelové struktury (např. $Li_2Al_4O_7$). V systému $Li_2O - Al_2O_3$ rovněž existuje také vysokoteplotní sloučenina $LiAl_{11}O_{17}$ (při teplotách $> 2\,000\text{ °C}$). Všechny tyto sloučeniny označujeme jako hlinítany (obsahují hliník v oxidačním stavu +III). $LiAlO_2$ se vyskytuje ve třech alotropických modifikacích α – (hexagonální struktura, prostorová grupa $R\bar{3}m$), β – (monoklinická struktura) a γ – $LiAlO_2$ (tetragonální struktura, prostorová grupa $P4_12_12$). Přičemž pouze α a γ modifikace lze připravit za normálního tlaku (α modifikace je stabilní při nižších teplotách $< 600\text{ °C}$, γ modifikace při teplotách $> 650\text{ °C}$) a β modifikaci lze ji připravit pouze za specifických podmínek, při tlaku $0,8\text{ GPa}$ a teplotě 623 K . Při teplotách $> 1\,200\text{ °C}$ dochází k fázové přeměně $LiAlO_2$ na $LiAl_5O_8$. V níže uvedené tabulce (Tabulka 1) je přehled sloučenin přítomných v systému $Li_2O - Al_2O_3$. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 9) jsou znázorněny struktury α – a γ – $LiAlO_2$ [15, 52–55].

Tabulka 1 Přehled možných sloučenin přítomných v systému $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ([55–58])

Sloučenina	Modifikace	Krystalová soustava	Bodová grupa
Li_2O	–	Kubická	$Fm\bar{3}m$
Li_5AlO_4	α	Kosočtverečná	$Pbca$
	β	Kosočtverečná	$Pm\bar{m}n$
LiAlO_2	α	Hexagonální	$R\bar{3}m$
	γ	Tetragonální	$P4_12_12$
LiAl_5O_8	l	Kubická	$P4_332$
	h	Kubická	$Fd\bar{3}m$
$\text{LiAl}_{11}\text{O}_{17}$	–	Hexagonální	$P6_3/mmc$
$\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$	–	Kubická	$Fd\bar{3}m$
Al_2O_3	α	Trigonální	$R\bar{3}c$
	γ	Kubická	$Fd\bar{3}m$
	δ	Kosočtverečná	$P2_12_12_1$



Struktura spinelu (MgAl_2O_4)



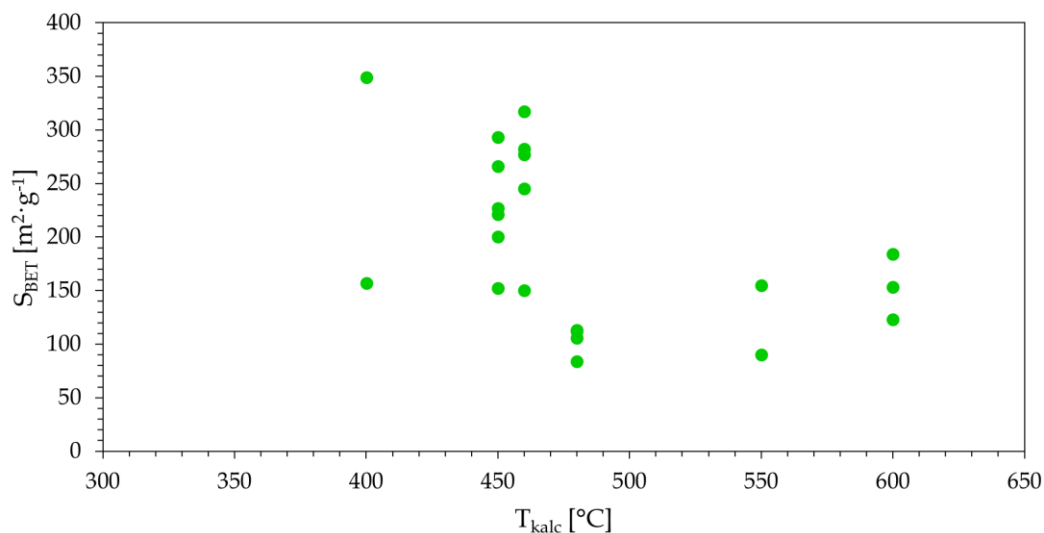
Struktura perovskitu (CaTiO_3)

Obrázek 8 Znázornění struktury spinelu (vlevo) a perovskitu (vpravo) (podle [59, 60])

Tabulka 2 Stanovené hodnoty specifického povrchu Li-Al MMOs

Autor	Metoda přípravy	T_{kalc} (°C)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
[66]	KP	450	293
	Sol-gel		221
	KP		227
[67]	KP	450	152
[68]	KP (voda)	600	123
	KP (voda/EtOH)		153
	KP (EtOH)		184
[25]	KP (NaOH)	460	282
	MCH (NaOH)		245
	KP (TMAH)		317
	MCH (TMAH)		277
[69]	MČ ($n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 2$)	480	106
	MČ ($n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 3$)		113
	MČ ($n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 4$)		112
	MČ ($n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 5$)		84
[70]	MČ ($n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 3$)	550	90
	MČ ($Li_{0,07}Al_1$)		155
[32]	Sol-gel	460	150
[71]	KP	450	266
[12]	MMOs (z nano LDHs)	400	349
	MMOs (bez Acac)		157
	KP		200

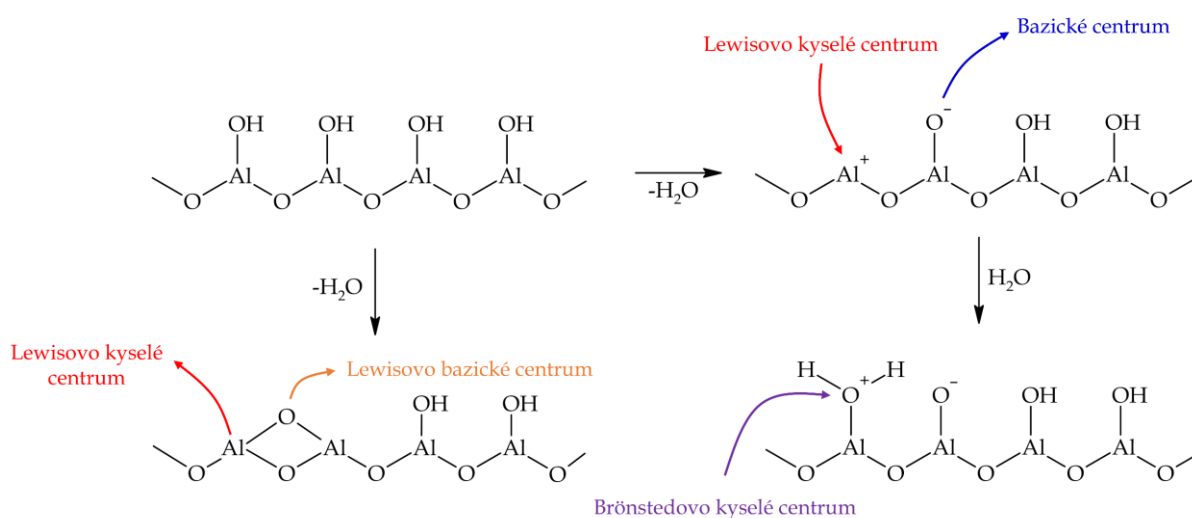
Distribuce specifického povrchu Li-Al MMOs v závislosti na kalcinační teplotě



Obrázek 10 Distribuce specifického povrchu Li-Al MMOs v závislosti na kalcinační teplotě (data z Tabulka 2)

Na obrázku (Obrázek 10) a v tabulce (Tabulka 2) je uveden přehled změn specifického povrchu Li-Al MMOs v závislosti na kalcinační teplotě podle různých studií. Hodnoty nelze přímo srovnávat, protože podmínky syntézy se liší, ale ilustrativně ukazují vliv kalcinační teploty na texturu MMOs a také to, jaké kalcinační teploty autoři volili.

Li-Al MMOs jsou obsaženy jak bazická, tak i kyselá centra (ať už Brønstedova nebo Lewisova) a jejich distribuce závisí na teplotě kalcinace Li-Al LDHs. Při nižších teplotách kalcinace dochází k tvorbě heterovazeb $Li - O - Al$ na povrchu MMOs, které jsou silnými Lewisovými bazickými centry. Při vyšších teplotách kalcinace dochází k vyšší tvorbě vazeb $Li - O - Al$ na povrchu, avšak zároveň dochází ke slinování, což nepřímou snižuje počet těchto míst. Množství bazických center závisí i na metodě přípravy LDHs, použitých rozpouštědlech apod. Velmi silnými Lewisovými bazickými centry jsou povrchové anionty O^{2-} , naopak velmi slabými Lewisovými bazickými centry jsou povrchové anionty OH^- (vznikají v důsledku adsorpce vzdušné vlhkosti). Jako Lewisova kyselá centra vystupují kationty Al^{3+} , jako velmi silná kyselá centra vystupují kyslíkové vakance. Mezi Brønstedova kyselá centra patří povrchové $-OH$ skupiny nebo $-O^+H_2$ a mezi Brønstedova bazická centra patří povrchové OH^- nebo O^{2-} anionty. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 11) je znázorněna acidobazická struktura povrchu $\gamma - Al_2O_3$ [12, 32, 66, 68].



Obrázek 11 Acidobazická struktura povrchu $\gamma - Al_2O_3$ (podle [72, 73])

1.2.2 Metody přípravy MMOs

Katalytické vlastnosti MMOs silně závisí na metodách přípravy včetně vhodného zvolení katalyticky aktivního kovu, interakce katalyticky aktivního kovu s nosičem a na oxidačních a redukčních úpravách MMOs. Kromě toho lze ovlivnit proces zabudování aktivního prvku na nosič a morfologii povrchu sušením a kalcinací. Způsoby přípravy MMOs katalyzátorů hrají kritickou roli v jejich aktivitě a stabilitě, zejména k přípravě vysoce čistých a přesně chemicky definovaných MMOs se využívají chemické prekurzory vysoké kvality. Metody přípravy MMOs lze rozdělit do dvou kategorií, do první kategorie patří metody, při kterých se z kapalně fáze získá pevná fáze MMOs (např. koprecipitace, sol-gel, impregnace apod.) a do druhé kategorie patří metody, při kterých se z plynné fáze získá pevná fáze MMOs (např. chemická depozice z par). Při přípravě MMOs je velmi často obtížné kontrolovat velikost a chemickou homogenitu. Při použití povrchově aktivních látek (např. uhlíkové nanotrubičky, polyethylenglykol apod.) nebo sonochemických metod lze dosáhnout zlepšení distribuce velikosti částic a morfologických vlastností [31, 50, 74, 75].

1.2.2.1 Příprava Li-Al MMOs z LDHs

Tato metoda je založena na přípravě LDHs obsahujícího požadované prvky jednou z metod (např. koprecipitace, sol-gel metoda, metoda hydrotermálního zpracování atd.). Získaný LDHs se poté kalcinuje na vhodně zvolenou teplotu po určitou dobu, při které dochází k dehydrataci, dehydroxylaci a deinterkalaci a vzniku MMOs. Metody přípravy LDHs byly probrány v kap. 1.1.2 Metody přípravy LDHs. V níže uvedené tabulce (Tabulka 3) je uvedeno porovnání vybraných metod přípravy MMOs z LDHs [50, 63].

V níže uvedené tabulce (Tabulka 4) jsou zmíněny vybrané studie, které se zaměřují na přípravu Li-Al MMOs získaných z Li-Al LDHs. Na rozdíl od předchozí kapitoly (viz 1.1.2 Metody přípravy LDHs), která se soustředila na samotnou přípravu Li-Al LDHs, tato část bude diskutovat specifické přístupy k přeměně těchto materiálů na MMOs.

Tabulka 3 Porovnání vybraných metod přípravy MMOs z LDHs (převzato z [50])

Vlastnost	Metoda			
	Mechanochemická	Koprecipitace	Sol-gel	Hydrotermálního zpracování
Užití	Komerční	Komerční	Komerční, výzkumné	Výzkumné
Velikost částic (nm)	> 1 000	> 10	> 10	> 100
Homogenita	Nízká	Dobrá	Velmi dobrá	Velmi dobrá
Čistota	Nízká	Velmi dobrá	Vynikající	Velmi dobrá
Teplota kalcinace (°C)	> 1 000	500 až 1 000	500 až 1 000	80 až 370
Aglomerace	Mírná	Vysoká	Mírná	Nízká
Náklady	Nízké	Střední	Střední až vysoké	Střední

Tabulka 4 Vybrané metody přípravy Li-Al MMOs

Autoři	Metoda přípravy LDHs	T_{kalc} (°C)	t_{kalc} (h)
[67] a [71]	Koprecipitace	450	2
[66]	Sol-gel	450	2
[68]	Hydrotermální zpracování	600	3
[69]	Hydrolýza močoviny	480	4
[76]	Koprecipitace	500	2
[77]	Mechanochemická	550	–

1.2.2.2 Metody zabudování Cu do Li-Al MMOs

Mezi metody, které lze použít k zabudování mědi do struktury Li-Al MMOs patří především koprecipitace, impregnace a tzv. *incipient wetness impregnation* (IWI).

Přímou syntézou Li-Cu-Al LDHs se zabývali pouze autoři [36], kteří připravili Li-Cu-Al LDHs následovně, k roztoku trihydrátu dusičnanu měďnatého, který se připraví rozpuštěním 50,4 mg této soli v 10 cm³ destilované vody (zbavené oxidu uhličitého). Takto připravený roztok se přelije do křemenného reaktoru a přidá se k němu 16,7 mg tetrahydridohlinitanu lithného. Křemenný reaktor s reakční směsí se umístí do mikrovlnného reaktoru a spustí se program (ohřev na 150 °C po dobu 12 až 15 min). Vzniklá sraženina se promyje destilovanou vodou a suší se při teplotě 60 °C, následuje kalcinace při teplotě 700 °C po dobu 6 h. Podle studie [78] není metoda využívající hydrolýzu močoviny vhodná pro přípravu Cu²⁺ LDHs.

Kromě přímé syntézy Li-Cu-Al LDHs existuje také tzv. **metoda impregnace** (angl. označení *wet impregnation*), při které se postupuje tak, že se nejprve připraví nosič (v případě Li-Cu-Al je to Li-Al MMOs), který se poté suspenduje v roztoku sloučeniny obsahující katalyticky aktivní kov (v případě Li-Cu-Al je to měďnatá sůl rozpuštěná ve vhodném rozpouštědle). Takto připravená suspenze se několik hodin intenzivně promíchává, následně se vysuší a kalcinuje na vhodně zvolenou teplotu [31].

Přípravou Li-Cu-Al MMOs impregací se zabývá studie [70], která popisuje přípravu samotného Li-Al MMOs a následnou impreganci mědi. Při přípravě Li-Al MMOs se postupuje tak, že se připraví směsný roztok nonahydrátu dusičnanu hlinitého a dusičnanu lithného v redestilované vodě (molární poměr $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 3:1$). Takto připravený roztok se zahřeje na teplotu 90 °C, poté se k roztoku přidá pevná močovina za stálého míchání v takovém množství, aby se dosáhlo molárního poměru $n_{CO(NH_2)_2}:n_{NO_3^-} = 3:1$. Po přidání močoviny se zvýší teplota reakční směsi na 105 °C po dobu 24 h, následně se vzniklá sraženina zfiltruje, promyje redestilovanou vodou a suší se při teplotě 60 °C po dobu 24 h. Takto připravený Li-Al LDHs se kalcinuje při teplotě 550 °C po dobu 3 h s rychlostí ohřevu (10 °C · min⁻¹). Impregnace mědi se provádí tak, že se k roztoku trihydrátu dusičnanu měďnatého přidá Li-Al MMOs a vzniklá suspenze je za stálého míchání dispergována po dobu 24 h. Ze vzniklé suspenze se následně odpaří rozpouštědlo v sušárně při teplotě 120 °C po dobu 4 h a poté se pevná látka dosuší při teplotě 60 °C po dobu 24 h. Vysušený produkt se následně kalcinuje za stejných podmínek jako Li-Al LDHs.

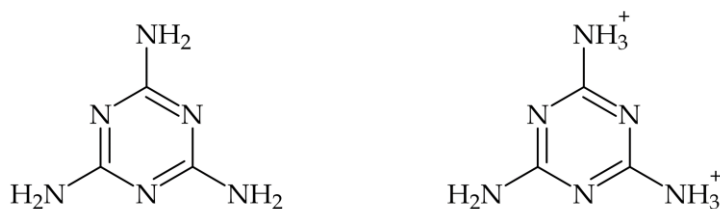
Další rozšířenou metodou při přípravě katalyzátorů je tzv. *incipient wetness impregnation* (IWI, lze se také setkat s pojmem *dry impregnation*). V odborné literatuře neexistuje jednoznačný český překlad termínu „*incipient wetness impregnation*“. Možné varianty překladu zahrnují termíny „impregnace při mezní vlhkosti“ nebo „impregnace při kapacitě pórů“, které vystihují podstatu metody. Metoda spočívá v přesném dávkování roztoku prekursoru katalyticky aktivní složky do porézního nosiče. Množství kapaliny odpovídá přesně objemu pórů nosiče, takže dochází k rovnoměrné adsorpci bez přebytečné kapaliny. Přípravou Li-Cu-Al MMOs pomocí

incipient wetness impregnation se zatím vědci nezabývali, jsou známy pouze studie [79–81], které tuto metodu využily k přípravě katalyzátorů Cu/Al_2O_3 [82, 83].

Při impregnaci Li-Al MMOs (obecně MMOs) je důležité, aby se do struktury MMOs zabudovalo co nejvíce katalyticky aktivní látky. K tomuto účelu lze v případě kovových kationtů jako katalyticky aktivních látek využít různá komplexační činidla, která mohou přispět k vyšší účinnosti zabudování kovu do nosiče, k lepší a rovnoměrnější distribuci částic kovu na nosiči nebo k rozdílné stabilizaci částic kovu na nosič [84].

1.2.2.3 Využití melaminu při zabudování Cu do Li-Al MMOs matric

Melamin (systematicky 1,3,5-triazin-2,4,6-triamin) je organická heterocyklická sloučenina, která se vyznačuje vysokým obsahem dusíku (prvkové složení: 28,57 % uhlíku, 4,80 % vodíku a 66,63 % dusíku). Jedná se o bílou krystalickou látku, která je málo rozpustná ve vodě (při 20 °C $2,693 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ [26]) a obtížně rozpustná v alkoholech ([85]). Vzhledem k přítomnosti aminoskupin ($-NH_2$) se melamin chová jako slabá zásada ($pK_b = 9,0$ [85]), atomy dusíku přítomné v triazinovém kruhu se nepodílejí tak výrazně na acidobazických vlastnostech, protože jsou jejich volné elektronové páry zapojeny do konjugace s π -systémem kruhu. Všech šest atomů dusíku jsou potenciální N-donorové atomy, které mohou tvořit koordinačně kovalentní vazbu s kationty přechodných kovů [85, 86]. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 12) je znázorněna struktura melaminu a protonovaného melaminu.



Obrázek 12 Struktura melaminu (vlevo) a protonovaného melaminu (vpravo)

1.2.3 Využití MMOs

Hlavní využití MMOs spočívá ve třech odvětvích, mezi které patří organické syntézy, průmyslově důležité syntézy, oblast zelené chemie.

1.2.3.1 Organické syntézy

Aplikace směsných oxidů kovů hraje klíčovou roli v organických syntézách díky jejich snadné manipulaci, sníženému riziku koroze reaktorů a zařízení, ekonomické efektivitě a možnosti opakovaného použití a recyklace většiny MMOs. V organické syntéze se MMOs uplatňují v široké škále reakcí, např. selektivní aerobní oxidace alkoholů na odpovídající aldehydy nebo ketony (Cu-Mn MMOs), redukce aromatických nitrosloúčenin propan-2-olem ($LaMO_3$, kde $M = Mn, Al, Co, Fe, Cr$), Hornerova-Wadsworthova-Emmonsova reakce (Mg-Al MMOs), Knoevenagelova kondenzace (Mg-Al MMOs) [87].

1.2.3.2 Průmyslově důležité procesy

MMOs mají široké využití v průmyslově důležitých procesech díky své schopnosti kombinovat různé kovy, což zlepšuje jejich katalytické, elektrochemické a materiálové vlastnosti. Mezi tyto procesy patří, např. parní reforming methanolu (Cu-Mn spinely), Guerbetova reakce (Mg-Al MMOs), výroba kyseliny akrylové (Mo-V-W MMOs), Manninchova reakce ($MgO - ZrO_2$) [87].

1.2.3.3 Oblast zelené chemie

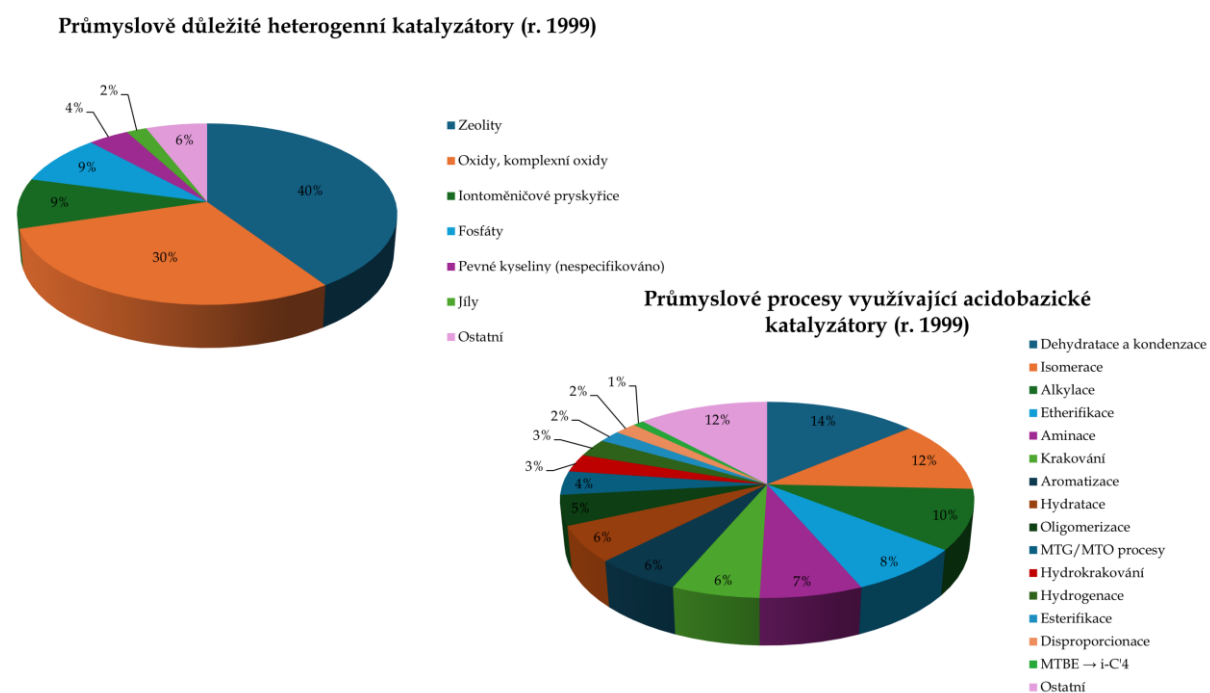
V současné době existuje velký tlak na rozvoj procesů, které jsou šetrné k životnímu prostředí, takové procesy označujeme jako „zelená technologie“ nebo „udržitelná technologie“. Tento přístup vyžaduje posun od tradičních konceptů efektivity procesu, které se zaměřují výhradně na chemický výnos, ke konceptu, který přiřazuje ekonomickou hodnotu eliminaci odpadu a vyhýbání se používání toxických a/nebo nebezpečných látek a ekologicky přijatelnějším procesům. Zde je uvedeno několik příkladů MMOs používaných v zelených chemických procesech. Syntéza β -hydroxy- α -diazokarbylových a β -amino- α -diazokarbylových sloučenin (Mg-La MMOs), Knoevenagelova kondenzace několika aldehydů

s ethyl-kyanoacetátem a malononitrilem ($MgO - ZrO_2$), aerobní oxidace alkoholů za mírných podmínek (Au/Ga-Al MMOs) [87].

1.2.3.4 Nové směry ve využití MMOs

Syntéza MMOs vzbudila značný zájem mezi výzkumnými skupinami, což je způsobeno jejich širokým spektrem aplikací v klíčových oblastech moderní technologie. Mezi tyto reakce patří např. transesterifikace olejů methanolem (Mg-Al MMOs), hydrogenace alkynů (Cu-Ni-Fe MMOs), rozklad oxidu dusného (Co-Mn-Al MMOs), selektivní hydrogenolýza glycerolu na propylenglykol ($Cu - ZnO$) [87].

Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 13) je znázorněn podíl průmyslově významných heterogenních katalyzátorů a přehled průmyslových procesů využívajících acidobazickou katalýzu.

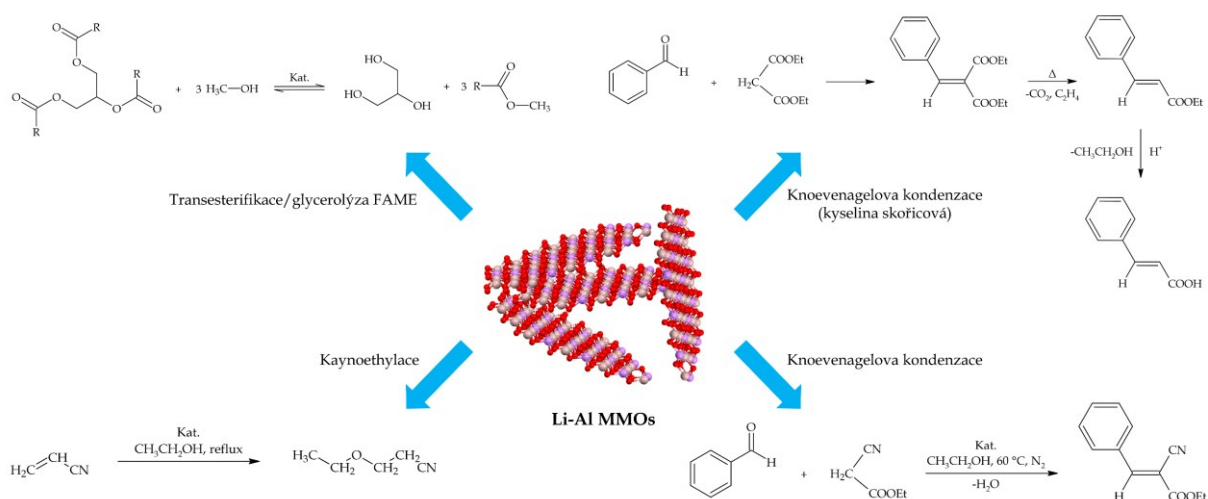


Obrázek 13 Podíl průmyslově významných heterogenních katalyzátorů a přehled průmyslových procesů využívajících acidobazickou katalýzu (data převzata z [88])

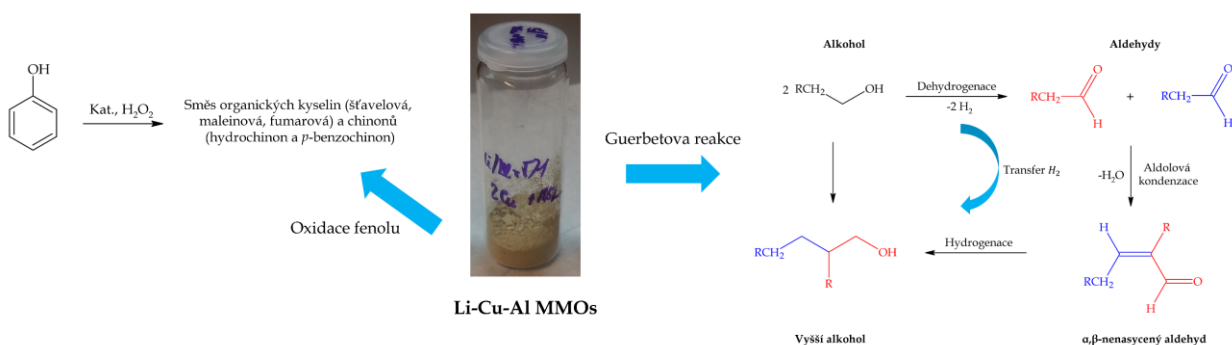
1.2.3.5 Konkrétní využití Li-Al a Li-Cu-Al MMOs

Li-Al MMOs nacházejí uplatnění díky svým acidobazickým vlastnostem především v transesterifikačních reakcích (např. transesterifikace sójového oleje methanolem [66], [67] nebo [12]; transesterifikace sójového oleje ethylenglykolem [71]), při glycerolyze methylesterů mastných kyselin na monoglyceridy (opak syntézy bionafty) [89], při Knoevenagelově kondenzaci mezi benzaldehydem a ethyl-kyanoacetátem [68], při přípravě kyseliny skořicové, kumarové nebo kumarinu pomocí Knoevenagelovi kondenzaci, při kyanoethylačních reakcích [25]. Rovněž se Li-Al MMOs osvědčily při adsorpci fluoridů z vody [69].

Li-Cu-Al MMOs se uplatňují jako katalyzátory při oxidační degradaci fenolu [36] nebo při Guerbetově reakci [70]. Na níže uvedených obrázcích (Obrázek 14 a Obrázek 15) je znázorněno využití Li-Al MMOs a Li-Cu-Al MMOs



Obrázek 14 Schematické znázornění využití Li-Al MMOs (autor)



Obrázek 15 Schematické znázornění využití Li-Cu-Al MMOs (autor, [90])

1.3 Charakterizační techniky

K charakterizaci vlastností (např. struktury, chemického složení, texturních vlastností apod.) heterogenních katalyzátorů se využívá nepřeberné množství technik, v tomto textu budou detailně probrány pouze ty techniky, které byly využity v experimentální části této práce. Charakterizace heterogenního katalyzátoru zahrnuje dva hlavní kroky a sice stanovení fyzikálních vlastností a chemických vlastností katalyzátoru (jak nosiče, tak i aktivních center), viz Tabulka 5 [91].

Tabulka 5 Přehled charakterizačních technik pro charakterizaci heterogenních katalyzátorů (převzato z [91])

Vlastnosti katalyzátoru			
Fyzikální vlastnosti		Chemické vlastnosti	
Vlastnost	Technika	Vlastnost	Technika
Specifický povrch	Fyzisorpce	Chemické složení	El. mikroskopie
	Rtuťová porozimetrie		Prvková analýza
Hustota	Neutronová difrakce	Distribuce aktivních center	El. mikroskopie
	XRD analýza		Selektivní chemisorpce
Objemová hustota	Rtuťová porozimetrie	Acidobazická centra	Selektivní chemisorpce
Objem pórů	Heliová pyknometrie	Redoxní centra	TPD
	Fyzisorpce		TPR
Velikost pórů	Rtuťová porozimetrie		TPO
	Fyzisorpce		
Struktura povrchu	Rtuťová porozimetrie		
	Optická mikroskopie El. mikroskopie		

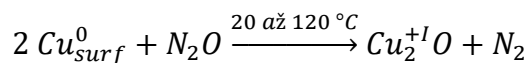
1.3.1 Teplotně programované techniky

1.3.1.1 Princip

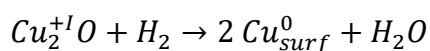
Teplotně programované techniky (z angl. *Temperature-Programmed Techniques*, TP) jsou analytické techniky, které umožňují charakterizovat povrchové vlastnosti pevných látek (převážně heterogenních katalyzátorů), jejich redoxní chování, adsorpční schopnosti a další důležité parametry (např. aktivační energie, rychlostní konstanta, rovnovážná konstanta adsorpce/desorpce apod.). Existuje několik variant teplotně programovaných technik, mezi které patří **teplotně programovaná desorpce**

(z angl. *Temperature-Programmed Desorption*, TPD), při které se vhodná látka adsorbuje na povrch vzorku, následně se vzorek zahřívá definovanou rychlostí a sleduje se uvolňování adsorbované látky. Tato technika se nejčastěji používá ke stanovení kyselých a bazických center (např. TPD- CO_2 pro bazická centra a TPD- NH_3 pro kyselá centra). Další variantou je **teplotně programovaná redukce** (z angl. *Temperature-Programmed Reduction*, TPR), při které je vzorek vystaven proudem redukčního plynu (např. H_2 /inert, CO , CH_4) za současného ohřevu definovanou rychlostí a sleduje se spotřeba redukčního činidla, ze které je možno stanovit vlastnosti katalyzátoru (např. pokud jsou v katalyzátoru kovy, které lze oxidovat/redukovat, pak lze stanovit jejich průměrné oxidační číslo). Další variantou je **teplotně programovaná oxidace** (z angl. *Temperature-Programmed Oxidation*, TPO), při které se vzorek zahřívá definovanou rychlostí v atmosféře oxidačního plynu (např. O_2/He) a sleduje se množství uvolněných oxidačních produktů (CO a CO_2). Důležitou variantou pro studium heterogenních katalyzátorů je rovněž **teplotně programovaná povrchová reakce** (z angl. *Temperature-Programmed Surface Reaction*, TPSR), při které je vzorek vystaven proudem plynu (např. N_2O , CH_4 , CO apod.) při dané konstantní teplotě nebo za současného ohřevu definovanou rychlostí a sleduje se změna koncentrace plynu nebo množství vznikajících plynných produktů povrchové reakce [91–94].

Ke stanovení povrchově dostupných atomů mědi v heterogenních katalyzátorech se využívá TPSR za využití oxidu dusného jako reakčního plynu (tato metoda bývá označována jako **selektivní titrace oxidem dusným**). Při teplotách od $20\text{ }^\circ\text{C}$ do $120\text{ }^\circ\text{C}$ [95] dochází k selektivní oxidaci povrchových atomů mědi na oxid měďný.



Tuto selektivní oxidaci lze provádět buď kontinuálním průtokem oxidu dusného nebo jeho postupným dávkováním (titrací). Při reakci se sleduje množství vznikajícího dusíku nebo množství ubývajícího oxidu dusného. Tuto metodu lze zkombinovat s TPR- H_2 a po selektivní oxidaci provést druhou redukci, ze které se ze spotřebovaného objemu vodíku vypočítá množství povrchových atomů mědi.



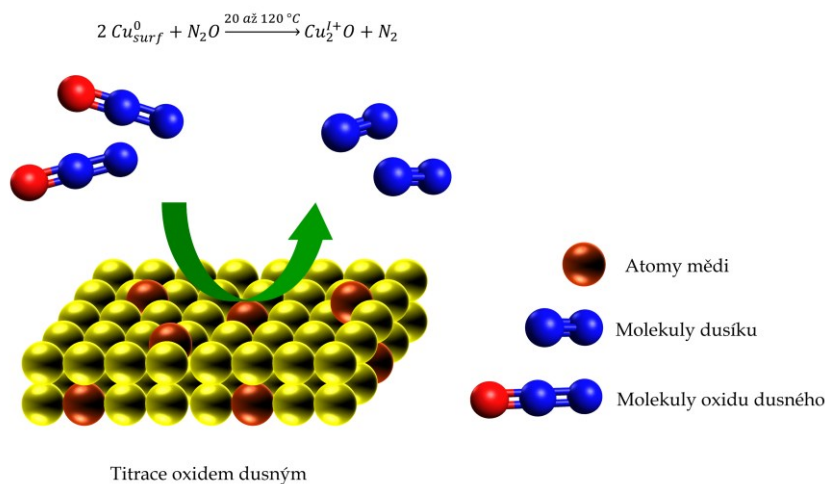
$$n_{Cu_{surf}^0} = 2 \cdot n_{N_2O} = 2 \cdot n_{H_2} \quad (1.1)$$

Z vypočteného látkového množství povrchově dostupných atomů mědi lze vypočítat disperzi D (%), která vyjadřuje podíl povrchově dostupných atomů mědi z celkového množství atomů mědi. Z disperze lze vypočítat průměrnou velikost povrchově dostupných částic mědi d_p (nm). Dále lze stanovit celkový povrch povrchově dostupných atomů mědi S_{Cu} ($m^2 \cdot g^{-1}$) v katalyzátoru. V níže uvedené tabulce (Tabulka 6) jsou uvedeny vztahy pro jednotlivé parametry.

Tabulka 6 Výpočty parametrů povrchově dostupných atomů mědi ([96])

Parametr	Vztah
D	$D = \frac{n_{Cu_{surf}^0}}{n_{Cu_{total}}} \quad (1.2)$
d_p	$d_p = \frac{6 \cdot M_{Cu}}{D \cdot \rho_{Cu} \cdot \alpha_{Cu} \cdot N_A} \quad (1.3)$
S_{Cu}	$S_{Cu} = n_{Cu_{surf}^0} \cdot N_A \cdot \alpha_{Cu} \quad (1.4)$

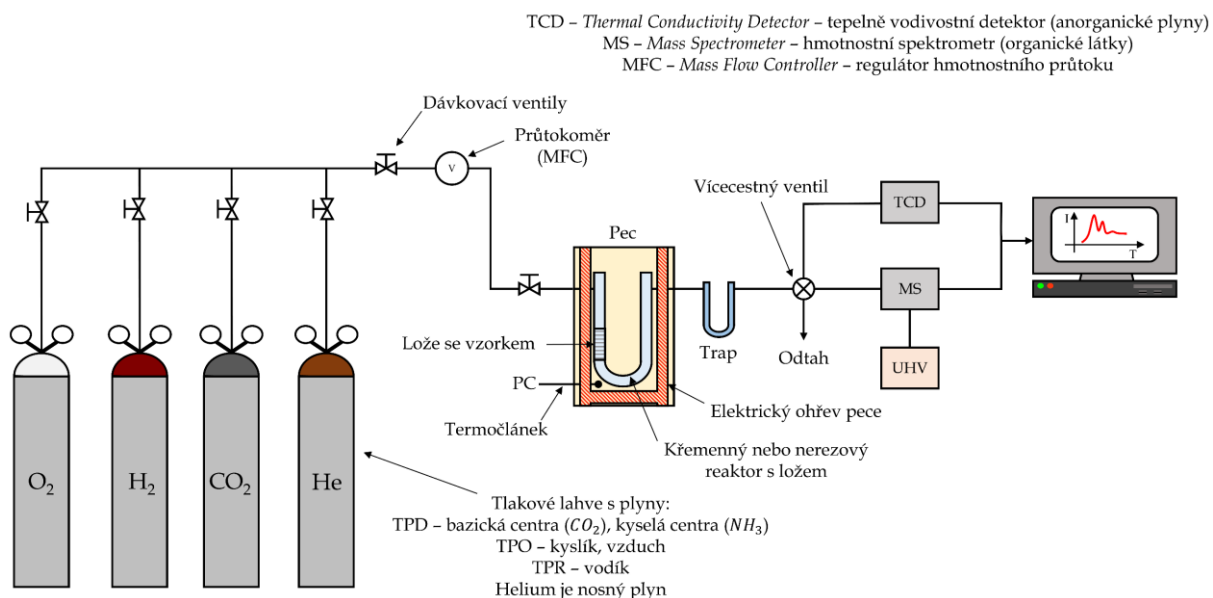
kde $n_{Cu_{surf}^0}$ je látkové množství povrchově dostupných atomů mědi (mol), $n_{Cu_{total}}$ je celkové látkové množství atomů mědi ve vzorku (mol), M_{Cu} je molární hmotnost mědi ($M_{Cu} = 63,546 g \cdot mol^{-1}$), ρ_{Cu} je hustota kovové mědi ($\rho_{Cu} = 8,94 g \cdot cm^{-3}$), α_{Cu} je plocha průřezu, kterou zabírá jeden atom mědi ($\alpha_{Cu} = 0,0685 nm^2$) a S_{Cu} je specifický povrch atomů mědi ($m^2 \cdot g^{-1}$) [96–100]. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 16) je znázorněna selektivní oxidace povrchově dostupných atomů mědi.



Obrázek 16 znázornění selektivní oxidace povrchově dostupných atomů mědi (autor)

1.3.1.2 Instrumentace

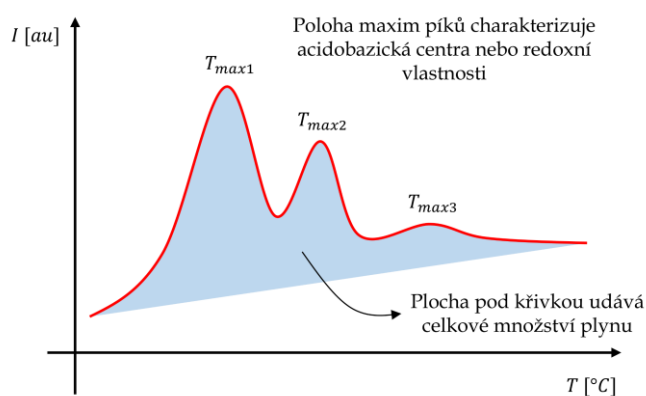
Aparatura pro teplotně programované techniky se skládá z několika částí a sice z reaktoru s pevným ložem pro vzorek, pece, detektoru unikajících plynů a zásobních lahví s plyny. Práškový vzorek se umístí do křemenného reaktoru s pevným ložem a ten se poté připojí k systému potrubí a ventilů. Reaktor se umístí do pece a spustí se tzv. pretreatment (tepelná předúprava), který slouží k odstranění vzdušné vlhkosti a naadsorbovaných atmosférických plynů ze vzorku. Po vychladnutí vzorku dojde v případě TPD k adsorbování plynu na povrch vzorku po určitou dobu při dané teplotě, následuje proplach inertním plynem a ohřev vzorku s definovanou rychlostí ohřevu na požadovanou teplotu. U TPR a TPO nedochází k adsorpci, ale po pretreatmentu následuje rovnou ohřev vzorku s definovanou rychlostí ohřevu na požadovanou teplotu za současného průtoku oxidačního nebo redukčního plynu. Unikající desorbovaný plyn (TPD, TPSR), spotřebovaný vodík (TPR) nebo oxidační zplodiny (TPO) jsou detekovány na detektoru. Mezi běžné detektory patří tepelně vodivostní detektor (z angl. *Thermal Conductivity Detector*, TCD) nebo hmotnostní detektor (z angl. *Mass Spectrometer*, MS). Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 17) je znázorněno schéma aparatury pro TP techniky [91–94].



Obrázek 17 Schéma aparatury pro TP techniky (inspirováno obrázkem z [101])

1.3.1.3 Vyhodnocení a interpretace výsledků

Výstupem u všech teplotně programovaných technik je graf závislosti detekovaného signálu na teplotě ($I = f(T)$). Pozice a intenzita píků umožňují určit povahu aktivních center, redoxní vlastnosti, či stabilitu vzorku v oxidačním prostředí. Z plochy pod křivkou lze stanovit celkové množství plynu, což je znázorněno na níže uvedeném obrázku (Obrázek 18), event. v případě výskytu více překrývajících se píků lze provést dekonvoluci a kvantifikovat jednotlivé píky. Dekonvoluce je matematická operace, která se používá k rozseparování překrývajících se signálů (píků). Při dekonvoluci se předpokládá, že píky odpovídají určitému matematickému popisu (např. Gauss, Lorentz, pseudo-Voigt apod.) [91–94].



Obrázek 18 Znázornění vyhodnocení záznamu z TP techniky (autor)

1.3.2 N_2 -fyzisorpce

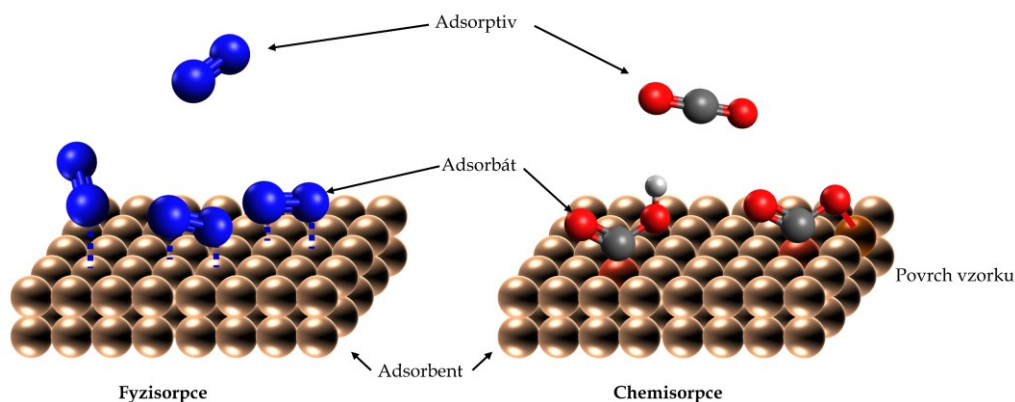
1.3.2.1 Princip

Jedná se o metodu, při které dochází k adsorpci dusíku nebo jiného vhodně zvoleného plynu, obecně adsorptivu (např. Ar, Kr) na vzorek (obecně adsorbent) za nízkých teplot (pro dusík při teplotách kolem 77 K). Adsorpce je fyzikálně-chemický děj, při kterém dochází ke změnám koncentrace nebo hustoty jedné či více látek v bezprostřední blízkosti mezifázového rozhraní. Principem metody je fyzikální adsorpce (**fyzisorpce**) plynů na povrch vzorku, která je způsobena slabými fyzikálními silami (např. van der Waalsovými silami nebo vodíkovými můstky). Jedná se o reverzibilní děj a naadsorbovaný plyn lze snadno odstranit mírným zahřátím nebo evakuací aparatury. Pokud by adsorbovaný plyn chemicky reagoval se vzorkem

doházelo by k **chemisorpci**, při které mezi adsorptivem a adsorbentem vznikají chemické vazby. Na rozdíl od fyzisorpce (viz Obrázek 19) je chemisorpce specifická a neprobíhá na celém povrchu vzorku, ale pouze na aktivních místech, která mají vysokou hodnotu povrchové energie. Navíc chemisorpce je obvykle irreverzibilní děj a vzorek je obvykle nutné zahřát na velmi vysoké teploty, aby došlo k desorpci (viz Tabulka 7) [102–107].

Tabulka 7 Přehled základních rozdílů mezi fyzisorpcí a chemisorpcí (převzato z [103, 104])

Vlastnost	Fyzisorpce	Chemisorpce
Typ interakce	Slabé vazebné interakce	Chemická vazba
Adsorpční teplo ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-20 až -40	-40 až -400
Aktivační energie ($kJ \cdot mol^{-1}$)	0	> 0
Reverzibilita	Reverzibilní	Obvykle irreverzibilní
Specifita	Vysoká	Nízká
Ustavení rovnováhy	Rychlé	Pomalé, závisí na teplotě
Počet vrstev	Více	Jedna

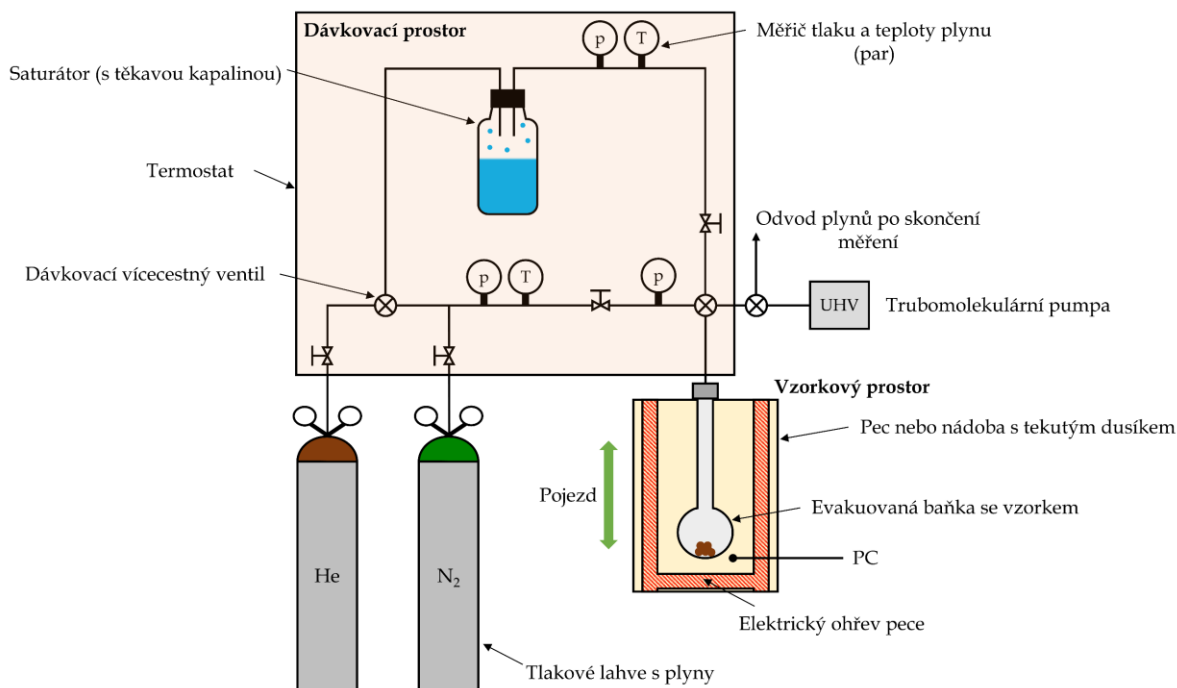


Obrázek 19 Znárodnění fyzisorpce a chemisorpce (autor)

1.3.2.2 Instrumentace

Studium adsorpce (tj. sledování adsorpční rovnováhy, stanovení adsorbovaného množství a/nebo adsorpčního tepla) lze provést několika experimentálními technikami, mezi které patří: techniky studující plynnou fázi (sleduje se tlak či složení plynné fáze, např. volumetrická metoda), experimentální techniky studující pevnou fázi (sleduje se změna vlastností pevné fáze a sice hmotnost, dielektrická konstanta nebo magnetická susceptibilita, např. gravimetrie) a experimentální techniky studující adsorpční vrstvu na povrchu pevné látky (sleduje se změna vlastností povrchu pevné látky a/nebo adsorbovaných částic v důsledku interakce s detekčním médiem (např. elektromagnetickým zářením), např. spektroskopické techniky). Vzhledem k aplikaci volumetrické (volumetricko-manometrické) metody studia adsorpce v experimentální části této práce, bude se další text teoretické části zabývat pouze touto metodou [104].

Metoda spočívá v manometrickém stanovení množství adsorbované látky na základě izotermní expanze plynu do systému s adsorbentem o konstantním objemu. Měřením parciálního tlaku plynu v rovnovážném stavu a aplikací látkové bilance lze kvantifikovat množství adsorbované fáze. Volumetrická aparatura zahrnuje zásobník adsorptivu, vakuovou pumpu, dávkový a vzorkový prostor, tlakové senzory, vakuové kohouty a případně kolony pro odplyňování vzorků. Vzorek se naváží do baničky, která se připojí k odplyňovací koloně, kde je vystavena teplotnímu programu pro odplynění za kontinuálního průtoku inertního plynu (např. He). Po odplynění se vzorek připojí do vzorkového prostoru, evakuuje se aparatura a nadávkuje se adsorptiv do kalibrovaného dávkovacího prostoru. Po stabilizaci signálu se otevře ventil mezi dávkovacím a vzorkovým prostorem, což umožní izotermní expanzi plynu do systému. Během adsorpce dochází k poklesu tlaku, který se stabilizuje na rovnovážné hodnotě (tato rovnováha se ustanovuje různě rychle v závislosti na adsorpčním systému). Tento proces se opakuje tak dlouho, dokud není dosaženo požadovaného tlaku a měření je poté ukončeno. Na níže uvedeném obrázku je schematické znázornění volumetrické adsorpční aparatury (Obrázek 20) [104].



Obrázek 20 Schematické znázornění volumetrické adsorpční aparatury (podle [104])

1.3.2.3 Vyhodnocení a interpretace výsledků

Měřením fyzisorpce lze získat kvantitativní i kvalitativní informace o specifickém povrchu a struktuře pórů daného vzorku. Výsledkem fyzisorpce je adsorpční izoterma (n^a nebo $V^a = f(p_r)$), z nichž lze získat mnoho informací mimo jiné např.:

- **Specifický povrch** - (z angl. *Specific Surface Area, SSA*) - vyjadřuje celkovou dostupnou plochu povrchu vzorku vztáženou na jednotku hmotnosti. Hodnotu specifického povrchu lze vypočítat z tzv. BET (Brunauer-Emmet-Teller) izotermy, jejíž linearizovaný tvar je následující:

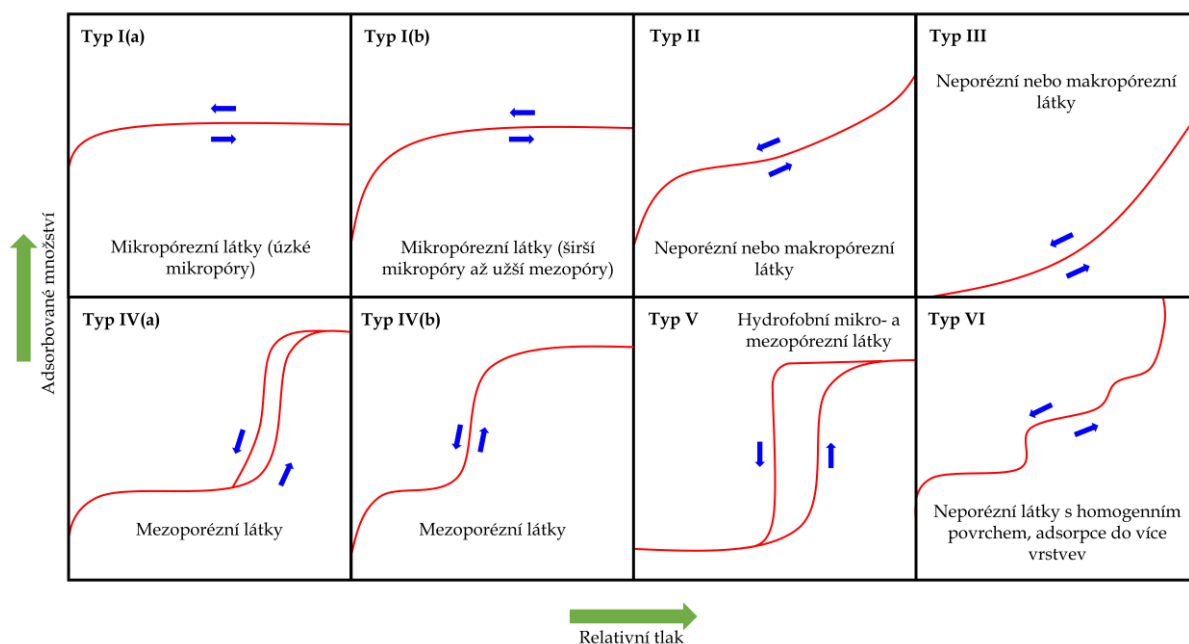
$$\frac{p_r}{n^a \cdot (1 - p_r)} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{C - 1}{n_m^a \cdot C} \cdot p_r \quad (1.5)$$

kde p_r je relativní tlak (-), n^a adsorbované množství ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), n_m^a je naadsorbované množství plynu při pokrytí povrchu monomolekulární vrstvou ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) a C je konstanta (-). Ze stanoveného naadsorbovaného množství n_m^a lze specifický povrch stanovit podle vztahu:

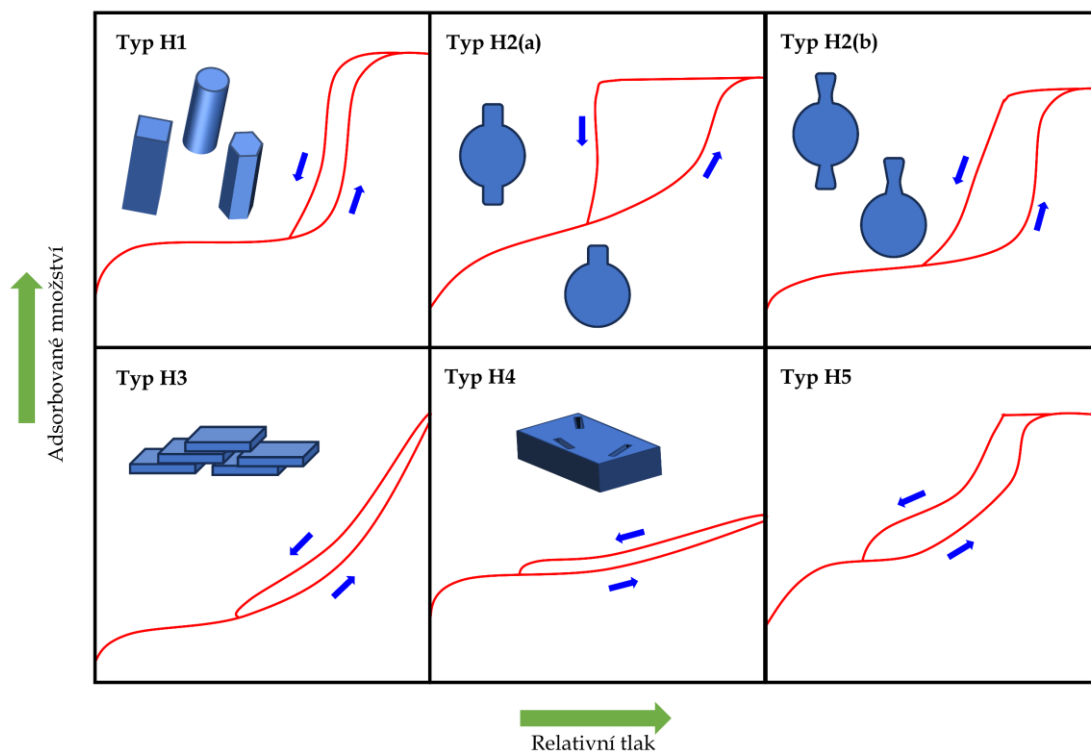
$$S_{BET} = \frac{n_m^a \cdot N_A \cdot \alpha}{m} \quad (1.6)$$

kde S_{BET} je specifický povrch stanovený z BET izotermy ($m^2 \cdot g^{-1}$), N_A je Avogadrova konstanta (mol^{-1}), m je hmotnost vzorku (g) a α je plocha průřezu adsorbované molekuly plynu (m^2), která má pro dusík hodnotu $\alpha = 0,162 \text{ nm}^2$ [104, 108, 109].

- **Tvar a charakter pórů** – póry jsou dle IUPAC (z angl. *International Union for Pure and Applied Chemistry*) klasifikovány podle velikosti (jejich charakteristického průměru d) do tří skupin a sice na mikropóry ($d < 2 \text{ nm}$), mezopóry ($2 \leq d < 50 \text{ nm}$) a makropóry ($d > 50 \text{ nm}$). Strukturu pórů lze identifikovat podle průběhu (tvaru) adsorpční izotermy a podle tvaru hysterezní smyčky lze odhadnout jejich tvar. Na níže uvedených obrázcích (Obrázek 21 a Obrázek 22) jsou znázorněny klasifikace izoterem i hysterezních smyček.



Obrázek 21 Klasifikace jednotlivých typů izoterem (podle [108])



Obrázek 22 Klasifikace hysterezních smyček a znázornění typu pórů (podle [108, 110, 111])

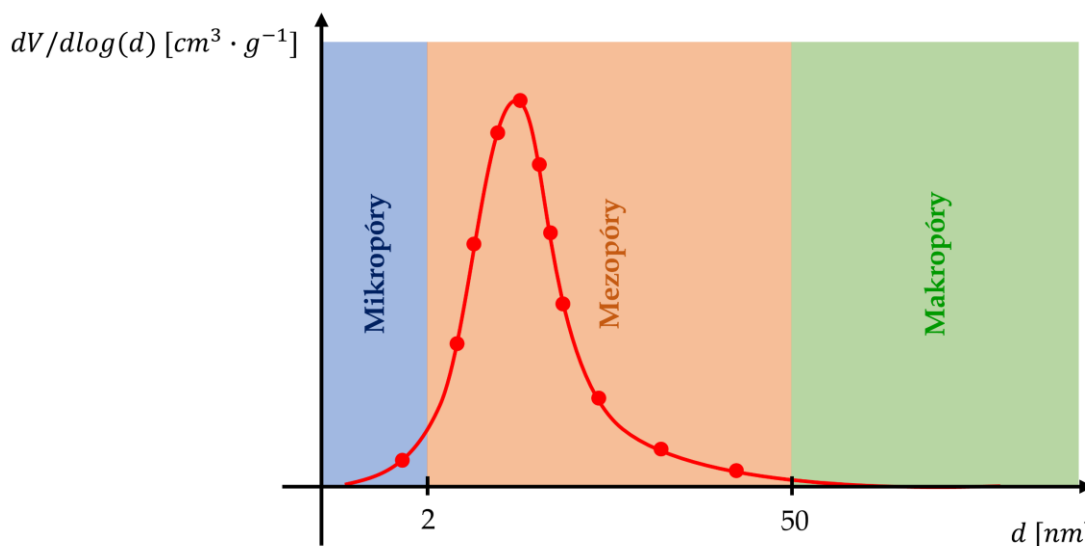
- **Celkový objem pórů** – odhadujeme pomocí tzv. Gurvichova pravidla, které předpokládá, že hustota kondenzované kapaliny v pórech je stejná jako hustota adsorbátu při stejné teplotě a odečítá se objem adsorptivu při $p_r \approx 1$ [112].
- **Průměrná velikost pórů** – určuje se z celkového objemu pórů a specifického povrchu, závisí na tvaru pórů (viz Tabulka 8).

Tabulka 8 Výpočet velikosti pórů (převzato z [106])

Geometrický tvar	Vztah
Válcový	$d = \frac{4 \cdot V^{p_r \approx 1}}{S_{BET}} \quad (1.7)$
Kulový	$d = \frac{6 \cdot V^{p_r \approx 1}}{S_{BET}} \quad (1.8)$
Štěrbínový	$d = \frac{2 \cdot V^{p_r \approx 1}}{S_{BET}} \quad (1.9)$

- **Distribuce velikosti pórů** – analýza distribuce velikosti pórů se obvykle provádí pomocí metod jako BJH (Barrett-Joyner-Halenda), DFT (z angl.

Density Functional Theory) nebo pomocí Monte Carlo simulací aplikovaných na desorpční větev izotermy. Výsledkem je distribuční křivka velikosti pórů (viz Obrázek 23) [106, 112].



Obrázek 23 Graf distribuce velikosti pórů (autor)

1.3.3 Rentgenová difrakční analýza (difraktometrie)

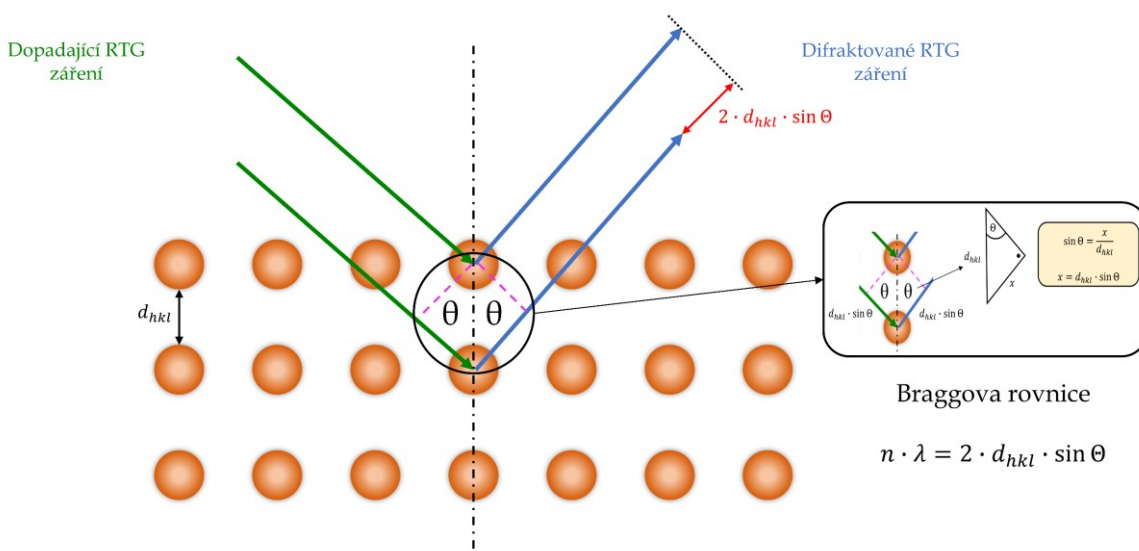
1.3.3.1 Princip

Rentgenová difraktometrie (z angl. *X-ray Diffraction*, XRD) je nedestruktivní analytická technika, která se používá k identifikaci a charakterizaci krystalických látek. Je založena na difrakci rentgenového záření na pravidelně uspořádaných atomech v krystalové mřížce. Rentgenová difraktometrie se dále rozděluje na monokrystalovou rentgenovou difrakci (z angl. *Single Crystal X-ray Diffraction*, SCXRD) a na práškovou rentgenovou difrakci (z angl. *Powder X-ray Diffraction*, PXRD). Dále v textu bude pojednáno pouze o PXRD. V krystalických látkách jsou atomy uspořádány do pravidelných, opakujících se trojrozměrných struktur zvaných krystalové mřížky. Tyto mřížky si lze představit jako soustavy rovnoběžných rovin atomů (tj. zobrazuje vzájemnou polohu částic v krystalu bez ohledu na jejich velikost). Při interakci rentgenového záření s krystalovou mřížkou dochází k difrakci záření a jeho následnému odrazu od rovin v souladu s **Braggovou rovnicí**. Každá krystalická látka má unikátní difrakční obrazec, který lze použít k identifikaci fází. Braggova rovnice

popisuje podmínku, za které dochází ke konstruktivní interferenci rentgenového záření difraktovaného na atomových rovinách krystalové mřížky, je dána vztahem:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (1.10)$$

kde n je řád difrakce (–, nejčastěji $n = 1$), λ je vlnová délka použitého rentgenového záření (nm), d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost (nm) a θ je úhel odrazu difraktovaného rentgenového záření (°). K difrakci dochází, pokud jsou rentgenové paprsky rozptýlené atomovými rovinami ve fázi (tj. vlny se sečtou a vzájemně zesílí). To nastává pouze tehdy, když je rozdíl dráhy mezi sousedními vlnami roven celistvému násobku vlnové délky $n \cdot \lambda$. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 24) je znázorněna difrakce rentgenového záření na krystalické látce [113–115].



Obrázek 24 Znázornění difrakce rentgenového záření na krystalické látce (podle [116])

1.3.3.2 Instrumentace

Práškový difraktometr se skládá z několika klíčových komponent. Zdroje rentgenového záření (obvykle rentgenka s měděnou nebo molybdenovou anodou) generují monochromatické záření, které je dále filtrováno monochromátorem (např. grafitovým filtr nebo krystalový monochromátor) pro odstranění nežádoucích vlnových délek (odfiltrování β záření). Kolimátory a štěrbinové upravují tvar a intenzitu paprsku před jeho dopadem na vzorek, který je umístěn na rotujícím držáku, ve speciální kapiláře nebo jako tenká vrstva prášku na nosiči vzorku. Goniometr řídí

pohyb zdroje a detektoru, přičemž nejběžnější je Bragg-Brentanova geometrie ($\theta - 2\theta$). Difraktované paprsky jsou detekovány scintilačním detektorem (např. z *CdTe*), který zaznamenává intenzitu v závislosti na úhlu ($I = f(2\theta)$). Získaná data se analyzují softwarově a porovnávají s databázemi (např. ICDD, PDF2 nebo PDF4). Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 25) je schematické znázornění práškového difraktometru [114–116].

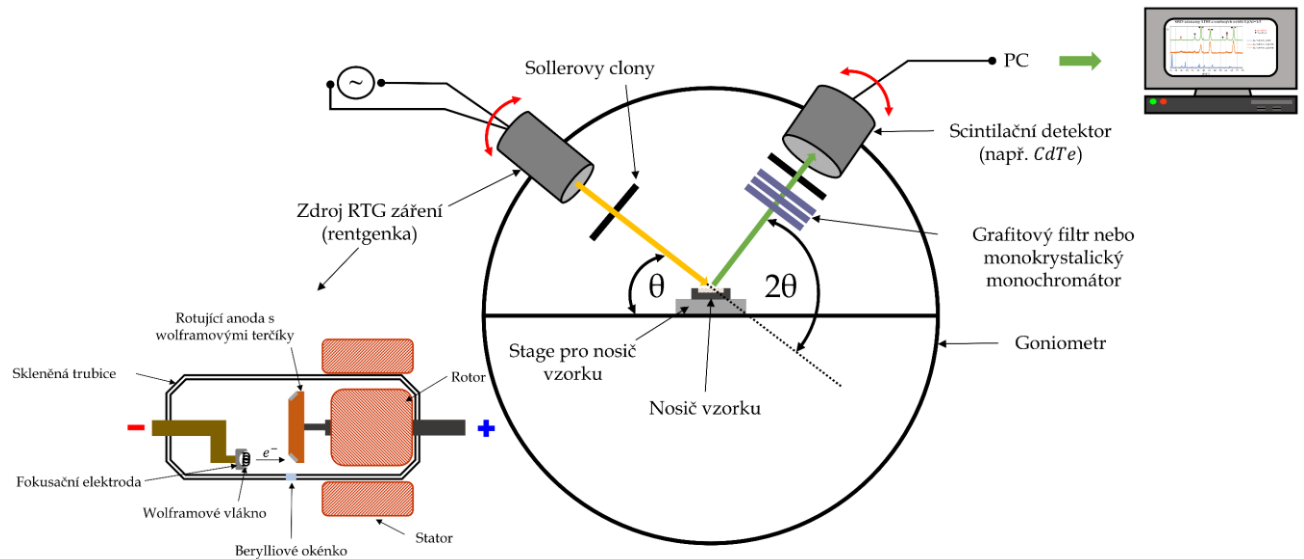
1.3.3.3 Vyhodnocení a interpretace výsledků

Výsledek experimentu PXRD je obvykle zobrazen jako difraktogram (viz Obrázek 26), který vyjadřuje závislost intenzity rentgenového záření v závislosti na difrakčním úhlu (2θ). Z difraktogramu lze získat informace o kvalitativním i kvantitativním složení vzorku. Kvalitativní analýza umožňuje identifikaci jednotlivých fází vzorku na základě porovnání získaného difraktogramu s databázemi (event. s údaji uvedenými v odborných publikacích nebo vygenerovanými hodnotami ze známé krystalové struktury). Pomocí kvantitativní analýzy lze určit relativní množství jednotlivých fází *RPI* (%) (z angl. *Relative Peak Intensity*) na základě intenzity (výšky nebo plochy) píků. Dále lze z difraktogramu odhadnout velikost krystalitů D_{hkl} (nm) ze Scherrerovy rovnice a kvantifikovat mikrodeformace materiálu, protože malé krystality vedou k širším difrakčním píkům. Z difraktogramu lze rovněž vypočítat krystalinitu *CI* (%) (z angl. *Crystallinity Index*) vzorku, která vyjadřuje podíl krystalické fáze ve vzorku [94, 114, 115]. V níže uvedené tabulce (Tabulka 9) je uveden přehled vztahů pro výpočet zmíněných parametrů.

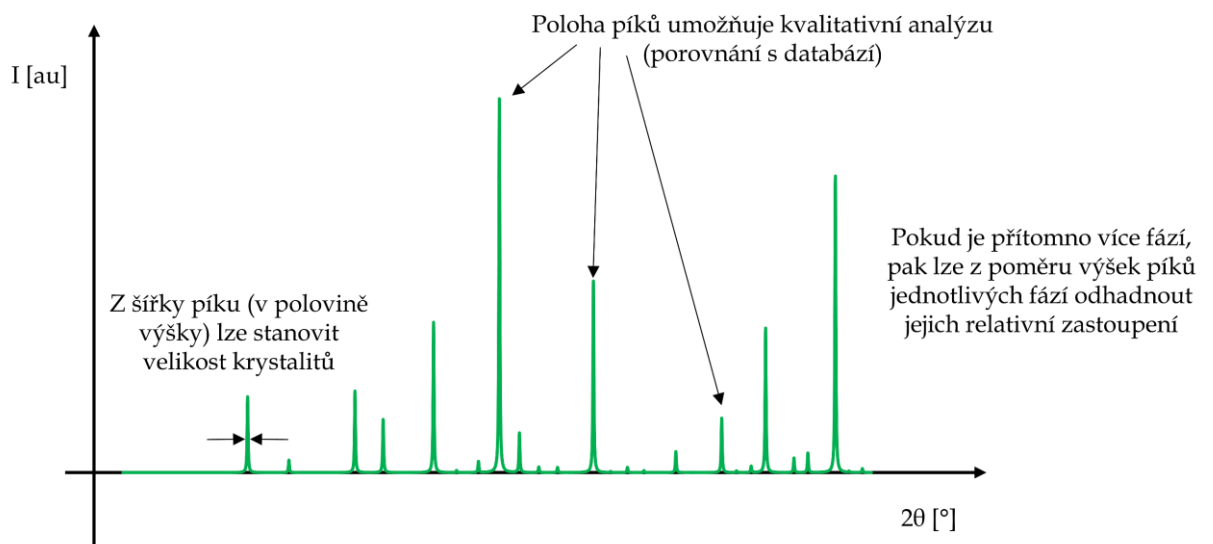
Tabulka 9 Vztahy pro výpočet strukturních parametrů z XRD

Parametr	Vztah
<i>RPI</i>	$RPI_{fáze A} = \frac{I_{fáze A}}{\sum_1^i I_{fáze i}} \quad (1.11)$
<i>CI</i>	$CI = \frac{A_{kryst.}}{A_{kryst.} + A_{amorf.}} \cdot 100 \% \quad (1.12)$
D_{hkl}	$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1.13)$

kde $I_{fáze A}$ je intenzita (výška nebo plocha) píku pro fázi A (*a. u.* nebo *a. u. °*), $A_{kryst.}$ je plocha pod difrakčními píky, které odpovídají krystalické fázi (*a. u. °*), $A_{amorfn.}$ je plocha pod difrakčními píky, které odpovídají amorfní fázi (*a. u. °*), K je tvarový faktor, který se volí obvykle $K = 0,9 (-)$, λ je vlnová délka použitého rentgenového záření (*nm*) a β je šířka difrakčního píku v poloviční výšce (*rad*).



Obrázek 25 Schéma práškového difraktometru (podle [114, 117])

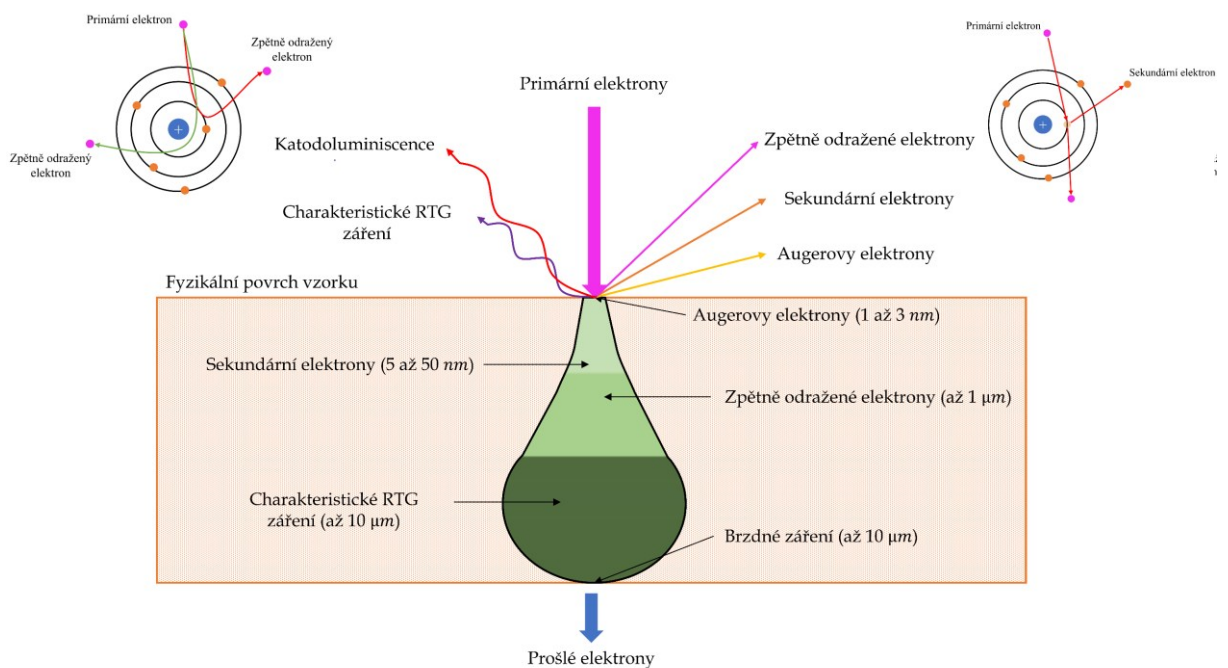


Obrázek 26 Základní popis difraktogramu (autor, [116])

1.3.4 Elektronová mikroskopie

1.3.4.1 Princip

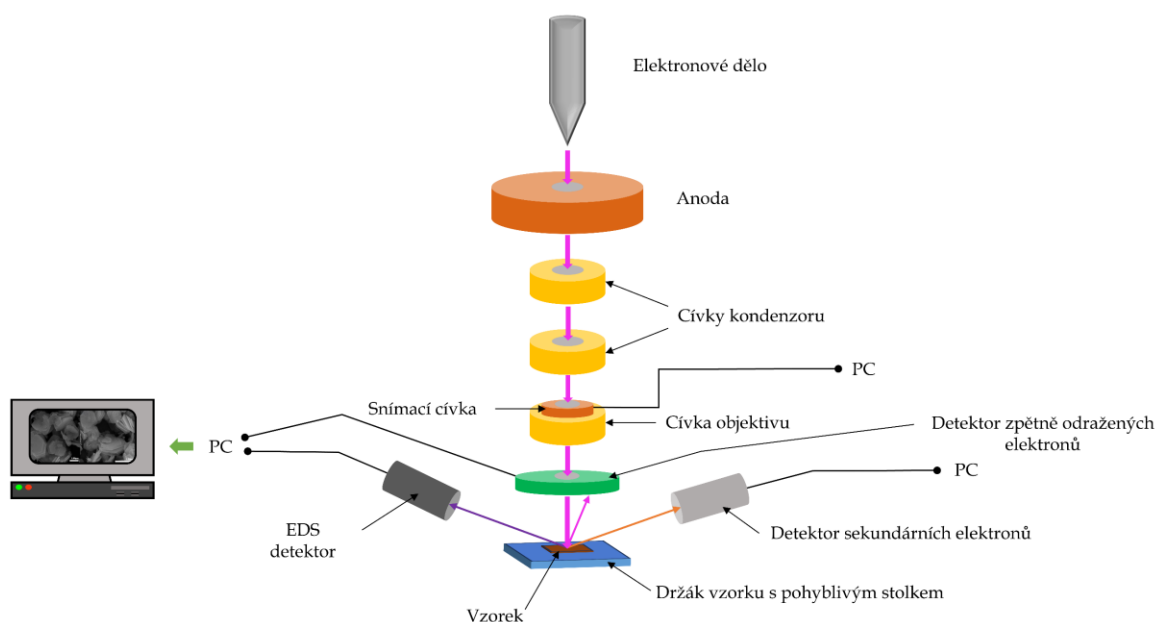
Jedná se o druh mikroskopie, která využívá ke studiu vzorku fokusovaný elektronový svazek. Při interakci elektronového svazku se vzorkem může dojít k několika různým interakcím. Při neelastické srážce elektronů z primárního svazku s elektrony přítomnými v elektronovém obalu atomů na povrchu vzorku dojde ke ztrátě energie primárních elektronů a emisi tzv. **sekundárních elektronů** (z angl. *Secondary Electrons, SE*). Při elastické srážce elektronů z primárního svazku s atomovými jádry vzorku dojde k rozptylu elektronů z primárního svazku, tyto elektrony označujeme jako tzv. **zpětně odražené elektrony** (z angl. *Back Scattered Electrons, BSE*). Jejich intenzita závisí na atomovém čísle prvku, s nímž došlo k interakci – těžší prvky rozptylují více elektronů zpět, což vytváří tzv. Z-kontrast. Sekundární elektrony poskytují informace o topografii povrchu vzorku a zpětně odražené elektrony poskytují kromě informací o topografii vzorku také informace o rozložení prvků na povrchu vzorku. Kromě dvou zmíněných interakcí může docházet také k dalším interakcím, které jsou znázorněny na níže uvedeném obrázku (Obrázek 27) [94, 115, 118].



Obrázek 27 Schematické znázornění interakce primárního svazku elektronů se vzorkem (podle [118])

1.3.4.2 Instrumentace

Existují dva základní typy elektronových mikroskopů a sice skenovací elektronový mikroskop (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) a transmisní elektronový mikroskop (*Transmission Electron Microscopy, TEM*). Rozlišení SEM se pohybuje v desítkách nanometrů, zatímco u TEM až v desetínách nanometrů (atomární úroveň). Mezi základní součásti elektronových mikroskopů patří příslušenství zaměřené na generování, manipulaci a detekci elektronového svazku, který interaguje s atomy vzorku. Základem je elektronové dělo, které produkuje úzký vysokoenergetický svazek elektronů, který je následně soustředěn pomocí elektromagnetických čoček (kondenzoru a objektivu) na vzorek. Vzorek je umístěn ve vakuové komoře z toho důvodu, aby nedošlo ke srážce elektronů z primárního svazku s molekulami plynů obsažených ve vzduchu. Při interakci elektronového svazku se vzorkem dochází k různým interakcím, které vedou k emisím sekundárních elektronů (SE), zpětně odražených elektronů (BSE) a vzniku dalších typů charakteristických záření, jako je rentgenové záření. Takto vzniklé elektrony nebo záření jsou detekovány speciálními detektory, které převádějí signály na obraz, který poskytuje informace o morfologii, struktuře a chemických vlastnostech vzorku. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 28) je znázorněno schéma skenovacího elektronového mikroskopu [94, 115].



Obrázek 28 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu (podle [69, 119])

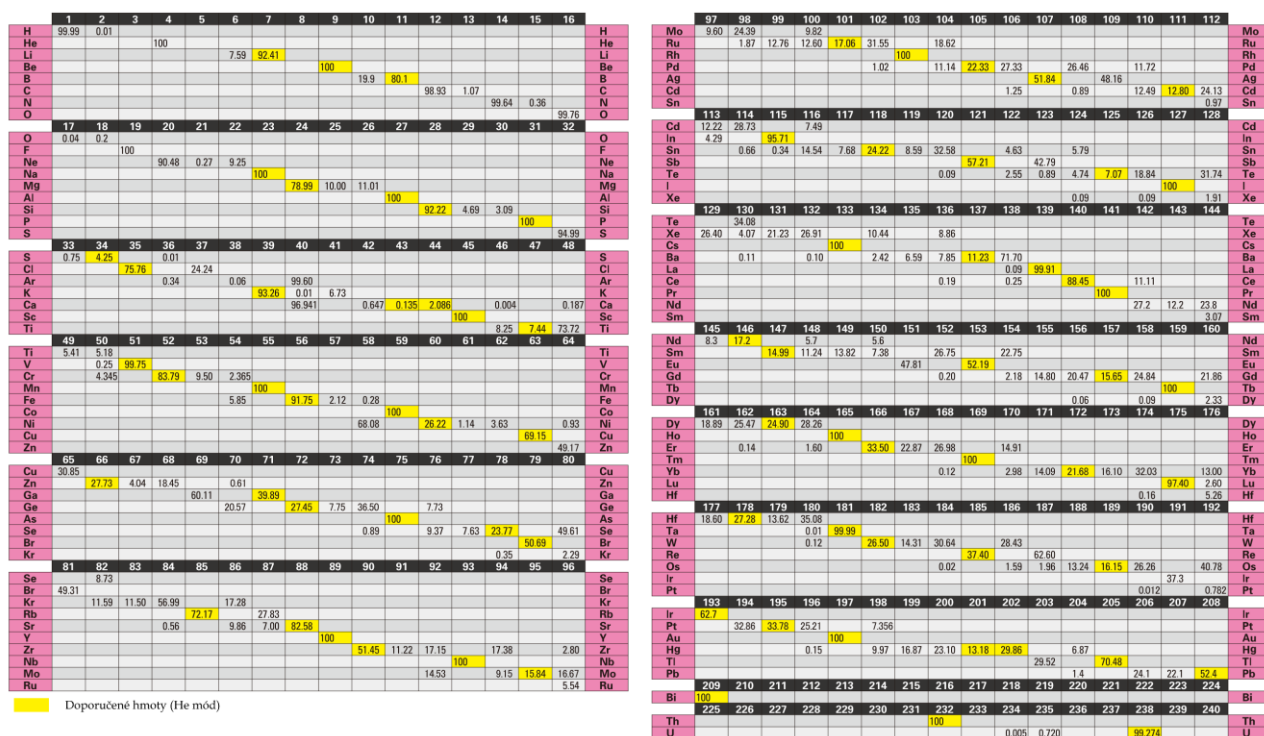
1.3.4.3 Vyhodnocení a interpretace výsledků

Skenovací elektronová mikroskopie poskytuje informace o topografii povrchu, tvaru částic a jejich distribuci, přičemž pomocí detekce zpětně odražených elektronů (BSE) lze rozlišit různé fáze materiálu na základě jejich atomového čísla. Energiově disperzní spektrometrie (z angl. *Energy Dispersion Spectrometry*, EDS) umožňuje stanovit přítomnost prvků a jejich relativní zastoupení. Transmisní elektronová mikroskopie pak nabízí detailní pohled na vnitřní struktury vzorku a stanovení chemického složení pomocí EDS. SEM poskytuje především vizuální a kvantitativní údaje o morfologii a distribuci prvků (EDS), zatímco TEM umožňuje hlubší analýzu krystalové struktury a případných defektů materiálu [94, 115].

1.3.5 Hmotnostní spektrometrie (ICP-MS)

1.3.5.1 Princip

Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (z angl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) je analytická technika, která je založena na atomizaci a ionizaci vzorku v indukčně vázaném plazmatu a následné analýze vzniklých iontů na hmotnostním spektrometru (dle jejich m/z). Jedná se o techniku elementární (prvkové) analýzy, která umožňuje stanovit pouze celkovou koncentraci prvků ve vzorku (nikoliv stanovit jednotlivé molekuly). Na ICP-MS lze měřit prakticky každý přirozeně se vyskytující prvek (a i jejich radioaktivní izotopy). Jediné prvky, které nelze na ICP-MS měřit, jsou vodík a helium (které jsou pod hmotnostním rozsahem hmotnostního spektrometru), dále argon, dusík a kyslík (které jsou ve vysoké míře přítomny z plazmy a vzduchu) a fluor a neon (které nelze ionizovat v argonovém plazmatu). Jedním z důvodů, proč je ICP-MS tak široce používána, je to, že poskytuje extrémně nízké detekční limity pro téměř všechny prvky, které dokáže měřit. ICP-MS dokáže detekovat mnoho prvků na úrovních pod 0,1 ppt ($0,1 \text{ ng} \cdot \text{dm}^{-3}$). Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 29) je znázorněn přehled stanovovaných prvků spolu s jejich charakteristickými hodnotami (m/z) [115, 120, 121].



Obrázek 29 Přehled stanovovaných proků spolu s jejich charakteristickými hodnotami (m/z) (převzato a upraveno z [122])

1.3.5.2 Instrumentace

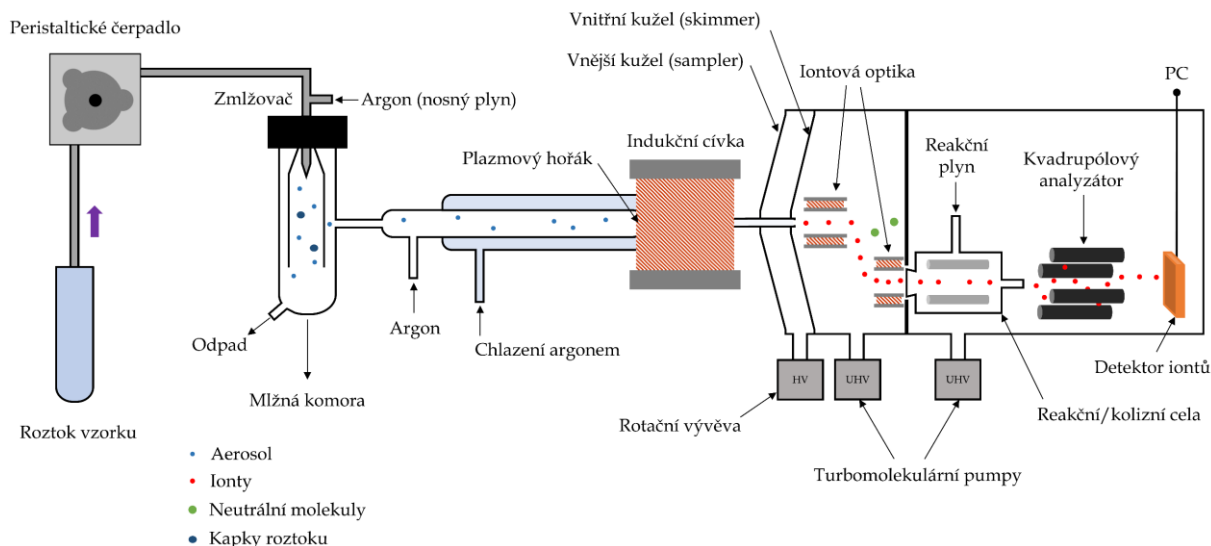
ICP-MS se skládá z několika základních částí, které zajišťují atomizaci, ionizaci, separaci a detekci. Vzorovací systém zahrnuje autosampler (automatický dávkovač) a nebulizér (zmlžovač), který převádí kapalnou vzorek na jemný aerosol pomocí proudu argonu. Aerosol prochází mlžnou komorou, kde jsou odstraněny větší kapičky, jemné kapičky jsou unášeny proudem argonu do plazmového hořáku. V plazmovém hořáku dochází díky radiofrekvenčnímu generátoru a indukční cívce ke vzniku plazmy, která atomizuje a ionizuje prvky. Teplota v plazmovém hořáku dosahuje teplot okolo 7 000 až 8 000 K, což umožňuje ionizaci většiny prvků. Vzniklé ionty jsou následně extrahovány do hmotnostního analyzátoru přes expanzní komoru, která obsahuje dva kovové kužele (vnější kužel – sampler a vnitřní kužel – skimmer), které redukuje atmosférický tlak ve dvou stupních. Za expanzní komorou následuje iontová optika, která slouží k fokusaci iontů a odstranění fotonů a elektroneutrálních částic. Hmotnostní analyzátor, nejčastěji kvadrupólový analyzátor, separuje ionty podle poměru (m/z). U pokročilejších systémů mohou být použity i jiné analyzátoři, například TOF analyzátor (z angl. *Time of Flight*) nebo magnetický

sektorový analyzátor, které nabízejí vyšší rozlišení. Za analyzátozem se nachází detektor, který zaznamenává počet dopadajících iontů a převádí tento signál na odpovídající koncentraci analyzovaných prvků pomocí kalibrační přímky. Důležitou součástí systému je také korekce interferencí, která může zahrnovat přítomnost kolizní nebo reakční cely, jež minimalizuje rušivé efekty způsobené polyatomickými interferencemi. Celý systém je řízen softwarem, který umožňuje nastavení parametrů analýzy, kalibraci a zpracování naměřených dat. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 30) je znázorněno schéma ICP-MS. [115, 121, 123].

Při analýze pevných vzorků je zásadní jejich správné převedení do roztoku. Existuje několik metod k převedení pevných vzorků do roztoku, mezi které patří např. rozklady na suché cestě, rozklady na mokré cestě, rozklady s využitím moderních technik apod. K převedení pevných MMOs do roztoku se nejčastěji využívá rozkladů na mokré cestě (tj. rozklady s využitím minerálních kyselin nebo jejich směsí), což lze obecně označit jako mineralizaci. Hlavním cílem mineralizace je úplné rozpuštění vzorku bez ztráty stanovovaných prvků a s co nejnižším rizikem kontaminace během celého procesu. Obzvláště vhodná metoda pro převedení MMOs do roztoku je mikrovlnný rozklad s použitím minerálních kyselin. Tato kombinace umožňuje dosáhnout vyšších teplot a tlaků během rozkladu než za využití klasického ohřevu a také není potřeba velkého množství kyselin. Mikrovlnný rozklad se provádí v mikrovlnných reaktorech, které pracují na principu ohřevu vzorku pomocí mikrovlnného záření, které je pohlcováno rozpouštědlem (kyselinami), čímž dochází k rychlému a efektivnímu zvýšení teploty a tlaku v uzavřených nádobách. Tento proces zajišťuje, že všechny složky vzorku budou efektivně rozloženy a převedeny do roztoku [115, 124, 125].

1.3.5.3 Vyhodnocení a interpretace výsledků

Výsledkem ICP-MS analýzy je prvkové složení analyzovaného vzorku, ze kterého lze následně stanovit stechiometrii vzorku. Rovněž lze stanovit obsah stopových nebo kontaminujících prvků ve vzorku. Výhodou ICP-MS analýzy je také možnost stanovit obsah jednotlivých izotopů prvků ve vzorku [115, 121].



Obrázek 30 Schéma ICP-MS (podle [126, 127])

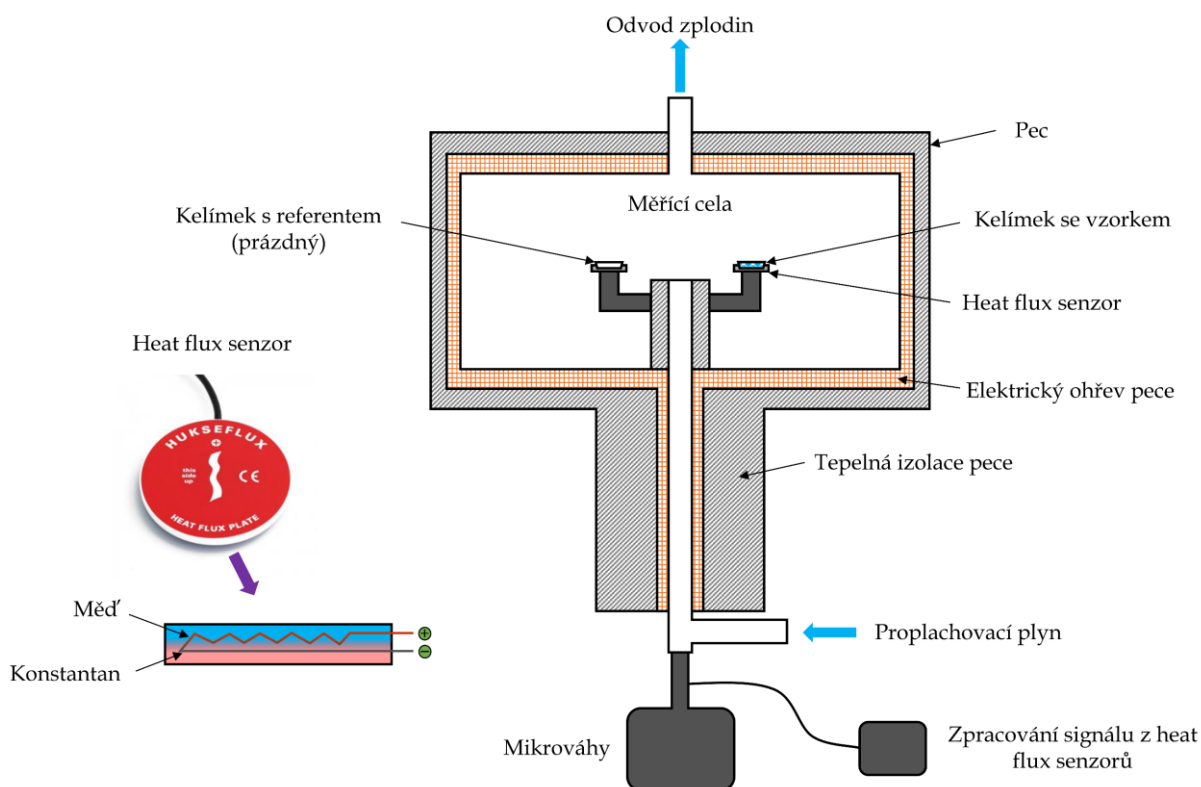
1.3.6 Termická analýza

1.3.6.1 Princip

Jedná se o analytické metody, které jsou založeny na sledování změn fyzikálních vlastností vzorku (např. změna hmotnosti, tepelného toku, elektrické vodivosti apod.) v závislosti na teplotě (čase) při přesně definovaném teplotním programu (s danou rychlostí ohřevu/chlazení) a v řízené atmosféře. K charakterizaci heterogenních katalyzátorů se nejčastěji využívá termogravimetrie (z angl. *Thermogravimetry(ic) (Analysis)*, TG nebo TGA) a diferenční skenovací kalorimetrie (z angl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC). U termogravimetrie je sledována změna hmotnosti (úbytek/nárůst) vzorku v závislosti na teplotě (čase) při definované rychlosti ohřevu/chlazení. U diferenční skenovací kalorimetrie je sledována změna tepelného toku (resp. změna teploty, která je převáděna na tepelný tok) vzorku oproti referenci v závislosti na teplotě (čase) při definované rychlosti ohřevu/chlazení. Běžně jsou obě metody spojeny do jednoho přístroje a takové uspořádání označujeme jako simultánní termickou analýzu (z angl. *Simultaneous Thermal Analysis*, STA), toto označení se používá i pro kombinace jiných metod termické analýzy [128, 129].

1.3.6.2 Instrumentace

Mezi základní části TGA-DSC přístroje patří pec, mikrováhy, DSC senzory (heat flux senzory), držáky kelímků s kelímky, průtokové regulátory, systém chlazení a elektronika řídící celý přístroj. Vzorek se navažuje do kelímku, který se vybírá na základě maximální teploty měření (hliníkové, korundové, platinové apod.) a kelímek se poté umístí do držáku s DSC senzorem (systém termočlánků). Držák je součástí systému, který je připojen k mikrováhám, které se nacházejí mimo pec. Rovněž je do držáku umístěn současně kelímek s referenční látkou (obvykle zůstává prázdný), který se nachází současně s kelímkem se vzorkem v jedné společné peci (tzv. *heat flux* DSC). Do pece je vháněn proplachovací plyn, jehož průtok je řízen průtokovými regulátory, což zaručuje přesně definovanou atmosféru. Elektronika řídí teplotní program a zpracovává data získaná z mikrovah a DSC senzorů [129–131]. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 31) je znázorněno schéma TGA-DSC přístroje.

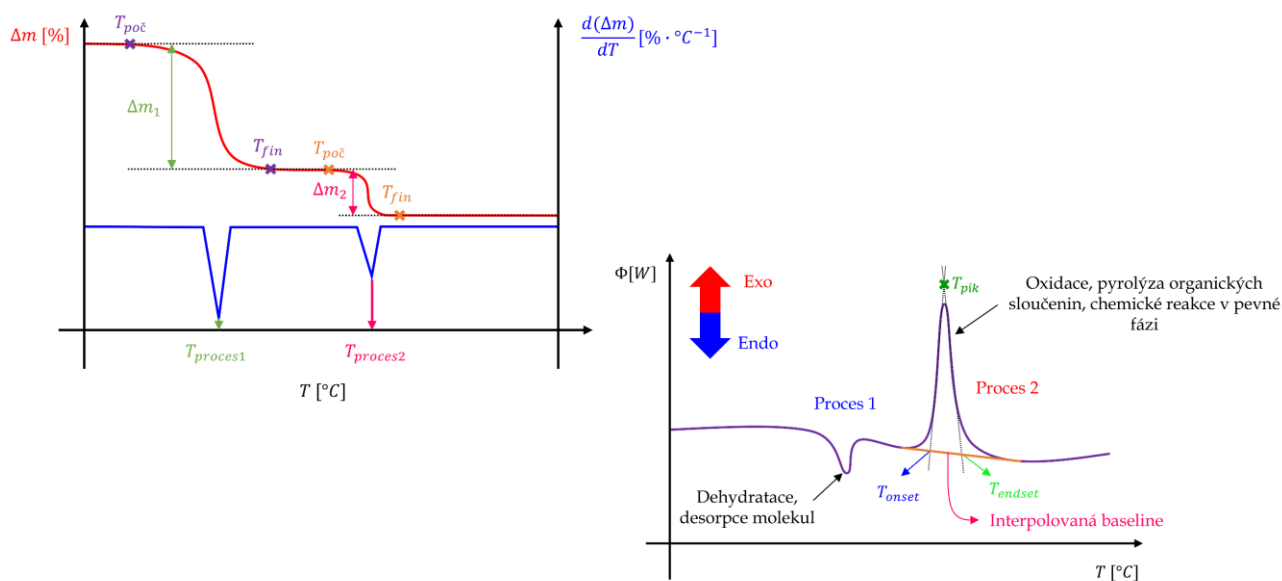


Obrázek 31 Schéma TGA-DSC přístroje (podle [130, 132, 133])

1.3.6.3 Vyhodnocení a interpretace výsledků

Výsledkem TGA měření je termogravimetrická křivka, která vyjadřuje závislost změny hmotnosti v závislosti na teplotě (čase). Z této závislosti lze stanovit teploty, při kterých dochází ke změnám hmotnosti vzorku (např. rozklad, oxidace, redukce, dehydratace apod.), množství uvolněných látek a tepelnou stabilitu vzorku (do jaké teploty je vzorek stabilní, než dojde ke změně hmotnosti). Ze změřených TGA křivek se počítají ještě derivační křivky (z angl. *Derivative Thermogravimetry*, DTG), díky kterým lze odhalit méně patrné úbytky hmotnosti [128, 129].

Výsledkem DSC měření je DSC křivka, která vyjadřuje závislost tepelného toku na teplotě (čase). Z této závislosti lze stanovit teploty, při kterých dochází k tepelně zabarveným změnám (např. fázové přechody, oxidace, rozklad, dehydratace apod.). Lze tedy určit, zda se jedná o endotermický (teplo se spotřebovává) nebo exotermický (teplo se uvolňuje) děj a z plochy píku je možné toto teplo kvantifikovat [128, 131]. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 32) je znázorněno vyhodnocení TGA a DSC křivek.



Obrázek 32 Znárodnění vyhodnocení TGA (vlevo) a DSC (vpravo) křivek (podle [129, 134])

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Seznam použitých chemikálií a přístrojů

Při přípravě a charakterizaci vzorků byly použity následující chemikálie a přístroje (viz Tabulka 10 a Tabulka 11). Charakterizační techniky byly zvoleny tak, aby poskytly relevantní informace o struktuře, složení a morfologii připravených materiálů.

Tabulka 10 Seznam použitých chemikálií

Chemikálie	Čistota (%)	Výrobce	Země
Chemikálie použité k přípravě vzorků			
$LiNO_3$	$\geq 99,5$	Carl ROTH	Německo
$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$	$\geq 98,0$	Penta	Česká republika
$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$	$\geq 98,0$	Carl ROTH	Německo
Močovina	$\geq 99,0$	Penta	Česká republika
Melamin	$\geq 99,0$	Sigma-Aldrich	USA
Methanol	$\geq 99,0$	Penta	Česká republika
Chemikálie použité při charakterizaci vzorků			
10 % CO_2/He	99,9999	Linde Gas	Česká republika
5 % NH_3/He	99,9999	Linde Gas	Česká republika
5 % H_2/Ar	99,9999	Linde Gas	Česká republika
2 % N_2O/Ar	99,9999	Linde Gas	Česká republika
He	99,9999	Linde Gas	Česká republika
N_2	99,9999	Linde Gas	Česká republika
HNO_3	p.a. ¹	Penta	Česká republika
HF	$\geq 99,99$	Sigma-Aldrich	USA

¹ Z této kyseliny byla podvarovou destilací získána ultračistá kyselina dusičná.

Tabulka 11 Seznam použitých přístrojů

Přístroj	Výrobce (označení)	Země
Přístroje použité k přípravě vzorků		
Analytické váhy	Kern (AEJ)	Německo
Předvážky	Kern (PCB 6000)	Německo
Míchadlo	Heidolph (Hei-TORQUE)	Německo
Magnetické míchadlo	Heidolph (MR Hei-Tec)	Německo
Topné hnízdo	Brněnská Drutěva (LTHS 1000)	Česká republika
Kalolis	HOBRA ŠKOLNÍK (Hobracol 200)	Česká republika
Sušárna	Memmert (UF30)	Německo
Pec	Muflová pec s regulátorem Ht40P	Česká republika
Přístroje použité k charakterizaci vzorků		
XRD	Rigaku Miniflex	Japonsko
ICP-MS	Agilent Technologies (7900)	USA
Mikrovlňný reaktor	Berghof (SpeedWave XPERT)	Německo
SEM s EDS	Hitachi (TM4000Plus)	Japonsko
TP aparatura	Micromeritics (AutoChem II)	USA
MS k TP	Pfeiffer Vacuum (OmniStar GSD 320)	Německo
Degas kolona	Micromeritics (Smart VacPrep)	USA
Fyzisorpční aparatura	Micromeritics (TriStar II)	USA
TGA/DSC	NETZSCH (STA 449 F5 Jupiter)	Německo

2.2 Příprava katalyzátoru

2.2.1 Příprava Li-Al MMOs

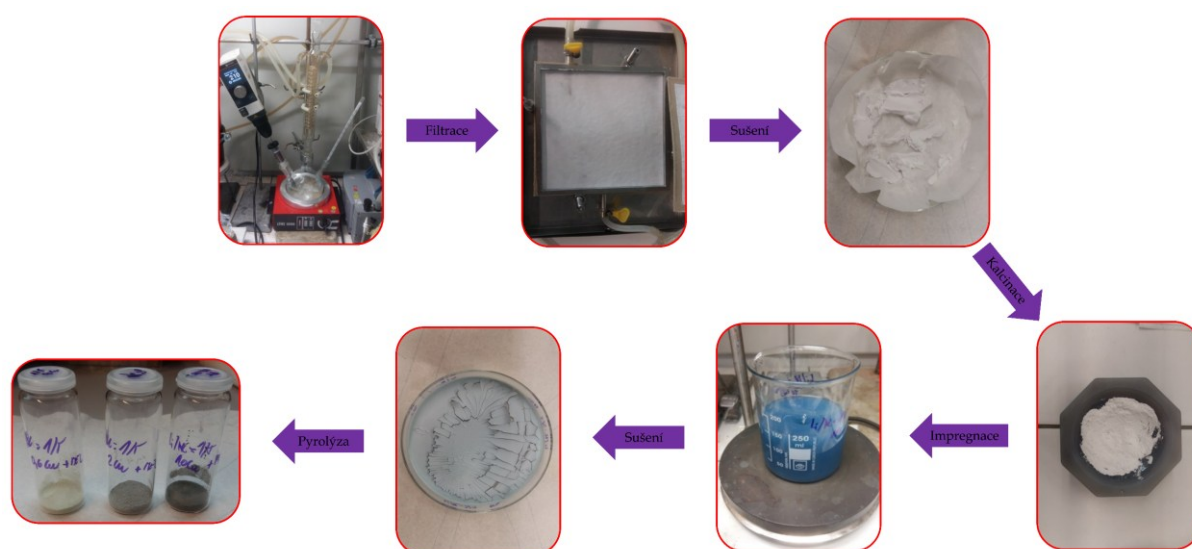
Pro přípravu Li-Al MMOs byla zvolena metoda hydrolýzy močoviny (upraveno dle [70]). Nejprve bylo připraveno $0,5 \text{ dm}^3$ směsného roztoku dusičnanu lithného a nonahydrátu dusičnanu hlinitého v deionizované vodě, koncentrace kationtů v připraveném roztoku byla $c_{\text{Li}^+} = c_{\text{Al}^{3+}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (takto byla připravena série roztoků, u kterých se měnil poměr $n_{\text{Li}^+} : n_{\text{Al}^{3+}} = (5; 3; 2; 1; 0,5; 0,2) : 1$). Připravený roztok byl převeden do 1 dm^3 trojhrdlé baňky, která byla následně umístěna na topné hnízdo a byla osazena míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem. Roztok v trojhrdlé baňce se ohřál na teplotu $95 \text{ }^\circ\text{C}$ a přidala se k němu pevná močovina ($n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} : n_{\text{NO}_3^-} = 3 : 1$), po úplném rozpuštění (hydrolýze) močoviny

se teplota reakční směsi udržovala na teplotě 105 °C po dobu 24 hodin a při stálých otáčkách míchadla 210 $ot \cdot min^{-1}$. Touto reakcí byl připraven Li-Al LDHs, který byl zfiltrovaný na laboratorním kalolisu a byl promyt deionizovanou vodou do neutrální reakce ($pH = 7$) filtrátu. Filtrační koláč byl převeden na Petriho misku s filtračním papírem a ta byla umístěna do sušárny, která byla temperována na teplotu 60 °C a filtrační koláč byl sušen po dobu 24 hodin (u sušárny byly dále nastaveny tyto parametry: výkon ventilátoru 40 %, otevření klapky 20 %). Vysušený vzorek byl následně převeden do porcelánového spalovacího kelímku a ten byl umístěn do muflové pece a kalcinován na teplotu 700 °C, na této teplotě byl produkt kalcinován po dobu 5 hodin (rychlost ohřevu byla 10 °C $\cdot min^{-1}$, pecní atmosféra). Kalcinací vznikl Li-Al MMOs, který byl převeden do skleněné lékovky, která byla umístěna do exsikátoru.

2.2.2 Příprava mědi modifikovaných Li-Al MMOs

Do struktury připravených Li-Al MMOs bylo třeba zabudovat katalyticky aktivní kov, kterým byla v tomto případě měď (využití pro Guerbetovu reakci [90]). Pro tento účel byla zvolena metoda impregnace (upravená metoda dle [135]). Impregnace byla prováděna za využití melaminu jako komplexačního činidla pro měďnaté kationty ([135–137]) a pro srovnání byly připraveny i vzorky bez využití melaminu při impregnaci (pouze v koncentraci 10 hm. %). Byly impregnovány pouze vzorky Li-Al MMOs s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3; 0,2): 1$ a tak, aby koncentrace mědi v matici činila 0,6; 2 a 10 hm. % (zvoleno podle [36, 138]). Impregnace byla prováděna tak, že se připravil roztok monohydrátu octanu měďnatého a melaminu (v případě vzorků bez melaminu pouze monohydrátu octanu měďnatého) ve 150 cm^3 methanolu v kádince, poměr byl zvolen na $n_{melamin}:n_{Cu^{2+}} = 2:1$ (zvoleno podle [139]). Takto připravený roztok se ohřál na magnetickém míchadle s ohřevem na teplotu 40 °C při 400 $ot \cdot min^{-1}$ (zvoleno na základě vlastního experimentu, došlo k dokonalému rozpuštění melaminu i monohydrátu octanu měďnatého). Jakmile došlo k dokonalému rozpuštění byl do roztoku vmíchán Li-Al MMOs a kádinka byla přikryta hodinovým sklem a vzniklá směs byla za uvedených podmínek udržována po dobu 24 hodin. Poté byla suspenze přelita do Petriho misky, která byla umístěna

do sušárny, jež byla vytemperována na teplotu 70 °C (zbylé parametry stejné jako u sušení Li-Al LDHs) a byla sušena po dobu 24 hodin. Vysušený vzorek byl následně převeden do porcelánového spalovacího kelímku a ten byl umístěn do muflové pece a byl podroben pyrolýze při teplotě 550 °C, na této teplotě byl vzorek tepelně rozkládán po dobu 4 hodin (rychlost ohřevu byla 5 °C · min⁻¹, inertní atmosféra dusíku). Vzniklý mědí modifikovaný Li-Al MMOs byl převeden do skleněné lékovky, která byla umístěna do exsikátoru. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 33) je schematicky znázorněn postup přípravy katalyzátoru.



Obrázek 33 Schematické znázornění postupu přípravy katalyzátoru (autor)

2.3 Charakterizace připravených vzorků

2.3.1 Termická analýza Li-Al LDHs

Připravené Li-Al LDHs s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3; 0,2):1$ byly podrobeny simultánní termické analýze TGA/DSC. Vzorek byl navážen (navážka cca 20 až 25 mg) do korundového otevřeného kelímku a ten byl umístěn do přístroje. Následně byl spuštěn teplotní program s rychlostí ohřevu 10 °C · min⁻¹ od laboratorní teploty do teploty 800 °C v atmosféře vzduchu (podmínky co nejvíce podobné podmínkám při kalcinaci). Pro zjištění, jaké plynné produkty vznikají při kalcinaci připravených Li-Al LDHs bylo provedeno měření na TP aparatuře, která je připojena k hmotnostnímu spektrometru (podmínky byly stejné jako při měření TGA/DSC, avšak z technických

důvodů bylo měření provedeno v inertní atmosféře helia). Získané záznamy byly zpracovány v programu NETZSCH Proteus. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 34) je přístroj pro simultánní termickou analýzu a pohled na měřící celu.



Obrázek 34 Přístroj pro simultánní termickou analýzu (vlevo) a pohled na měřící celu (vlevo) (autor)

2.3.2 Prvková analýza Li-Al a mědi modifikovaných MMOs

Připravené Li-Al MMOs se všemi poměry $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ byly podrobeny prvkové analýze pomocí hmotností spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu. Vzorky bylo nejdříve nutné převést do roztoku k čemuž byla optimalizována metoda mikrovlnného rozkladu (provedli doc. Ing. Lenka Husáková, Ph.D. a Ing. Jan Patočka, Ph.D.). Vzorek byl navážen do teflonové nádoby DAK100 (navážka cca 3 až 4 mg), ke vzorku byly přidány 4 cm³ podvarové kyseliny dusičné a 3 cm³ koncentrované kyseliny fluorovodíkové. Nádoby byly umístěny do mikrovlnného reaktoru a byl spuštěn zvolený program (viz Tabulka 12). Po proběhnutí mineralizace byl mineralizát kvantitativně převeden do 25cm³ odměrné baňky, doplněn deionizovanou vodou po rysku a poté převeden do polypropylenových zkumavek. Takto připravený roztok byl vhodně naředěn a analyzován na ICP-MS. Vzorky mědi modifikované Li-Al MMOs s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3; 0,2):1$ byly z technických důvodů analyzovány metodou ICP-OES v analytických laboratořích ORLEN Unipetrol RPA s.r.o., analýzy provedl Mgr. Jiří Čmelík, Ph.D. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 35) je mikrovlnný reaktor a ICP-MS.

Tabulka 12 Parametry mikrovlňného rozkladu

T ($^{\circ}\text{C}$)	p (bar)	t_{ramp} (min)	t_{hold} (min)	P_{reaktor} (kW)
170	35	15	10	1,2
220	35	10	25	1,4
50	35	1	5	0
50	35	0	5	0
50	35	0	0	0



Obrázek 35 Mikrovlňnný reaktor (vlevo) a ICP-MS (vpravo) (autor)

2.3.3 Rentgenová difraktometrie

Všechny připravené vzorky byly podrobeny rentgenové analýze (rentgenka s měděnou anodou, záření CuK_{α}) ke zjištění přítomnosti jednotlivých fází a ověření zabudování mědi do Li-Al MMOs. Měření bylo prováděno v křemenných kapilárách (s průměrem $0,7\text{ mm}$), proto bylo nejprve nutné práškové vzorky rozetřít v třecí misce s tloučkem a poté převést do kapiláry. Kapiláry byly umístěny do speciálního nástavce v přístroji a bylo spuštěno měření (úhel 2θ od 5° do 90° pro Li-Al LDHs, od 10° do 75° pro Li-Al MMOs a od 10° do 90° pro mědí modifikované Li-Al MMOs, vše po $0,01^{\circ}$ s rychlostí $1^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$). Takto získané rentgenové difraktogramy byly zpracovány

v programu Profex. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 36) je rentgenový difraktometr pro práškové vzorky a pohled na kapilární měření.



Obrázek 36 Rentgenový difraktometr pro práškové vzorky (vlevo) a pohled na kapilární měření (vpravo) (autor)

2.3.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Připravené vzorky Li-Al LDHs, Li-Al MMOs a mědí modifikované Li-Al MMOs byly analyzovány pomocí SEM-EDS. Práškový vzorek byl umístěn na grafitovou pásku, která byla nalepena na držáku vzorku a následně byl držák vzorku umístěn do holderu. Holder byl vložen do přístroje a ten byl evakuován. Pomocí SEM byla sledována morfologie vzorků a pomocí EDS bylo stanoveno chemické složení na povrchu částic a také rozložení prvků na povrchu částic (tzv. prvkový mapping). Při SEM analýze bylo nastaveno urychlovací napětí 10 kV a mód 2 (vyšší rozlišení), při EDS analýze bylo nastaveno urychlovací napětí 15 kV a mód 3 (vyšší kontrast). Analýzy ze SEM byly zpracovány v programu TM4000 a analýzy z EDS v programu ESPRIT Family. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 37) je skenovací elektronový mikroskop a pohled na měřicí celou.



Obrázek 37 Skenovací elektronový mikroskop (vlevo) a pohled na měřící celu (vpravo) (autor)

2.3.5 Teplotně programované techniky

2.3.5.1 Teplotně programované desorpce CO_2 a NH_3

Připravené vzorky Li-Al MMOs a mědí modifikované Li-Al MMOs byly podrobeny TPD za využití oxidu uhličitého jako molekuly k interakci s bazickými centry vzorku a amoniaku jako molekuly k interakci s kyselými centry vzorku. Vzorek byl navážen do křemenného reaktoru s ložem (navážka cca 100 mg) a ten byl umístěn do přístroje. Následně byl zvolen vhodný program (viz Tabulka 13 a Tabulka 14) a byla sledována koncentrace desorbovaných molekul (hmotnostní spektrometr byl pro m/z 44 a 16 kalibrován) z povrchu vzorku v závislosti na teplotě. Získané TPD záznamy byly zpracovány v programu Origin 2019.

Tabulka 13 Podmínky TPD-CO₂ experimentu

Krok	Podmínky
1	Pretreat na teplotu 700 °C s rychlostí 10 °C · min ⁻¹ v proudu helia s průtokem 25 cm ³ · min ⁻¹
2	Ochlazení na teplotu 35 °C
3	Adsorpce oxidu uhličitého po dobu 20 minut s průtokem 25 cm ³ · min ⁻¹
4	Odstranění fyzisorbovaného oxidu uhličitého, proplach heliem po dobu 20 minut s průtokem 25 cm ³ · min ⁻¹
5	Desorpce od teploty 35 °C do teploty 700 °C s rychlostí ohřevu 10 °C · min ⁻¹ v proudu helia s průtokem 25 cm ³ · min ⁻¹

Tabulka 14 Podmínky TPD-NH₃ experimentu

Krok	Podmínky
1	Pretreat na teplotu 700 °C s rychlostí 10 °C · min ⁻¹ v proudu helia s průtokem 25 cm ³ · min ⁻¹
2	Ochlazení na teplotu 70 °C
3	Adsorpce amoniaku po dobu 20 minut s průtokem 25 cm ³ · min ⁻¹
4	Odstranění fyzisorbovaného amoniaku, proplach heliem po dobu 20 minut s průtokem 25 cm ³ · min ⁻¹
5	Desorpce od teploty 70 °C do teploty 700 °C s rychlostí ohřevu 10 °C · min ⁻¹ v proudu helia s průtokem 25 cm ³ · min ⁻¹

2.3.5.2 Teplotně programovaná redukce H₂ a selektivní oxidace N₂O

Vzorky Li-Al MMOs modifikované mědí byly podrobeny teplotně programované redukci za využití vodíku jako redukčního činidla. Současně byla využita metoda selektivní oxidace oxidem dusným ke stanovení disperze a velikosti kovových částic mědi na povrchu katalyzátoru. Vzorek byl navážen do křemenného reaktoru s ložem (navážka cca 100 mg) a ten byl umístěn do přístroje. Následně byl zvolen vhodný program (viz Tabulka 15) a bylo sledováno množství spotřebovaného vodíku v závislosti na teplotě. Získané TPR-H₂ záznamy byly zpracovány v programu

Origin 2019. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 38) je aparatura pro TP techniky a schematické znázornění zapojení.

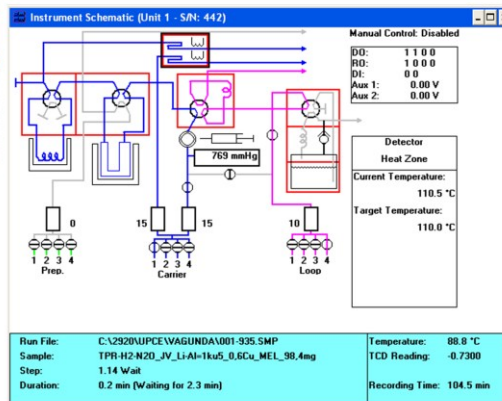
Tabulka 15 Podmínky TPR-H₂ experimentu

Krok	Podmínky
1	Pretreat na teplotu 550 °C s rychlostí 10 °C · min ⁻¹ v proudu helia s průtokem 25 cm ³ · min ⁻¹
2	Ochlazení na teplotu 30 °C a setrvání na této teplotě po dobu 10 minut
3	Redukce vodíkem od teploty 30 °C do teploty 600 °C s průtokem 25 cm ³ · min ⁻¹
4	Ochlazení na teplotu 90 °C a dávkování oxidu dusného ² (mezi dávkami prodleva 2,5 minuty) v proudu helia s průtokem 15 cm ³ · min ⁻¹
5	Ochlazení na teplotu 30 °C a setrvání na této teplotě po dobu 10 minut
6	Redukce vodíkem od teploty 30 °C do teploty 600 °C s rychlostí ohřevu 10 °C · min ⁻¹ s průtokem 25 cm ³ · min ⁻¹

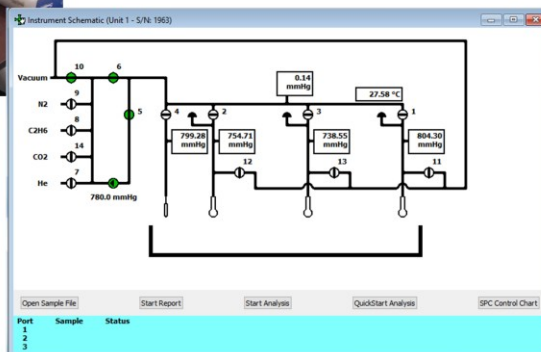
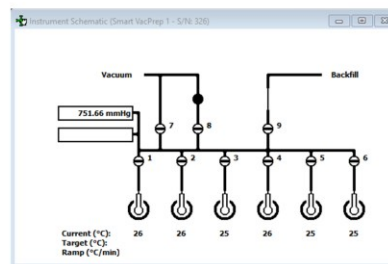
2.3.6 N₂-fyzisorpce

Připravené Li-Al MMOs a mědi modifikované Li-Al MMOs (s obsahem mědi 10 hm. %) s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3; 0,2):1$ byly podrobeny N₂-fyzisorpční analýze. Nejdříve bylo provedeno odstranění vzdušné vlhkosti a adsorbovaných plynů v degas koloně, vzorky byly zahřáty na teplotu 350 °C s rychlostí 5 °C · min⁻¹ a na této teplotě byly udržovány po dobu 8 hodin. Degasované vzorky se následně umístily do přístroje a bylo spuštěno měření (adsorptivem byl dusík při teplotě 77,3 K, doba evakuace aparatury 0,5 + 1,5 hodiny, 90bodová izoterma). Získané izotermy byly zpracovány v programu MicroActive. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 39) je aparatura pro fyzisorpci s degas kolonou a schematické znázornění degas kolony a fyzisorpční aparatury.

² Pro Li-Al MMOs s 10 hm. % mědi bylo zvoleno 30 dávek, pro 2 hm. % mědi 6 dávek a pro 0,6 hm. % 2 dávky oxidu dusného. Objem jedné dávky činil 1,115 cm³. Průběh selektivní oxidace byl sledován pomocí hmotnostní spektrometrie – konec oxidace indikovalo ustálení poměru I_{28}/I_{44} ,



Obrázek 38 Aparatura pro TP techniky (vlevo) a schematické znázornění zapojení (vpravo) (autor)



Obrázek 39 Aparatura pro fyzisorpci s degas kolonou (vlevo) a schematické znázornění degas kolony (vpravo nahoře) a fyzisorpční aparatury (vpravo dole) (autor)

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Charakterizace Li-Al LDHs

3.1.1 Rentgenová difraktometrie

Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 40) jsou rentgenové difraktogramy připravených Li-Al LDHs s poměrem³ $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3; 0,2):1$. Z uvedených difraktogramů je patrné, že se podařilo připravit LDHs, což potvrzuje přítomnost charakteristických píků (viz Tabulka 16, Tabulka 17 a Tabulka 18). Rovněž je z difraktogramů patrné, že poměr $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ nemá vliv na polohu píků a že připravené Li-Al LDHs neobsahují žádné nečistoty, protože nejsou přítomny žádné jiné píky. Všechny vzorky Li-Al LDHs vykazují vysokou krystalinitu, což je indikováno intenzivními symetrickými píky pro malé úhly 2θ a málo intenzivními symetrickými píky pro velké úhly 2θ . Všechny difrakční píky se shodují s hexagonální strukturou Li-Al LDHs odvozenou od gibbsitu a vzhledem k uspořádání kationtů ve struktuře LDHs lze stanovit mřížkové parametry a, b a c z následujících vztahů [8].

$$a = b = 3^{\frac{1}{2}} \cdot a_0 \quad (3.1)$$

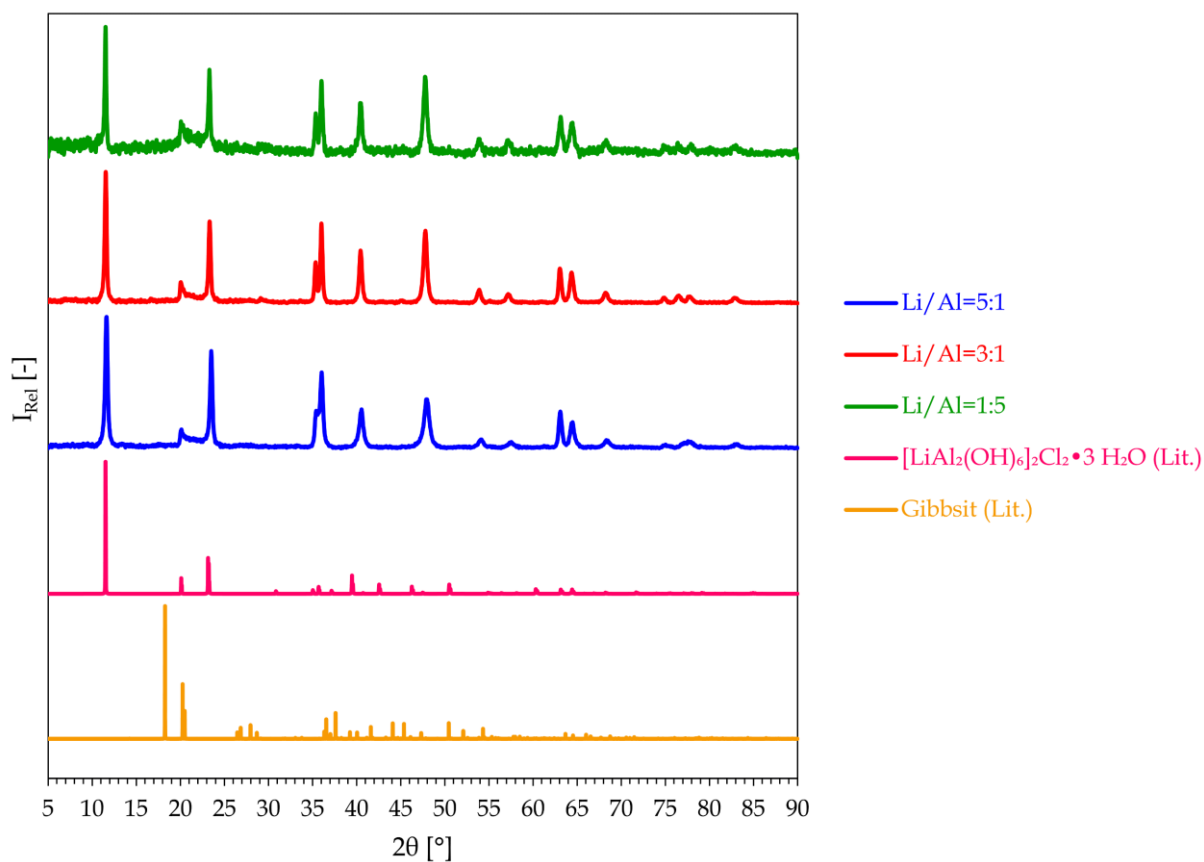
$$a_0 = 2 \cdot d_{300} \quad (3.2)$$

$$c = 3 \cdot d_{003} \quad (3.3)$$

kde a, b, c jsou mřížkové parametry (nm), a_0 je rozměr, který odpovídá nejkratší vzdálenosti mezi sousedními kationty v oktaedrických vrstvách (nm) a d_{003} vyjadřuje vzdálenost mezi vrstvami (nm). Mezivrstvá vzdálenost závisí na druhu interkalovaného aniontu, pro uhličitanové anionty činí $0,760 nm$ ([17]) nebo pro dusičnanové anionty činí $0,895 nm$ ([17]). Z níže uvedené tabulky (Tabulka 19) je patrné, že strukturální parametry stanovené u připravených Li-Al LDHs jsou v dobré shodě s daty uváděnými v literatuře ([8, 17, 69, 140]), rovněž lze z hodnoty vzdálenosti mezi vrstvami usoudit na přítomnost uhličitanových aniontů v mezivrstevném prostoru [8, 9, 141].

³ V grafech a tabulkách bude poměr $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ označován pro zjednodušení $(n_{Li}/n_{Al})_{vst.}$, příp. Li/Al, obě označení jsou rovnocenné.

XRD difraktogramy Li-Al LDHs



Obrázek 40 XRD difraktogramy Li-Al LDHs (Lit. [5, 10])

Tabulka 16 Stanovené parametry z XRD měření pro Li-Al LDHs s Li/Al=5:1

Lit. [8]		Exp.		
2θ (°)	2θ (°)	hkl	d_{hkl} (nm)	I_{Rel} (%)
11,9	11,6	003	0,762	100,00
20,3	20,1	100	0,441	13,88
23,7	23,5	006	0,378	73,58
35,6	35,4	009	0,253	28,00
36,3	36,0	112	0,249	57,00
40,8	40,6	115	0,222	29,73
48,2	47,9	118	0,190	37,36
63,3	63,1	300	0,147	27,14
64,7	64,5	303	0,144	19,67

Tabulka 17 Stanovené parametry z XRD měření pro Li-Al LDHs s Li/Al=3:1

Lit. [8]		Exp.		
2θ (°)	2θ (°)	hkl	d_{hkl} (nm)	I_{Rel} (%)
11,9	11,5	003	0,769	100,00
20,3	20,1	100	0,441	16,03
23,7	23,3	006	0,381	62,26
35,6	35,3	009	0,254	31,17
36,3	36,0	112	0,249	60,54
40,8	40,5	115	0,223	40,52
48,2	47,8	118	0,190	55,21
63,3	63,0	300	0,147	26,59
64,7	64,3	303	0,145	23,47

Tabulka 18 Stanovené parametry z XRD měření pro Li-Al LDHs s Li/Al=1:5

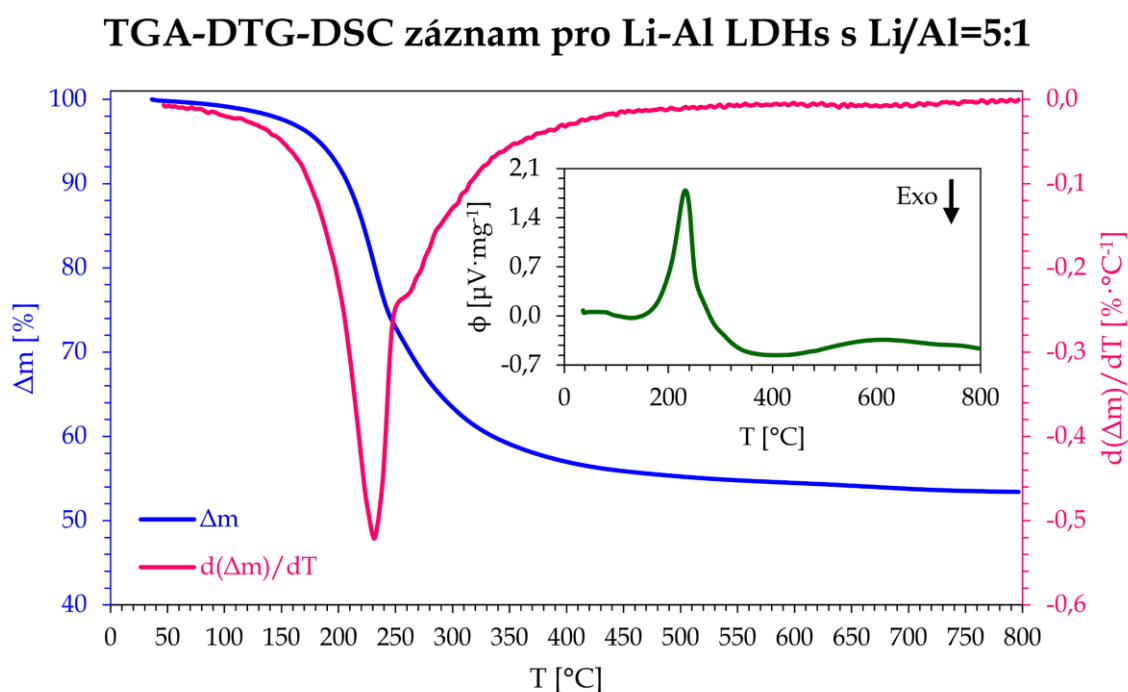
Lit. [8]		Exp.		
2θ (°)	2θ (°)	hkl	d_{hkl} (nm)	I_{Rel} (%)
11,9	11,5	003	0,769	100,00
20,3	20,0	100	0,444	27,69
23,7	23,3	006	0,381	66,37
35,6	35,4	009	0,253	34,09
36,3	36,0	112	0,249	58,48
40,8	40,4	115	0,223	41,88
48,2	47,8	118	0,190	61,63
63,3	63,2	300	0,147	31,46
64,7	64,5	303	0,144	26,90

Tabulka 19 Porovnání strukturálních parametrů a CI připravených Li-Al LDHs

Parametr	Lit. [8]	Exp.		
		Li/Al=5:1	Li/Al=3:1	Li/Al=1:5
a_0 (nm)	0,294	0,294	0,294	0,294
d_{003} (nm)	0,746	0,762	0,769	0,769
a (nm)	0,509	0,509	0,509	0,509
b (nm)	0,509	0,509	0,509	0,509
c (nm)	2,238	2,286	2,307	2,307
CI (%)	–	78,23	77,49	52,86

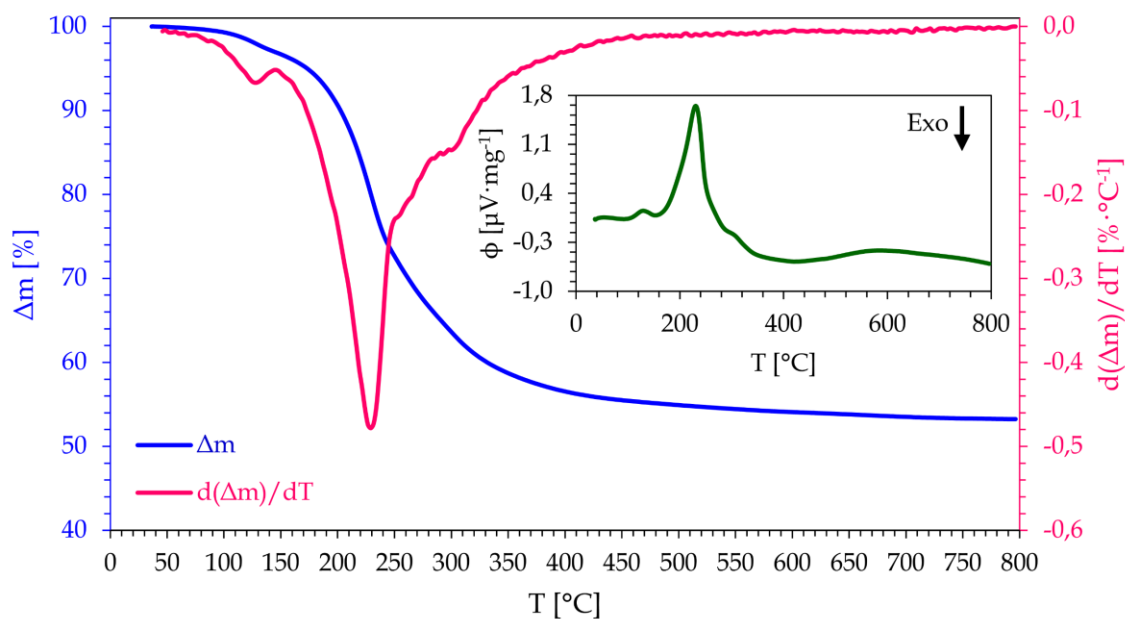
3.1.2 Termická analýza

Na níže uvedených obrázcích (Obrázek 41, Obrázek 42 a Obrázek 43) jsou znázorněny termogravimetrické křivky, jejich derivace a také DSC křivky pro vzorky Li-Al LDHs. Z uvedených záznamů je patrné, že termický rozklad všech Li-Al LDHs s různými poměry $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ probíhá podobně. Při termickém rozkladu Li-Al LDHs dochází k rozkladu obvykle v jednom kroku, event. v jednom kroku doprovázeném menšími dílčími kroky (vzorky s $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (3; 0,2):1$). Při teplotách do 130 °C probíhá odstranění interkalovaných molekul vody a povrchově adsorbované vody, při teplotách od 150 °C do 300 °C probíhá současně dehydroxylace a odstranění interkalovaných aniontů (v tomto případě uhličitánů). Pro ověření průběhu termického rozkladu Li-Al LDHs byl proveden v TP aparatuře termický rozklad vzorku s $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 3:1$ a ze získaného TGA-MS záznamu (Obrázek 44) je patrné, že při teplotě od 130 až 150 °C dochází k uvolnění vody a při teplotě od 230 °C dochází k uvolnění jak vody (dehydroxylace), tak i oxidu uhličitého (dekarbonatace). Získané údaje korespondují s údaji z literatury ([142, 143]).



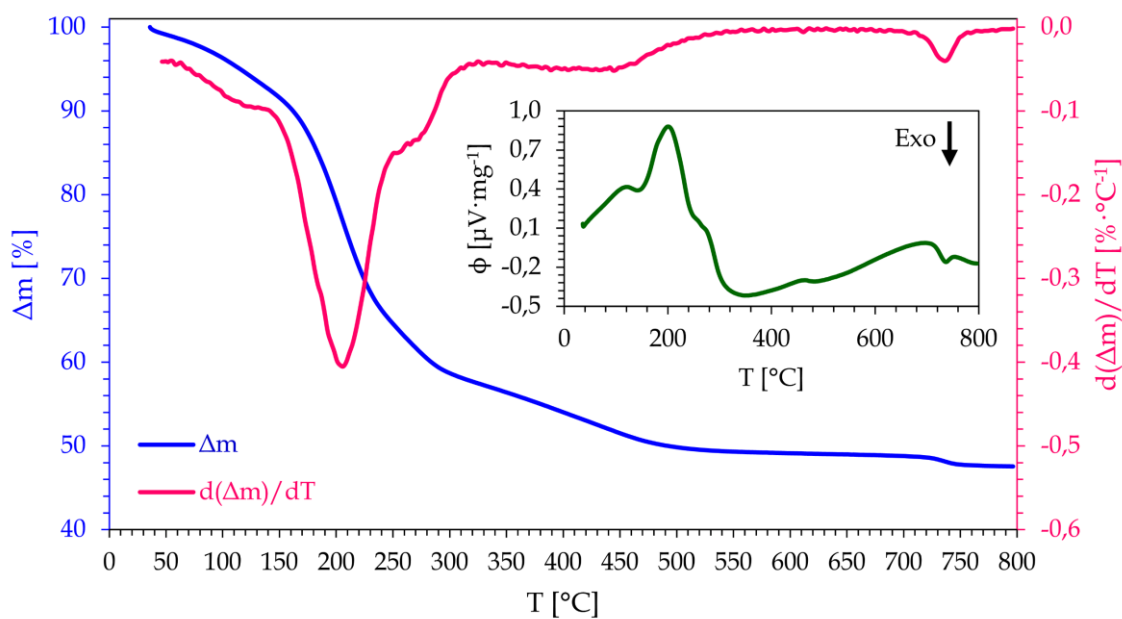
Obrázek 41 TGA-DTG-DSC záznam pro Li-Al LDHs s Li/Al=5:1

TGA-DTG-DSC záznam pro Li-Al LDHs s Li/Al=3:1



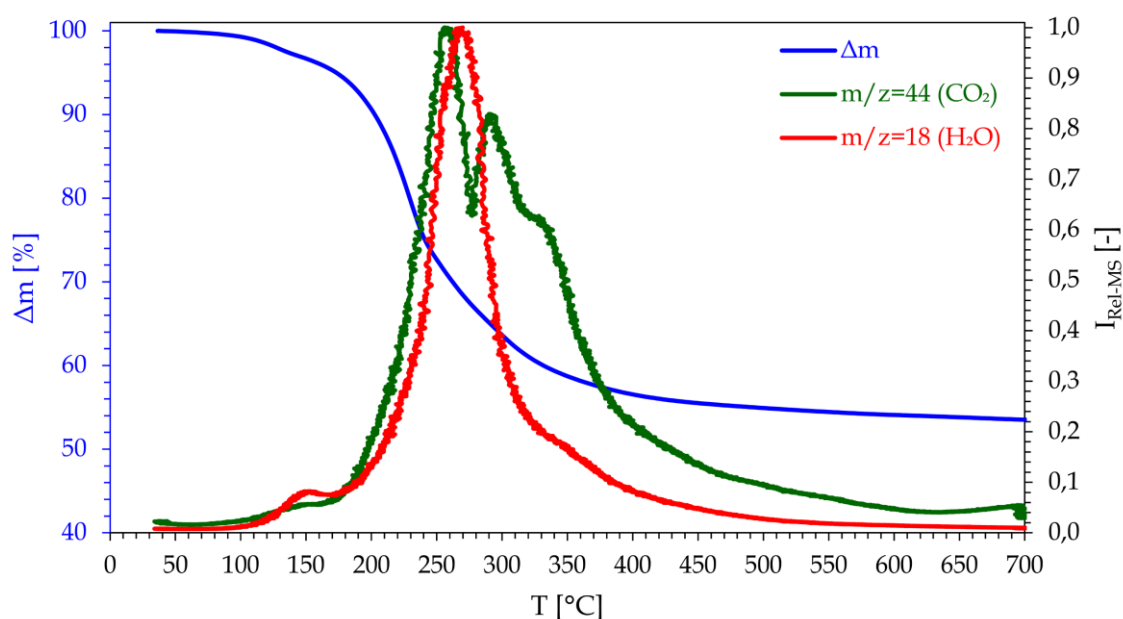
Obrázek 42 TGA-DTG-DSC záznam pro Li-Al LDHs s Li/Al=3:1

TGA-DTG-DSC záznam pro Li-Al LDHs s Li/Al=1:5



Obrázek 43 TGA-DTG-DSC záznam pro Li-Al LDHs s Li/Al=1:5

TGA-MS záznam pro Li-Al LDHs s Li/Al=3:1



Obrázek 44 TGA-MS záznam pro Li-Al LDHs s Li/Al=3:1

V níže uvedené tabulce (Tabulka 20) jsou popsány jednotlivé procesy záznamů z termické analýzy. Za využití údajů z termické analýzy a informací z prvkové analýzy Li-Al MMOs (viz kap. 3.2.2 Prvková analýza) byly sestaveny vzorce Li-Al LDHs.

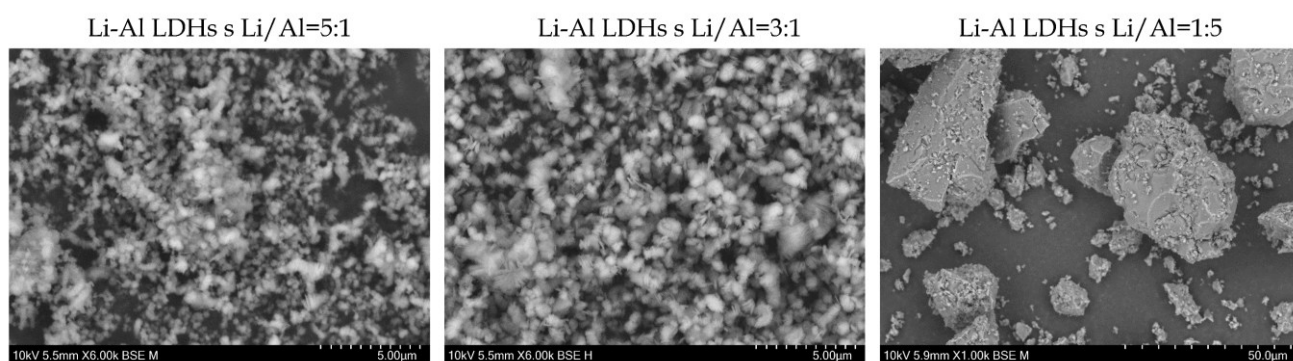
Tabulka 20 Jednotlivé procesy při termickém rozkladu Li-Al LDHs

Proces	Δm (%)	T_p (°C)	Děj	Prvkové složení	Vzorec LDHs
Li/Al=5:1					
1	46,57	233,0	Endo	$Li_{0,55\pm 0,07}Al_1$	$[Li_{1,10}Al_2(OH)_6](CO_3)_{0,55} \cdot 1,4 H_2O$
Li/Al=3:1					
1	3,00	129,5	Endo	$Li_{0,51\pm 0,02}Al_1$	$[Li_{1,02}Al_2(OH)_6](CO_3)_{0,51} \cdot 1,5 H_2O$
2	43,76	230,5	Endo		
Li/Al=1:5					
1	–	120,5	Endo	$Li_{0,13\pm 0,01}Al_1$	$[Li_{0,26}Al_2(OH)_6](CO_3)_{0,13} \cdot 2,8 H_2O$
2	42,55	202,5	Endo		
3	8,38	456,7	Endo		
4	1,51	735,1	Exo ⁴		

⁴ Při tomto ději dochází nejspíše k odstranění zbytků uhličitanů za současné fázové přeměny ve směsném oxidu (pravděpodobně dochází k fázové změně $\alpha - LiAlO_2 \rightarrow \gamma - LiAlO_2$) [144, 145].

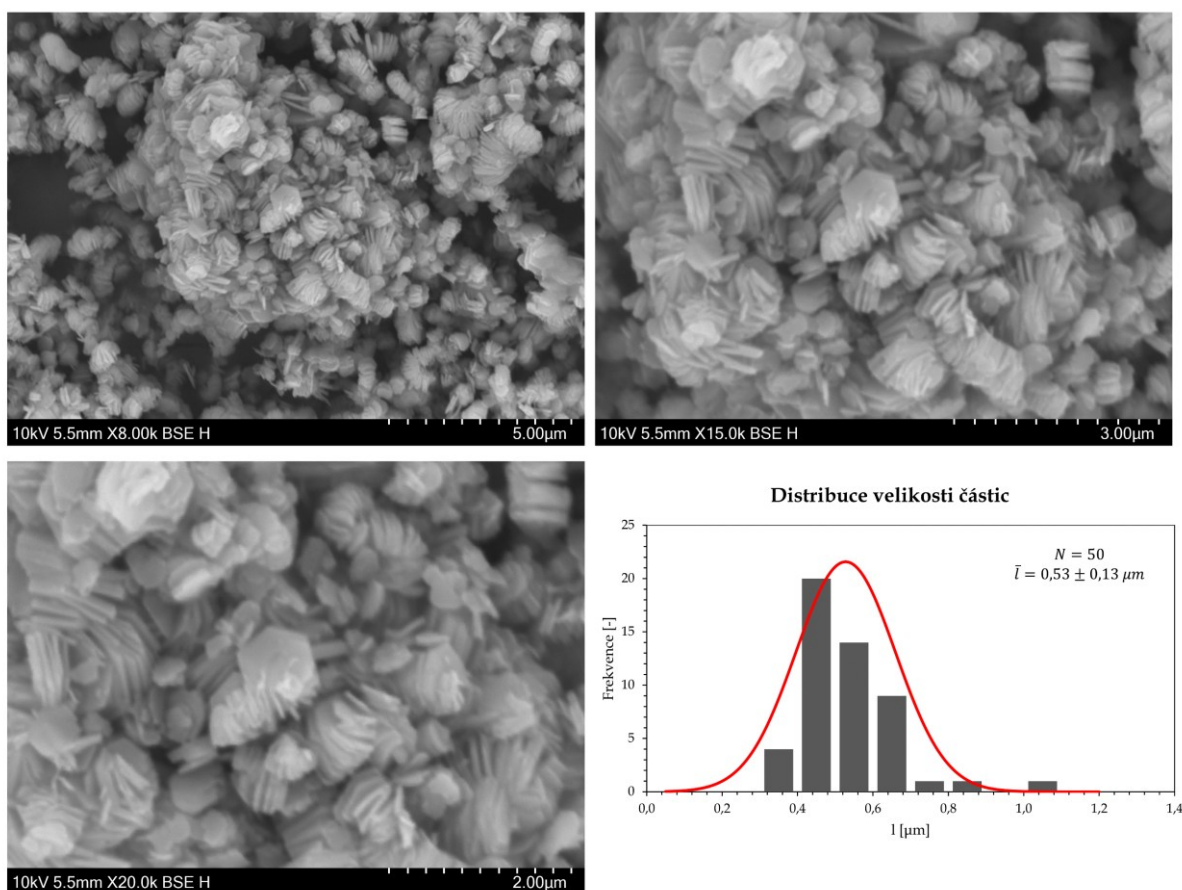
3.1.3 Morfologie

Analýzou částic Li-Al LDHs pomocí elektronové mikroskopie (SEM) bylo zjištěno, že morfologie připravených Li-Al LDHs byla v souladu s literaturou a došlo k tvorbě deskovitých až růžicovitých útvarů, což odpovídá vrstevnaté struktuře těchto materiálů (pro Li-Al LDHs s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3): 1$). V SEM byla pozorována agregace tenkých krystalitů ve formě květovitých shluků, přičemž jednotlivé částice měly deskovitou morfologii s tloušťkou v desítkách nanometrů a šířkou až jednotky mikrometrů. Tato struktura je charakteristická pro LDHs připravené metodou hydrolýzy močoviny [146], která zajišťuje pomalé a rovnoměrné uvolňování hydroxidových aniontů a tím i kontrolovaný růst vrstevnatých krystalů. Pravidelnější tvar částic a jejich lepší uspořádání lze přičíst právě tomuto způsobu syntézy. Podobnou morfologii popisují i autoři studií zaměřených na přípravu Li-Al LDHs s interkalovanými uhličitanovými anionty, kde bylo rovněž pozorováno květovité uspořádání a deskovitá struktura částic o podobných rozměrech [8]. Morfologií se odlišuje Li-Al LDHs s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 1:5$, který tvoří větší částice s nižší krystalinitou, což může souviset se změnou nukleační a růstovou kinetikou v systému s vysokou koncentrací hliníku. Při vysokém nadbytku hliníku je pravděpodobné, že se snižuje lokální koncentrace volného lithia v okolí rostoucích jader, což může zpomalit nukleaci a vést k růstu méně početných, ale větších krystalů.



Obrázek 45 SEM analýza Li-Al LDHs

Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 46) je zachycen detailní pohled na morfologii částic Li-Al LDHs s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 3:1$. Na stejném obrázku je rovněž uvedena distribuce velikosti částic, která byla stanovena ze SEM snímků analyzovaného vzorku. Z celkového počtu 50 rozpoznatelných částic byly změřeny jejich charakteristické rozměry (průměrná délka) a data byla následně zpracována formou histogramu.



Obrázek 46 Morfologie a distribuce velikosti částic Li-Al LDHs s Li/Al=3:1

3.2 Charakterizace Li-Al MMOs

3.2.1 Rentgenová difraktometrie

Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 48) jsou rentgenové difraktogramy připravených Li-Al MMOs. Z uvedených difraktogramů je patrné, že kalcinací připravených Li-Al LDHs došlo k zániku vrstevnaté struktury (vymizely píky 00l) a došlo ke vzniku Li-Al MMOs (viz také Obrázek 47). Z difraktogramů je patrné, že změna poměru $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ při syntéze má vliv na fázové složení připravených Li-Al MMOs, u vzorků s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3):1$ je patrná majoritní přítomnost $\alpha - LiAlO_2$. U vzorků s $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (2; 1; 0,5):1$ je patrná přítomnost $\alpha - i \gamma - LiAlO_2$, zatímco u vzorku s $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 1:5$ je patrná přítomnost $\gamma - Al_2O_3$ a/nebo $LiAl_5O_8$. Všechny připravené Li-Al MMOs vykazují v difraktogramu ostré symetrické píky s vysokou intenzitou, což naznačuje vysokou krystalinitu vzorků. U všech vzorků Li-Al MMOs nebyla v difraktogramech prokázána přítomnost nečistot nebo reziduí výchozích látek. V níže uvedených tabulkách (Tabulka 21 a Tabulka 22) jsou uvedeny stanovené parametry pro vybraný Li-Al MMOs a identifikace jednotlivých fází v připravených Li-Al MMOs.

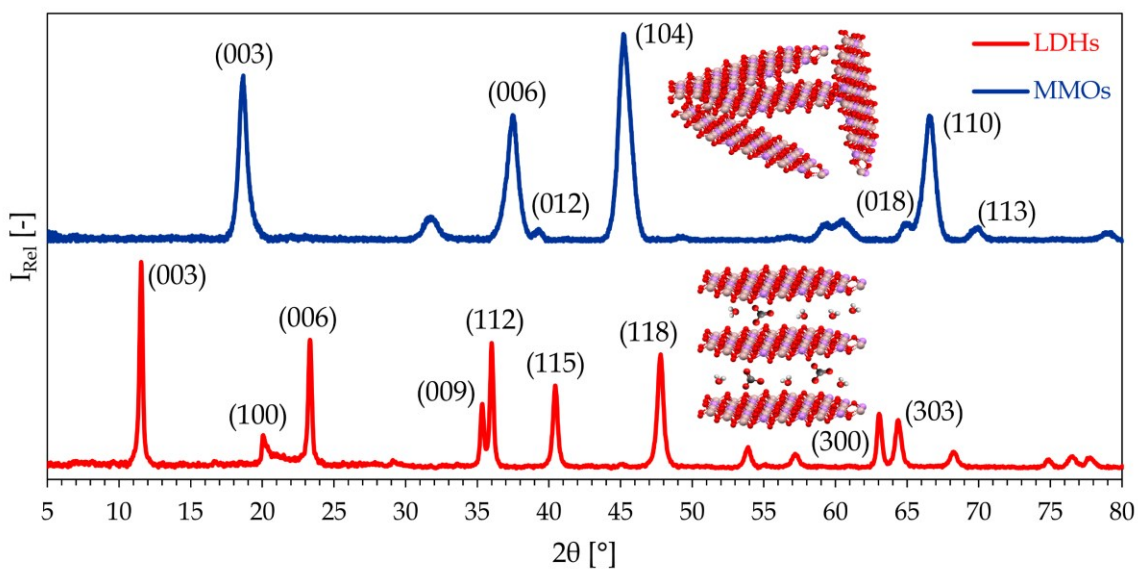
Tabulka 21 Stanovené parametry z XRD měření pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1

Lit. [61]		Exp.		
2θ (°)	2θ (°)	hkl	d_{hkl} (nm)	I_{Rel} (%)
18,7	18,6	003	0,477	80,59
37,9	37,4	006	0,240	60,89
39,2	39,2	012	0,230	4,93
45,2	45,3	104	0,200	100,00
59,3	59,3	107	0,156	7,75
65,0	64,9	018	0,144	8,60
66,8	66,5	110	0,140	60,89
70,0	69,9	113	0,134	6,51

Tabulka 22 Identifikace fází ([61, 62, 147])⁵

Li/Al=5:1	Li/Al=3:1	Li/Al=2:1	Li/Al=1:1	Li/Al=1:2	Li/Al=1:5	Fáze
2θ (°)						
18,7	18,6	18,9	18,7	19,4	19,4	α
–	–	22,3	21,9	22,0	–	γ
–	–	23,1	22,9	23,0	–	n.i.
–	–	31,8	31,8	32,0	32,0	s
–	–	33,4	33,1	33,2	–	γ
–	–	34,3	34,0	34,0	–	γ
37,5	37,4	37,8	37,5	37,6	37,8	α, s
39,4	39,2	39,6	39,3	39,3	39,6	α, γ, s
45,3	45,3	45,9	45,5	45,8	45,9	α, s
59,5	59,3	58,8	58,7	58,6	57,0	α
60,7	60,4	60,6	60,3	60,6	60,9	γ, s
65,0	64,9	–	–	–	–	α
66,6	66,5	66,8	66,6	66,7	66,9	α, s

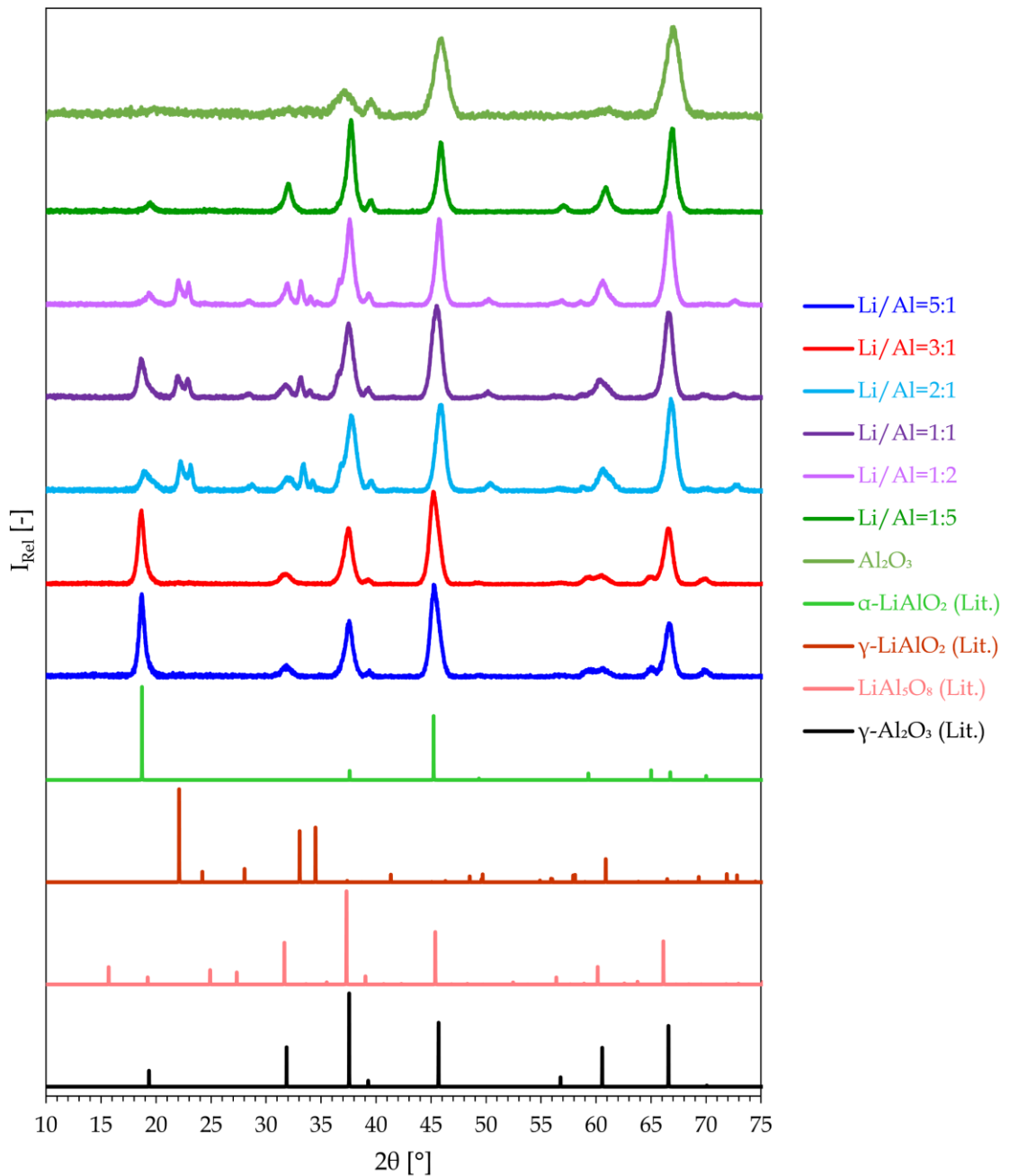
XRD difraktogramy pro Li-Al LDHs a MMOs s Li/Al=3:1



Obrázek 47 XRD difraktogramy pro Li-Al LDHs a MMOs s Li/Al=3:1

⁵ α označuje α – LiAlO₂, γ označuje γ – LiAlO₂ a s označuje LiAl₅O₈.

XRD difraktogramy Li-Al MMOs



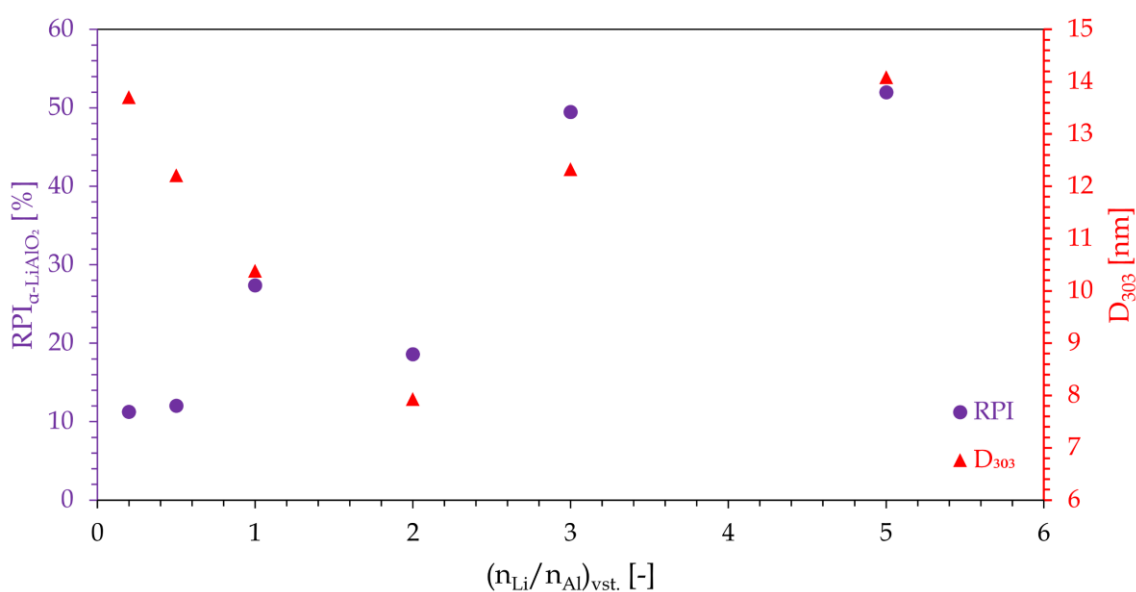
Obrázek 48 XRD difraktogramy Li-Al MMOs (Lit. [61, 62, 147, 148])

Z rentgenových difraktogramů byla dále vypočtena krystalinita, velikost krystalitů a relativní zastoupení $\alpha - \text{LiAlO}_2$, vše je uvedeno v následující tabulce (Tabulka 23).

Tabulka 23 Strukturální parametry Li-Al MMOs získané z XRD analýzy

$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$ (-)	CI (%)	D_{303} (nm)	$RPI_{\alpha-LiAlO_2}$ (%)
5:1	80,24	14,1	52,02
3:1	88,03	12,3	49,52
2:1	87,87	7,9	18,63
1:1	89,31	10,4	27,43
1:2	89,01	12,2	12,06
1:5	81,92	13,7	11,28

Graf závislosti $RPI_{\alpha-LiAlO_2}$ a $D_{303}=f(n_{Li}/n_{Al})_{vst.}$ pro Li-Al MMOs



Obrázek 49 Graf závislosti $RPI_{\alpha-LiAlO_2}$ a $D_{303}=f(n_{Li}/n_{Al})_{vst.}$ pro Li-Al MMOs

Z výše uvedené tabulky (Tabulka 23) a grafu (Obrázek 49) je patrné, že čím menší je poměr $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$, tím menší je relativní zastoupení $\alpha - LiAlO_2$. Rovněž má poměr $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ vliv na velikost krystalitů, tato závislost vykazuje zajímavý trend, který může být způsoben tím, že lithium může během kalcinace Li-Al LDHs ovlivňovat mechanismus tvorby oxidové fáze ($\alpha - LiAlO_2$). Jeho přítomnost v různých koncentracích může vést k odlišným kinetikám růstu krystalů oxidu nebo tvorbě nové fáze, která roste do větších krystalů.

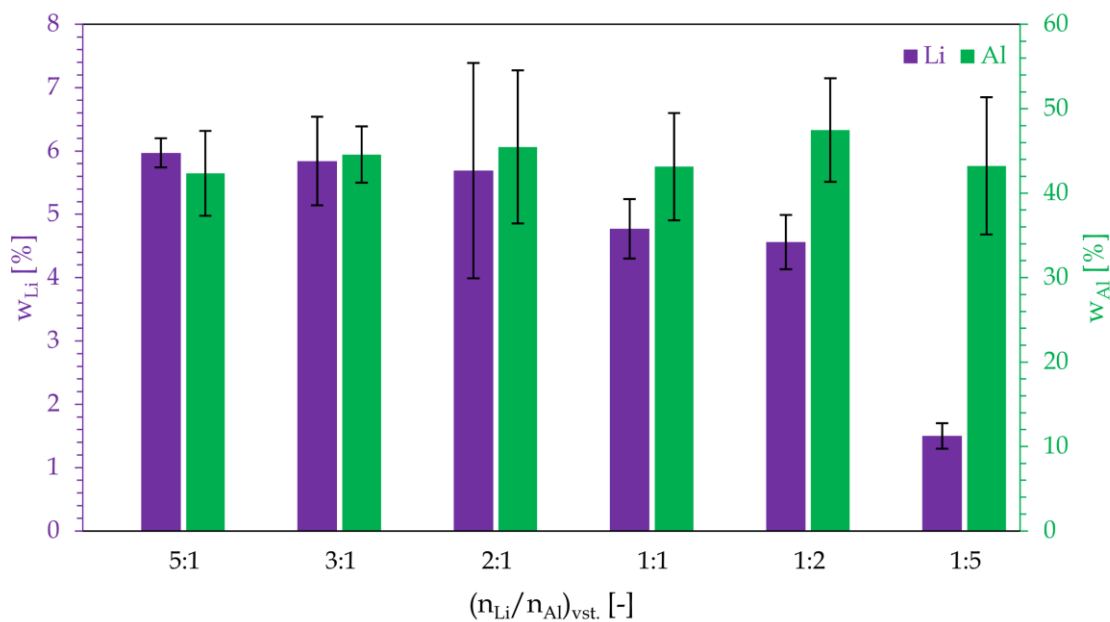
3.2.2 Prvková analýza

Pomocí prvkové analýzy Li-Al MMOs byla sledována koncentrace lithia a hliníku, a to v závislosti na tom, jak se měnil poměr $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ ve vstupní reakční směsi. Přestože byl při syntéze Li-Al LDHs použit přebytek lithia, výsledný molární poměr $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ v připravených Li-Al MMOs se limitně blížil hodnotě 0,5 (pro vzorky s $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5;3):1$ tuto hodnotu překročil, ale v rámci chyby měření). Tento jev souvisí s omezenou schopností zabudování lithia do struktury hydroxidu hlinitého, výsledná složení tedy odrážejí strukturální limity systému Li-Al, kde hodnota 0,5 představuje horní hranici stabilního uspořádání, tedy $[Li_vAl_2(OH)_6][A_{v/n}^{n-} \cdot y H_2O]$, kde $v \leq 1$. V níže uvedené tabulce (Tabulka 24) jsou uvedeny stanovené koncentrace lithia a hliníku pro jednotlivé vstupní poměry $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$, což je graficky znázorněno na obrázku (Obrázek 50). Závislost vstupního poměru $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ na výsledném poměru $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ v Li-Al MMOs je znázorněna na obrázku (Obrázek 51).

Tabulka 24 Výsledky prvkové analýzy Li-Al MMOs

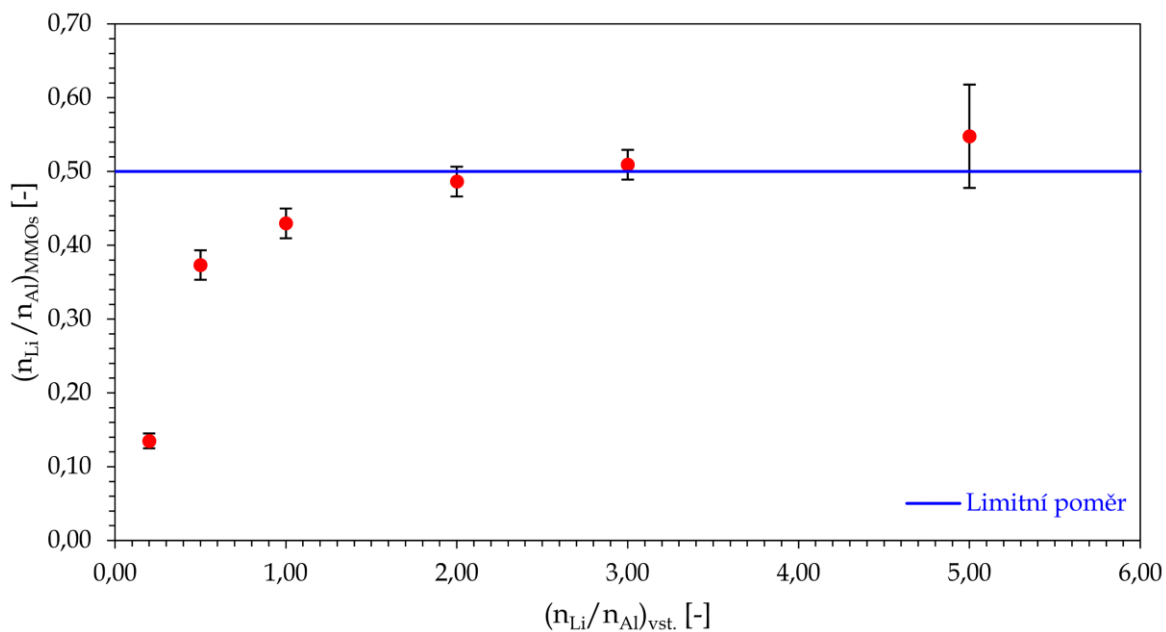
$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$ (–)	$w_{Li}, \%$	$w_{Al}, \%$	$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{MMOs}$ (–)	Složení
5:1	$5,97 \pm 0,23$	$42,36 \pm 5,03$	$0,55 \pm 0,07$	$Li_{0,55 \pm 0,07}Al_1$
3:1	$5,84 \pm 0,70$	$44,58 \pm 3,32$	$0,51 \pm 0,02$	$Li_{0,51 \pm 0,02}Al_1$
2:1	$5,69 \pm 1,70$	$45,48 \pm 9,07$	$0,49 \pm 0,02$	$Li_{0,49 \pm 0,02}Al_1$
1:1	$4,77 \pm 0,47$	$43,15 \pm 6,35$	$0,43 \pm 0,02$	$Li_{0,43 \pm 0,02}Al_1$
1:2	$4,56 \pm 0,43$	$47,48 \pm 6,13$	$0,37 \pm 0,02$	$Li_{0,37 \pm 0,02}Al_1$
1:5	$1,50 \pm 0,20$	$43,23 \pm 8,13$	$0,13 \pm 0,01$	$Li_{0,13 \pm 0,01}Al_1$

Prvkové složení Li-Al MMOs



Obrázek 50 Prvkové složení Li-Al MMOs

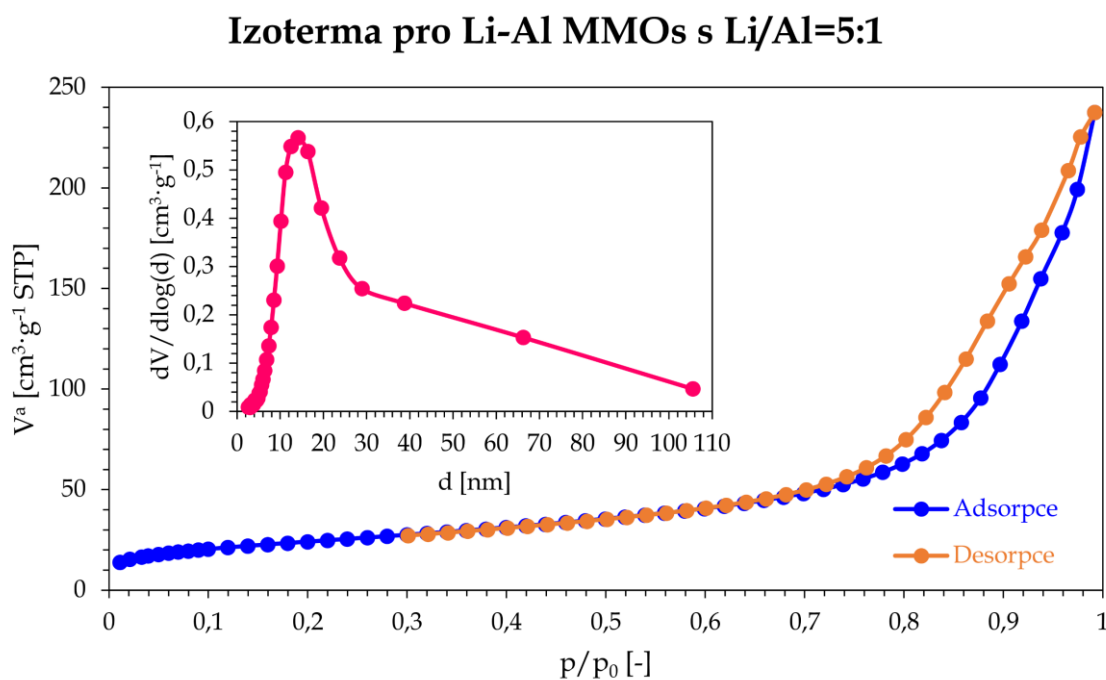
Graf závislosti $(n_{Li}/n_{Al})_{MMOs} = f(n_{Li}/n_{Al})_{vst.}$



Obrázek 51 Graf závislosti $(n_{Li}/n_{Al})_{MMOs} = f(n_{Li}/n_{Al})_{vst.}$

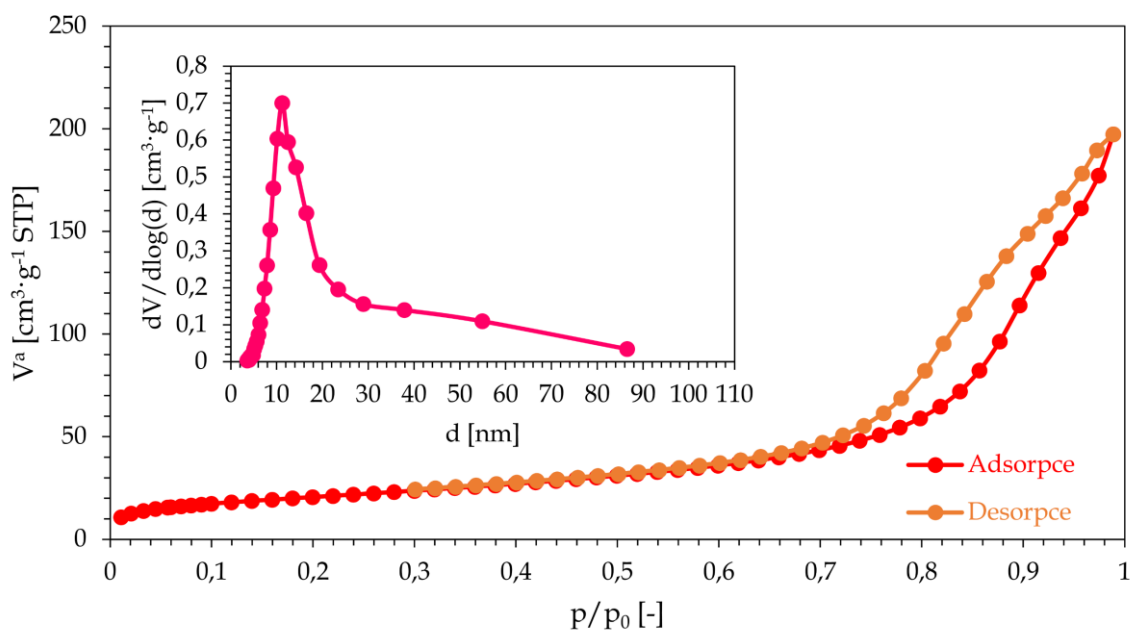
3.2.3 N_2 -fyzisorpce

Z provedené N_2 -fyzisorpční analýzy byl stanoven specifický povrch, typ pórů a jejich objem a distribuce velikostí. Z izoterm Li-Al MMOs s různými poměry $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ (viz Obrázek 52, Obrázek 53, Obrázek 54, Obrázek 55, Obrázek 56 a Obrázek 57) je patrné, že všechny izotermy odpovídají typu IV(a), při kterém dochází ke kapilární kondenzaci, která je doprovázena hysterezí. Tvar izotermy napovídá, že Li-Al MMOs obsahují mezopóry, což potvrzuje i distribuce velikosti pórů. U vzorků s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3; 2; 1; 0,5): 1$ odpovídá hystereze typu H3, což indikuje přítomnost deskovitých pórů, zatímco pro vzorek s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 1: 5$ odpovídá hystereze spíše typu H4, což indikuje přítomnost štěrbinovitých pórů [108]. Tyto poznatky korespondují s morfologickou analýzou pomocí SEM (viz kap. 3.2.5 Morfologie). V níže uvedené tabulce (Tabulka 25) jsou uvedeny charakteristiky povrchu a pórů Li-Al MMOs (průměrná velikost pórů byla vypočítána z jejich objemu podle vztahu (1.9) pro porovnání s metodou BJH za předpokladu tvorby štěrbinovitých pórů a z BJH metody byla stanovena nejvíce zastoupená velikost pórů z desorpční větve za použití Harkins-Jura t-grafu).



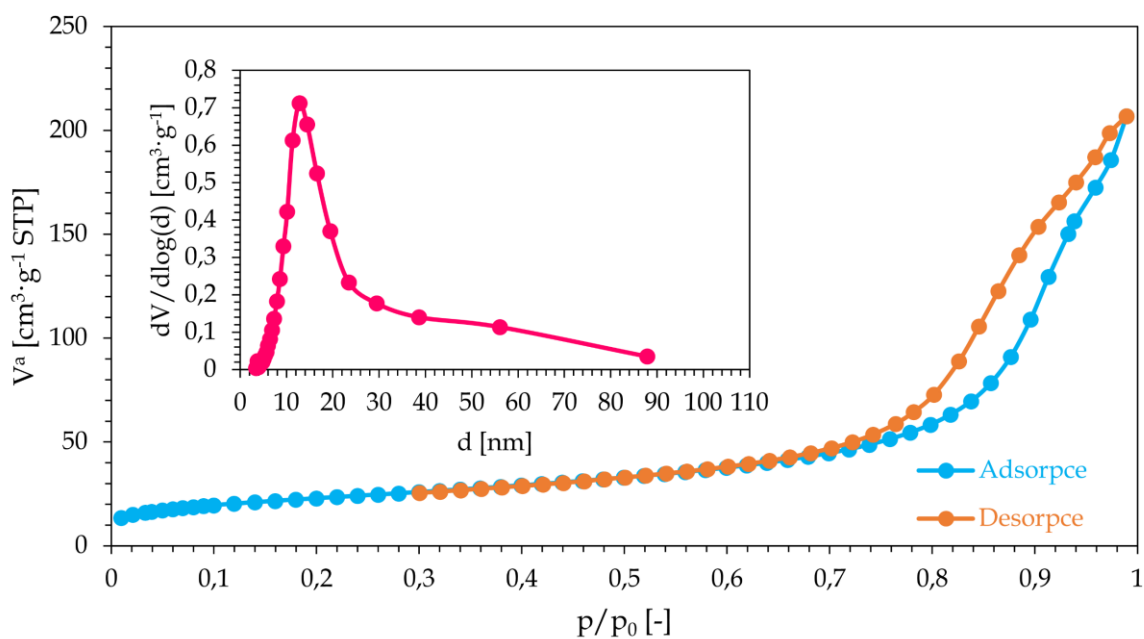
Obrázek 52 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=5:1

Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1



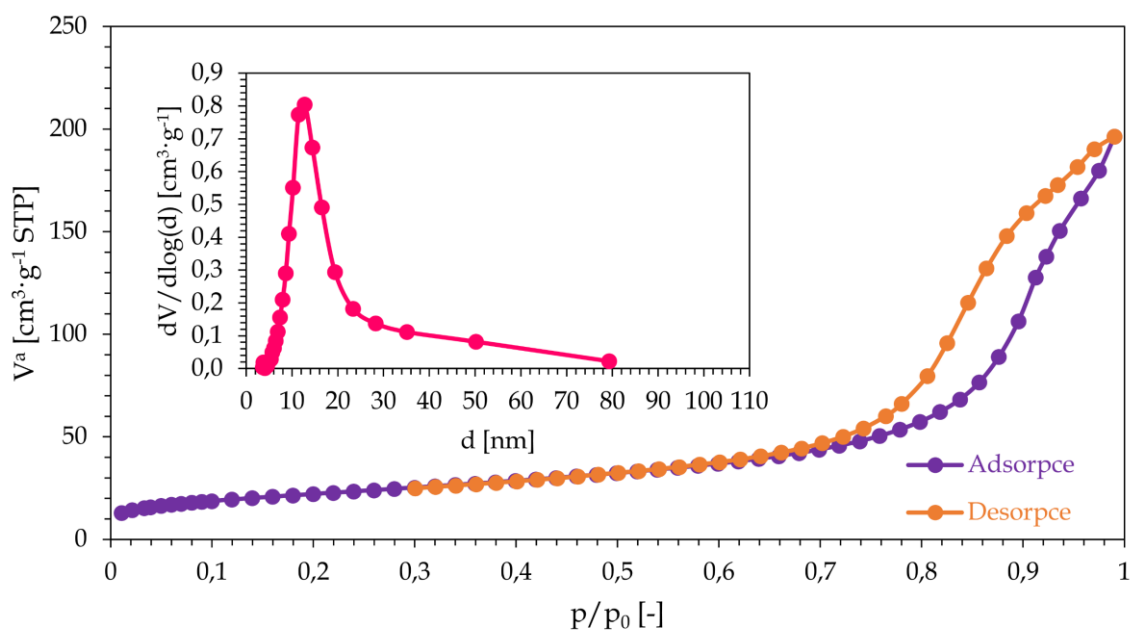
Obrázek 53 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1

Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=2:1



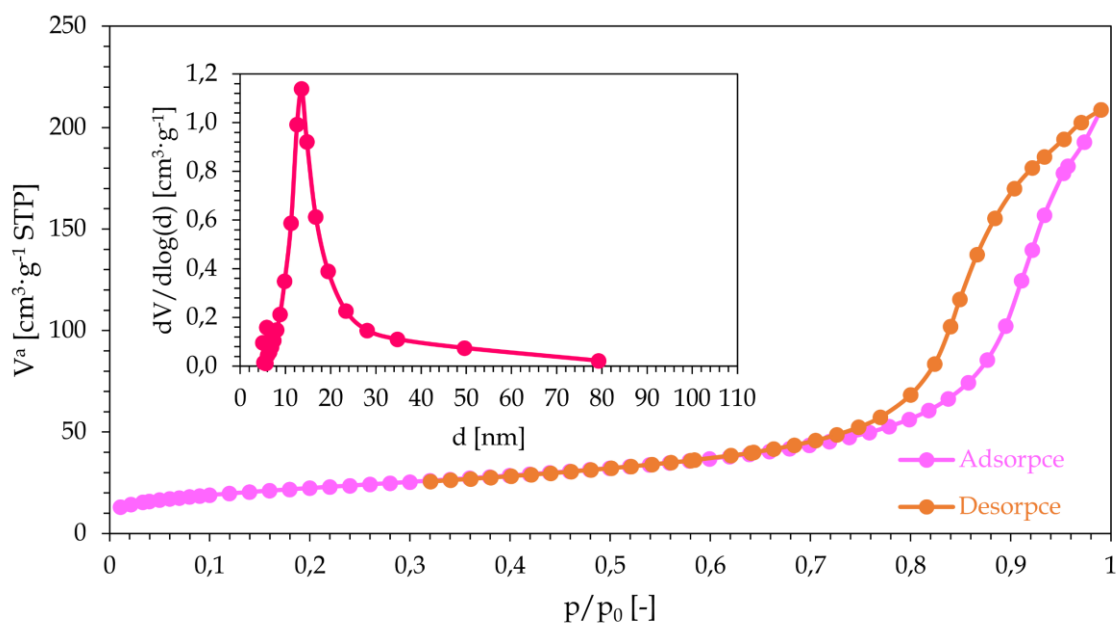
Obrázek 54 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=2:1

Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:1



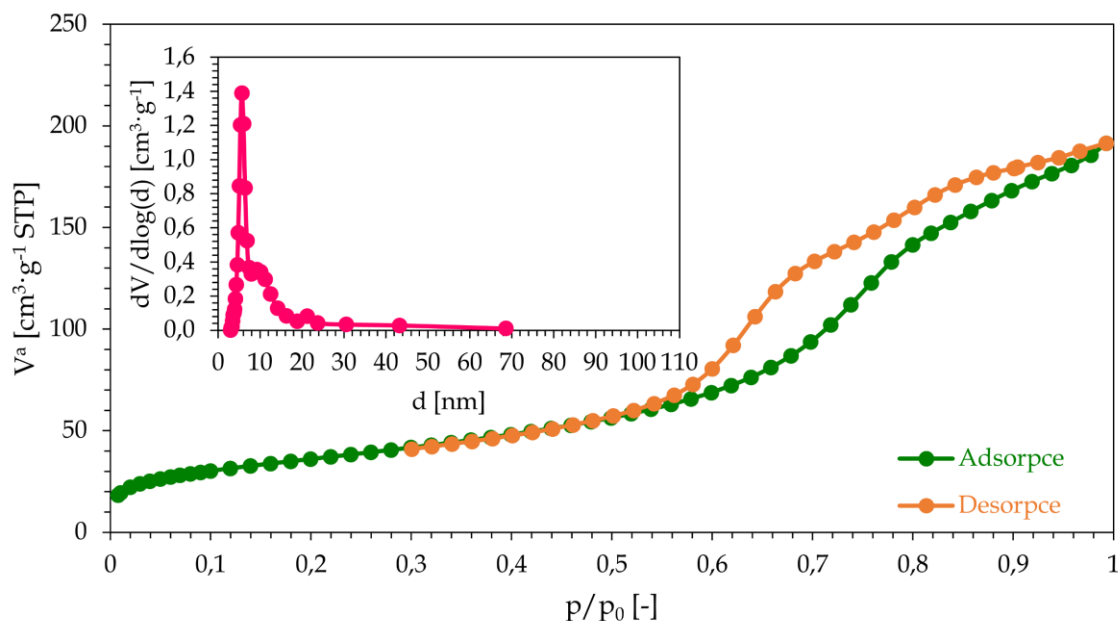
Obrázek 55 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:1

Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:2



Obrázek 56 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:2

Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:5



Obrázek 57 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:5

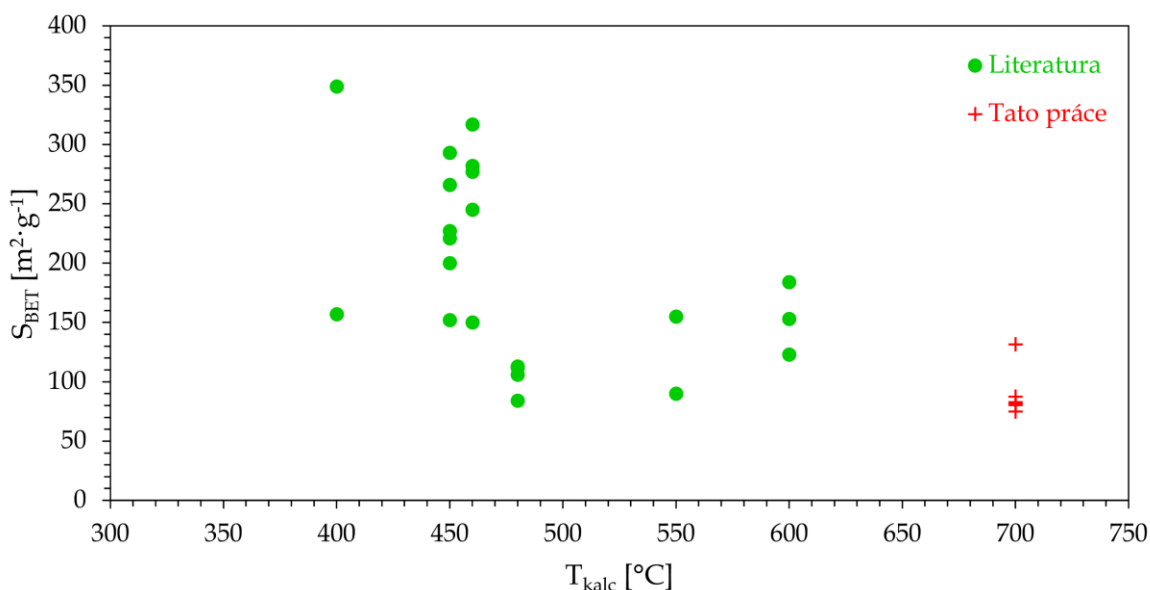
Tabulka 25 Charakteristiky povrchu a pórů Li-Al MMOs

$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$ (-)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{pory}^{p_r=0,99}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d_{pory}^{BJH} (nm)	$d_{pory}^{V_{pory}}$ (nm)
5:1	$87,4 \pm 0,1$	0,37	14,1	8,4
3:1	$74,9 \pm 0,1$	0,31	11,3	8,2
2:1	$82,7 \pm 0,2$	0,32	12,8	7,8
1:1	$80,2 \pm 0,1$	0,31	12,8	7,6
1:2	$81,1 \pm 0,1$	0,32	13,6	8,0
1:5	$131,5 \pm 0,2$	0,30	5,69	4,5

Z výše uvedené tabulky (Tabulka 25) je patrné, že největší specifický povrch má Li-Al MMOs s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 1:5$, u ostatních Li-Al MMOs došlo k výraznému poklesu specifického povrchu k hodnotě okolo $80 m^2 \cdot g^{-1}$. Nejvyšší specifický povrch při poměru $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 1:5$ může být dán optimálním začleněním lithia do vrstevnaté struktury LDHs bez jejího narušení, což vede k porézní struktuře. Se zvyšujícím se obsahem lithia dochází k narušení vrstevnaté struktury, změnám ve fázovém složení a k tvorbě méně porézních sloučenin nebo agregátů, což vede k poklesu specifického povrchu a jeho následné stagnaci kolem hodnoty $80 m^2 \cdot g^{-1}$.

Při porovnání naměřených hodnot specifického povrchu s daty z literatury (viz Obrázek 58) je patrné, že připravené Li-Al MMOs metodou hydrolyzy močoviny a kalcinované na teplotu 700 °C mají spíše nižší specifický povrch.

Distribuce specifického povrchu Li-Al MMOs v závislosti na kalcinační teplotě



Obrázek 58 Distribuce specifického povrchu Li-Al MMOs v závislosti na kalcinační teplotě II (data z Tabulka 2)

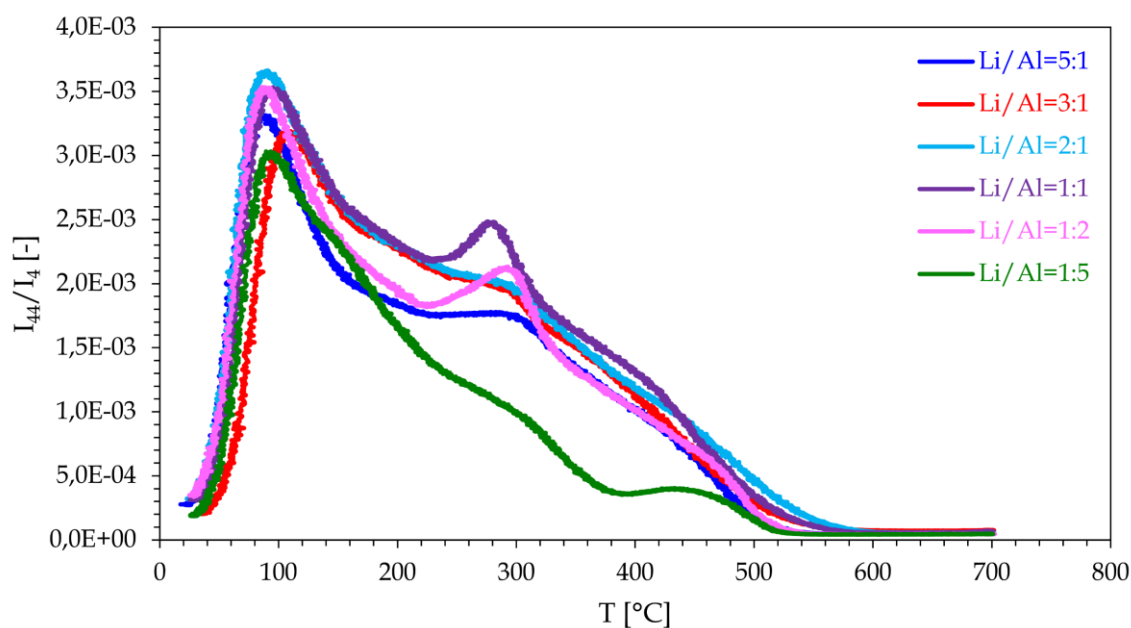
3.2.4 Acidobazické vlastnosti povrchu

Z naměřených TPD- CO_2 a TPD- NH_3 křivek byly stanoveny acidobazické vlastnosti povrchu Li-Al MMOs (tj. množství bazických a kyselých center přítomných na povrchu). Na níže uvedených obrázcích (Obrázek 59 a Obrázek 60) jsou znázorněny jednotlivé křivky pro Li-Al MMOs s různými poměry $n_{\text{Li}^+}:n_{\text{Al}^{3+}}$ a z těchto závislostí je patrné, že mění se poměr $n_{\text{Li}^+}:n_{\text{Al}^{3+}}$ má vliv na acidobazické vlastnosti (viz také Obrázek 61). Nejvyšší koncentraci kyselých center vykazoval vzorek s poměrem $n_{\text{Li}^+}:n_{\text{Al}^{3+}} = 1:5$, což je podle očekávání, protože převažují Lewisova kyselá centra Al^{3+} (kvůli nízkému obsahu lithia se tvoří málo heterovazeb $\text{Li}-\text{O}-\text{Al}$, event. $\text{Li}-\text{O}^{2-}$). Naopak nejvyšší koncentrace bazických center vykazoval vzorek s poměrem $n_{\text{Li}^+}:n_{\text{Al}^{3+}} = 1:1$. Tato závislost může být způsobena tím, že při nižším obsahu lithia se tvoří méně bazických center a při vyšším obsahu lithia lze předpokládat tvorbu nadbytečných lithiových fází, jako je např. Li_5AlO_4 nebo Li_3AlO_3 .

Žádná z těchto fází nebyla jednoznačně identifikována pomocí rentgenové difraktometrie, důvodem může být jejich nízká koncentrace, špatná krystalinita, nebo silná disperze v matici oxidu hlinitého, což znemožňuje detekci typických difrakčních píků [54].

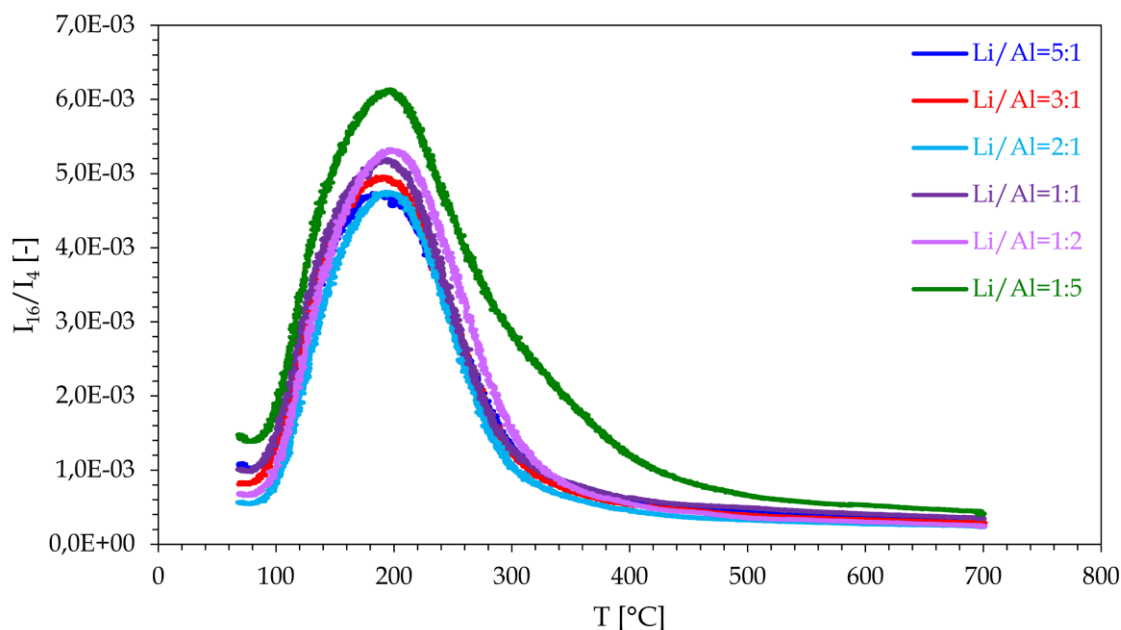
Z uvedených TPD- CO_2 křivek je patrné, že desorpce oxidu uhličitého probíhá ve třech krocích, které odpovídají třem druhům bazických center. Při teplotě 80 až 130 °C dochází k desorpci oxidu uhličitého, který je vázaný na slabá bazická centra, kterými jsou povrchové hydroxylové skupiny (OH^-). Při teplotě 190 až 280 °C dochází k desorpci oxidu uhličitého, který je vázaný na středně silná bazická centra, kterými jsou páry $Li^+ - O^{2-}$ (heterovazby $Li - O - Al$). Nakonec při teplotě 300 až 450 °C dochází k desorpci oxidu uhličitého, který je vázaný na silně bazická centra, kterými jsou koordinačně nenasycené oxidové anionty (O^{2-}). Z uvedených TPD- NH_3 křivek je patrné, že desorpce amoniaku probíhá v jednom kroku při teplotě 180 až 220 °C, což odpovídá interakci amoniaku s kyselými Lewisovými centry (Al^{3+}), event. s Brönstedovými kyselými centry ($-O^+H_2$) [12, 66, 68, 70, 72]. Porovnání acidobazických vlastností povrchu Li-Al MMOs je uvedeno v tabulce (Tabulka 26).

TPD- CO_2 záznamy pro Li-Al MMOs



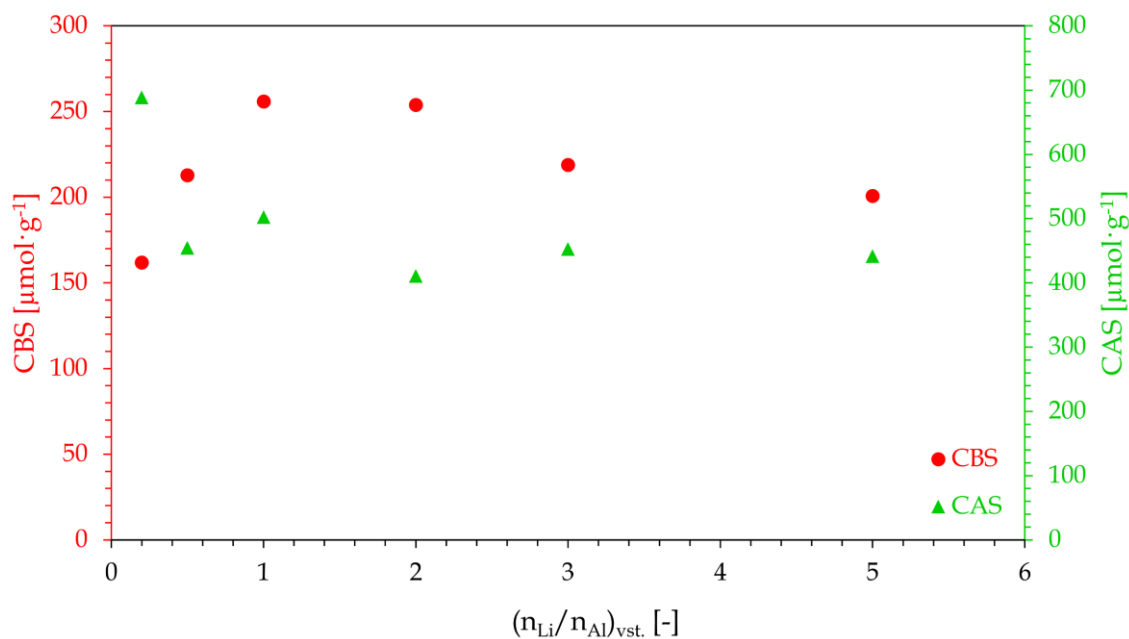
Obrázek 59 TPD- CO_2 záznamy pro Li-Al MMOs

TPD-NH₃ záznamy pro Li-Al MMOs



Obrázek 60 TPD-NH₃ záznamy pro Li-Al MMOs

Závislost CBS a CAS na poměru $(n_{Li}/n_{Al})_{vst.}$



Obrázek 61 Závislost CBS a CAS na poměru $(n_{Li}/n_{Al})_{vst.}$

Z níže uvedených obrázků (Obrázek 62 a Obrázek 63) vyplývá, že poměr CAS/CBS závisí na poměru $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ a minima nabývá pro $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 2:1$ a dále, že nejvyšší koncentrace bazických center je u vzorků, které obsahují 20 až 30 % (RPI)

$\alpha - LiAlO_2$. Tento výsledek naznačuje, že $\alpha - LiAlO_2$ přispívá k celkové koncentraci bazických center v Li-Al MMOs omezeně. Při nižším zastoupení $\alpha - LiAlO_2$ není dostatek bazických center, protože je lithium pravděpodobně vázáno v jiných, méně aktivních formách nebo je přítomno v příliš nízké koncentraci. Naopak při vyšším obsahu $\alpha - LiAlO_2$ může docházet ke krystalizaci a růstu částic (viz Obrázek 49), což vede ke snížení počtu dostupných bazických center. Tím se snižuje reaktivita těchto materiálů vůči oxidu uhličitému navzdory vyššímu obsahu lithia.

Byla provedena dekonvoluce TPD- CO_2 záznamů (Gaussovou funkcí) za účelem rozlišení jednotlivých příspěvků k celkové bazicitě. Z níže uvedené tabulky (Tabulka 27) je patrné, že ve vzorcích byly identifikovány čtyři desorpční píky (viz také Příloha 5, Příloha 6, Příloha 7, Příloha 8, Příloha 9 a Příloha 10), které odpovídají třem typům dříve popsaných bazických center.

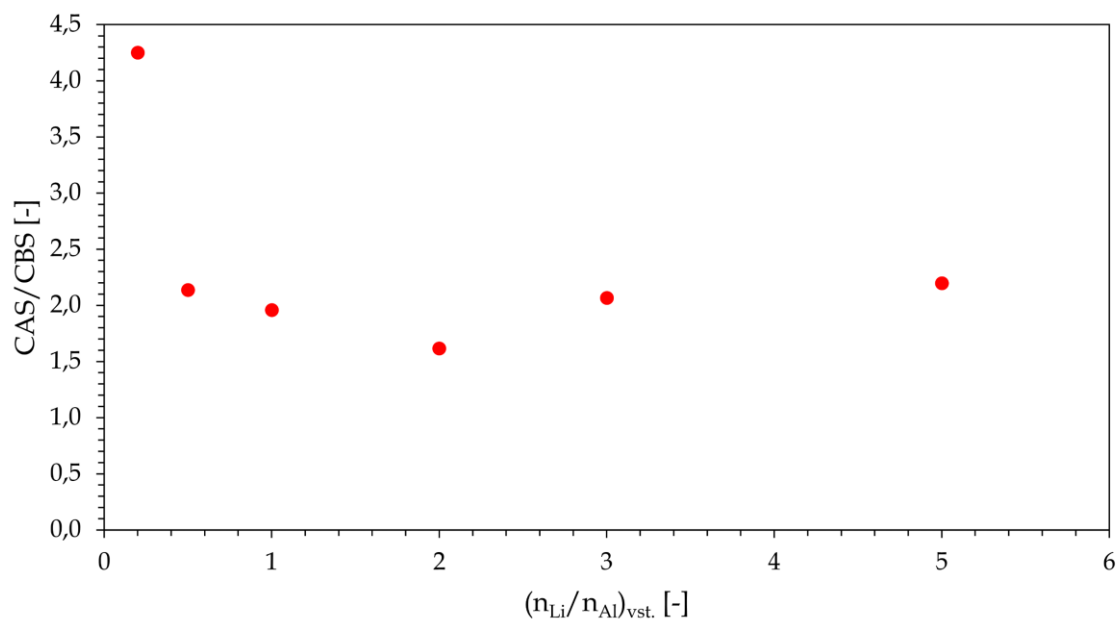
Tabulka 26 Acidobazické vlastnosti povrchu Li-Al MMOs

$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$ (-)	CBS ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	CAS ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	$\frac{CAS}{CBS}$ (-)
5:1	201	442	2,20
3:1	219	453	2,07
2:1	254	411	1,62
1:1	256	503	1,96
1:2	213	455	2,14
1:5	162	689	4,25

Tabulka 27 Jednotlivé příspěvky k CBS získané dekonvolucí

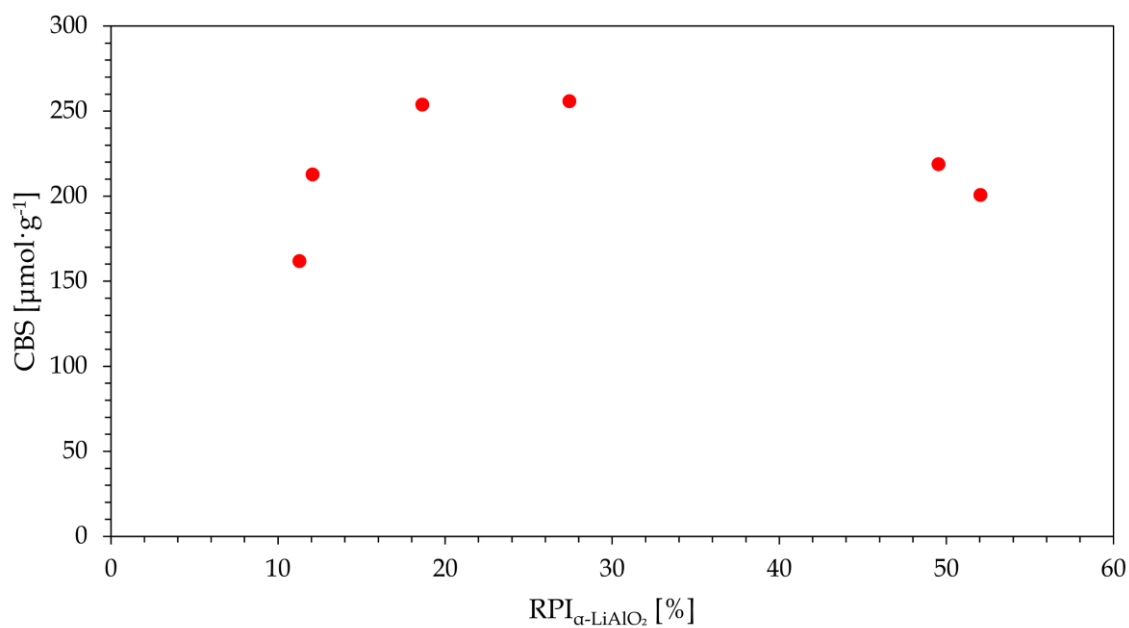
$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$ (-)	CBS ($\mu mol \cdot g^{-1}$, %)				
	T	W	M	S	
5:1	201	31 (15,6)	38 (19,0)	124 (61,9)	7 (3,5)
3:1	219	23 (10,7)	30 (13,5)	50 (22,6)	128 (58,2)
2:1	254	32 (12,5)	54 (21,3)	112 (44,2)	106 (41,9)
1:1	256	43 (16,9)	112 (43,6)	56 (21,7)	94 (36,9)
1:2	213	32 (15,1)	81 (38,2)	82 (38,5)	30 (14,3)
1:5	162	17 (10,6)	40 (24,4)	58 (35,6)	7 (4,3)

Závislost poměru CAS/CBS na poměru $(n_{\text{Li}}/n_{\text{Al}})_{\text{vst.}}$



Obrázek 62 Závislost poměru CAS/CBS na poměru $(n_{\text{Li}}/n_{\text{Al}})_{\text{vst.}}$

Graf závislosti $\text{CBS} = f(\text{RPI}_{\alpha\text{-LiAlO}_2})$

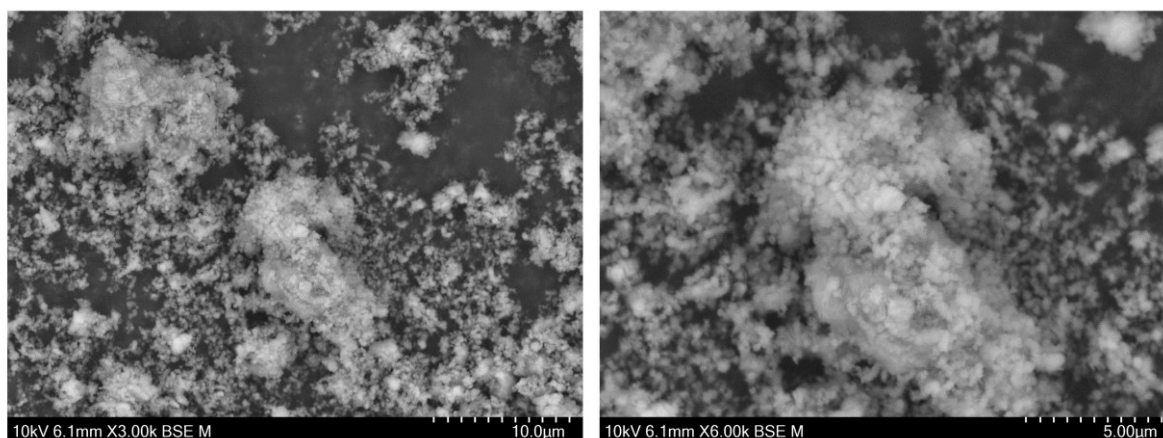


Obrázek 63 Graf závislosti $\text{CBS} = f(\text{RPI}_{\alpha\text{-LiAlO}_2})$

3.2.5 Morfologie

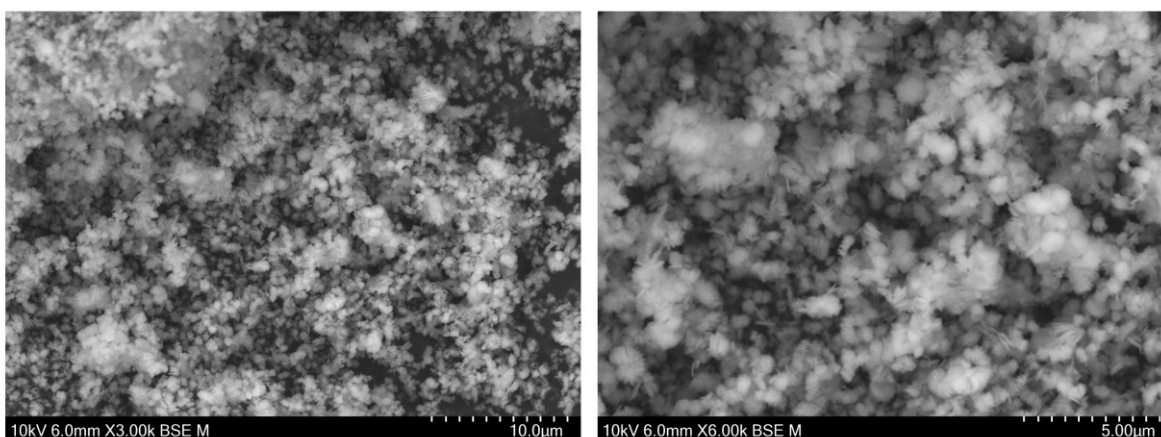
Analýzou částic Li-Al MMOs pomocí elektronové mikroskopie (SEM) bylo zjištěno, že i po termickém rozkladu Li-Al LDHs na MMOs je zachována morfologie částic LDHs (hexagonální destičkovité krystality, viz Obrázek 64, Obrázek 65, Obrázek 66). Tento jev tedy vysvětluje to, že termický rozklad Li-Al LDHs probíhá topotakticky (tj. zachovává se orientace a struktura původního LDHs). Při vyšším zvětšení je patrná porézní struktura a nepravidelnost povrchu Li-Al MMOs, rovněž je patrná přítomnost aglomerátů. Vzorky s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5;3):1$ se z morfologického hlediska odlišují od vzorku s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 1:5$. Přestože částice u vzorku s nižším obsahem lithia nejeví tak výrazné zachování deskovitých útvarů, BET analýza ukázala vyšší specifický povrch (viz Tabulka 25). Tento jev může souviset s rozdílným způsobem termického rozkladu meziproductů LDHs při různém složení, který ovlivňuje tvorbu porézní struktury výsledného oxidu. Vysoký obsah hliníku může vést k vyššímu stupni poréznosti a rozvoji mezopórů, což přispívá k větší specifické ploše i přes větší morfologické rozměry částic [12, 69].

Li-Al MMOs s Li/Al=5:1



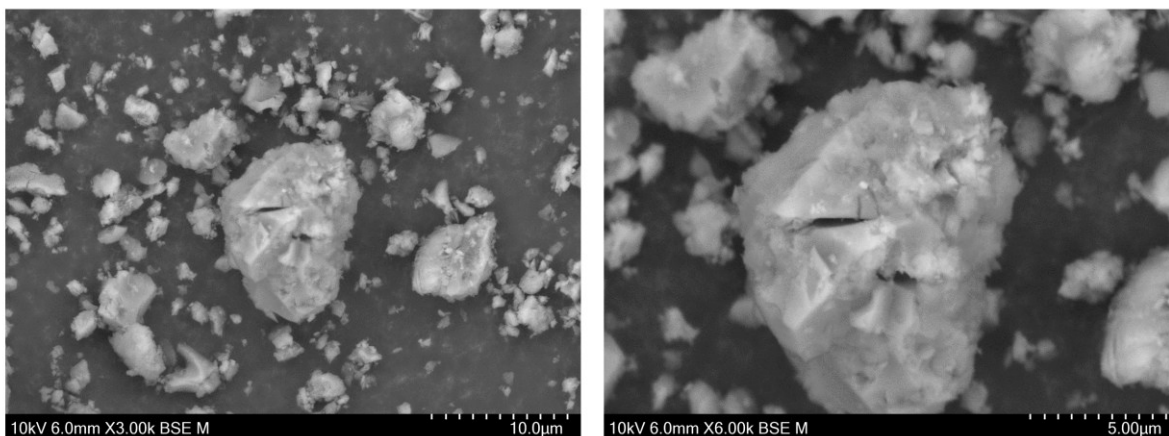
Obrázek 64 SEM analýza Li-Al MMOs s Li/Al=5:1

Li-Al MMOs s Li/Al=3:1



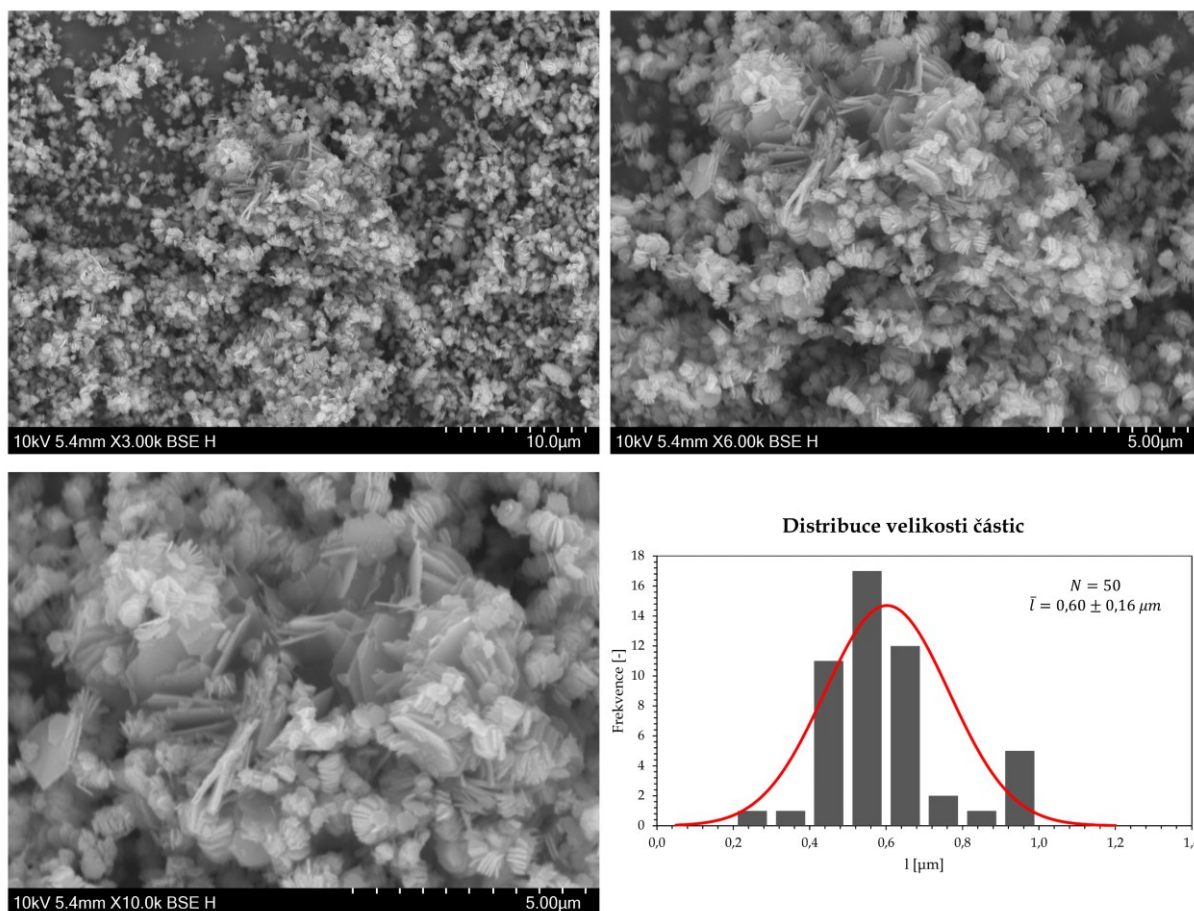
Obrázek 65 SEM analýza Li-Al MMOs s Li/Al=3:1

Li-Al MMOs s Li/Al=1:5



Obrázek 66 SEM analýza Li-Al MMOs s Li/Al=1:5

Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 67) je detailní pohled na morfologii Li-Al MMOs s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 3:1$, je vidět zachování a orientace původní struktury Li-Al LDHs i přesto, že byly LDHs kalcinovány na teplotu 700 °C. Díky této vlastnosti by měly být Li-Al MMOs schopny rehydratace zpět na LDHs. Rovněž je na stejném obrázku uvedena distribuce velikosti částic, která byla sestavena na základě měření jejich charakteristických rozměrů (průměrná délka), výsledky korespondují s autory, kteří připravovali Li-Al MMOs stejnou metodou [8, 69].



Obrázek 67 Morfologie a distribuce velikostí částic Li-Al MMOs s Li/Al=3:1

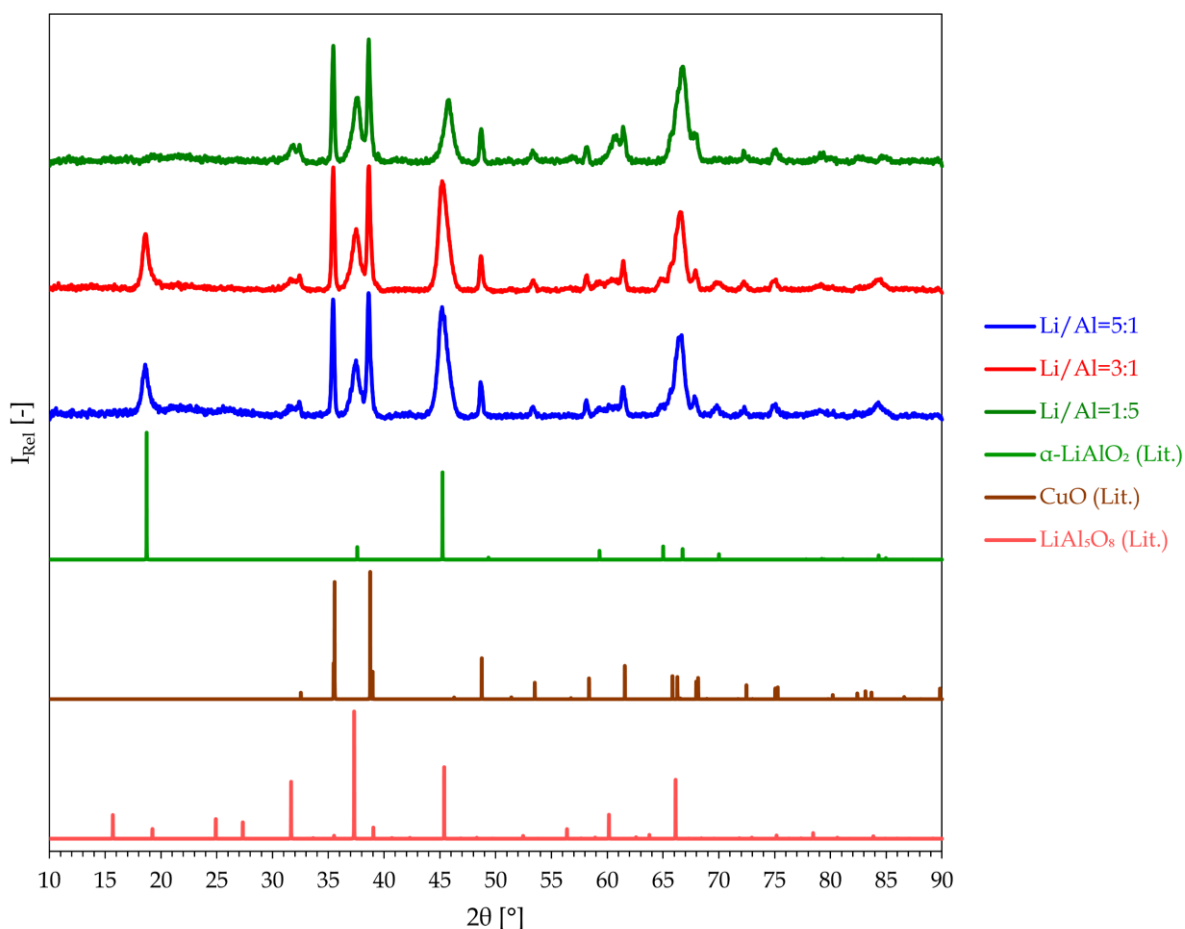
3.3 Charakterizace mědi modifikovaných Li-Al MMOs

3.3.1 Rentgenová difraktometrie

Na níže uvedených obrázcích (Obrázek 68, Obrázek 69, Obrázek 70 a Obrázek 71) jsou uvedeny rentgenové difraktogramy mědi modifikovaných Li-Al MMOs. Z těchto difraktogramů je patrné, že pro koncentrace mědi 2 a 10 hm. % jsou přítomny difrakční píky odpovídající krystalické fázi oxidu měďnatého (viz Tabulka 29). Přítomnost těchto píků svědčí o tom, že měď byla během přípravy úspěšně zabudována ve formě oxidů na povrch nosiče Li-Al MMOs. Dále je z difraktogramů patrné, že snížení koncentrace mědi vede k výraznému poklesu intenzity reflexí oxidu měďnatého. To může naznačovat lepší disperzi částic mědi při nižších koncentracích, což je z hlediska katalytických vlastností často žádoucí, ale zároveň to komplikuje její detekci běžnými difrakčními metodami. U velmi nízkých koncentrací (0,6 hm. %) je možné, že je měď přítomna jako amorfni nebo velmi jemně

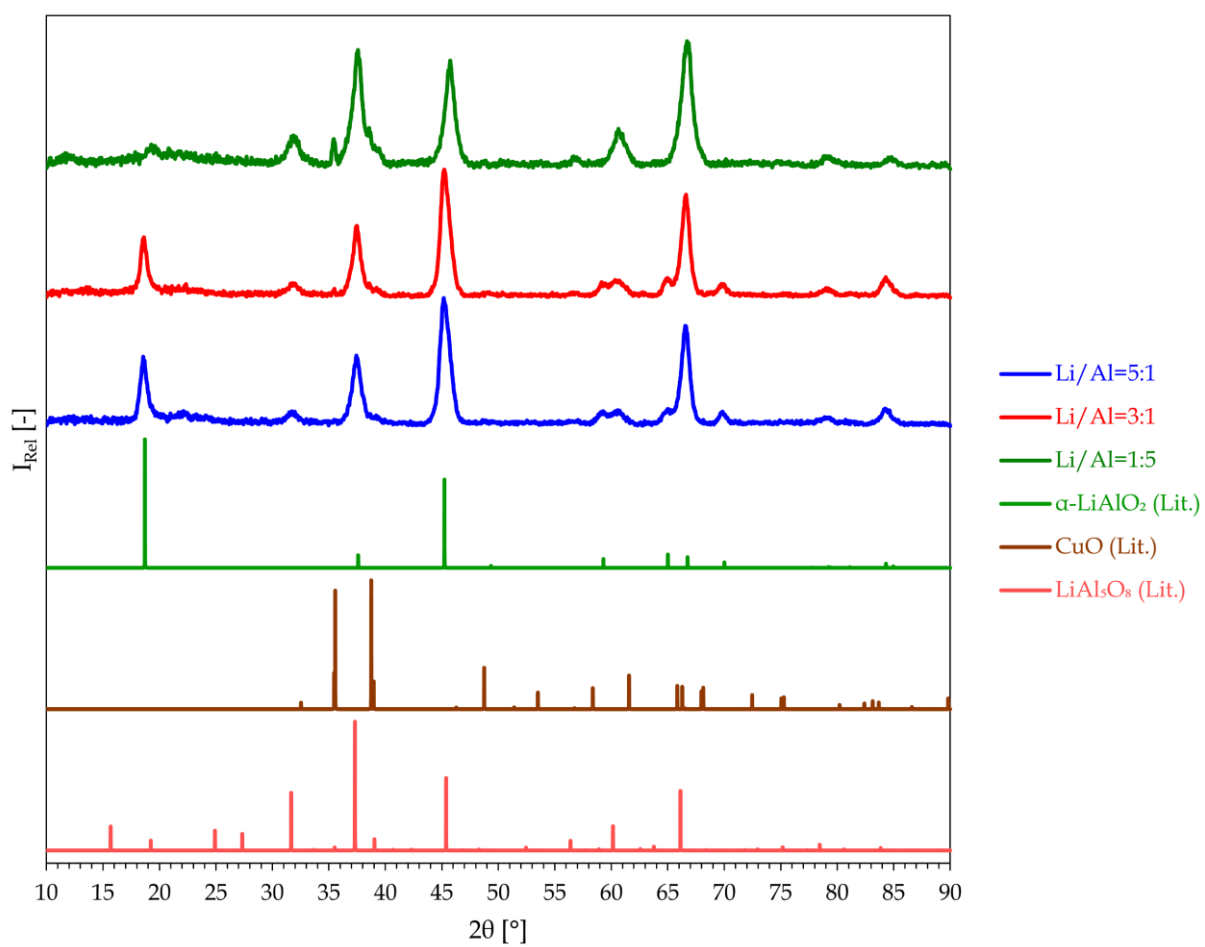
dispergovaná fáze, která se difrakčně neprojevuje. Z daných difraktogramů je také patrné, že vzorky Li-Al MMOs s 10 hm. % mědi a melaminem mají užší a intenzivnější píky, což vypovídá o jejich vyšší krystalinitě oproti vzorkům bez melaminu (viz Tabulka 28). Toto může souviset s tím, že melamin může během pyrolýzy působit jako strukturálně usměrňující nebo stabilizační činidlo, které napomáhá rekrytalizaci fází nebo podporuje růst krystalitů oxidu měďnatého. Dále může ovlivnit lokální pH nebo redoxní podmínky během pyrolýzy, což se může projevit ve výsledné mikrostruktuře [149].

XRD difraktogramy Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem



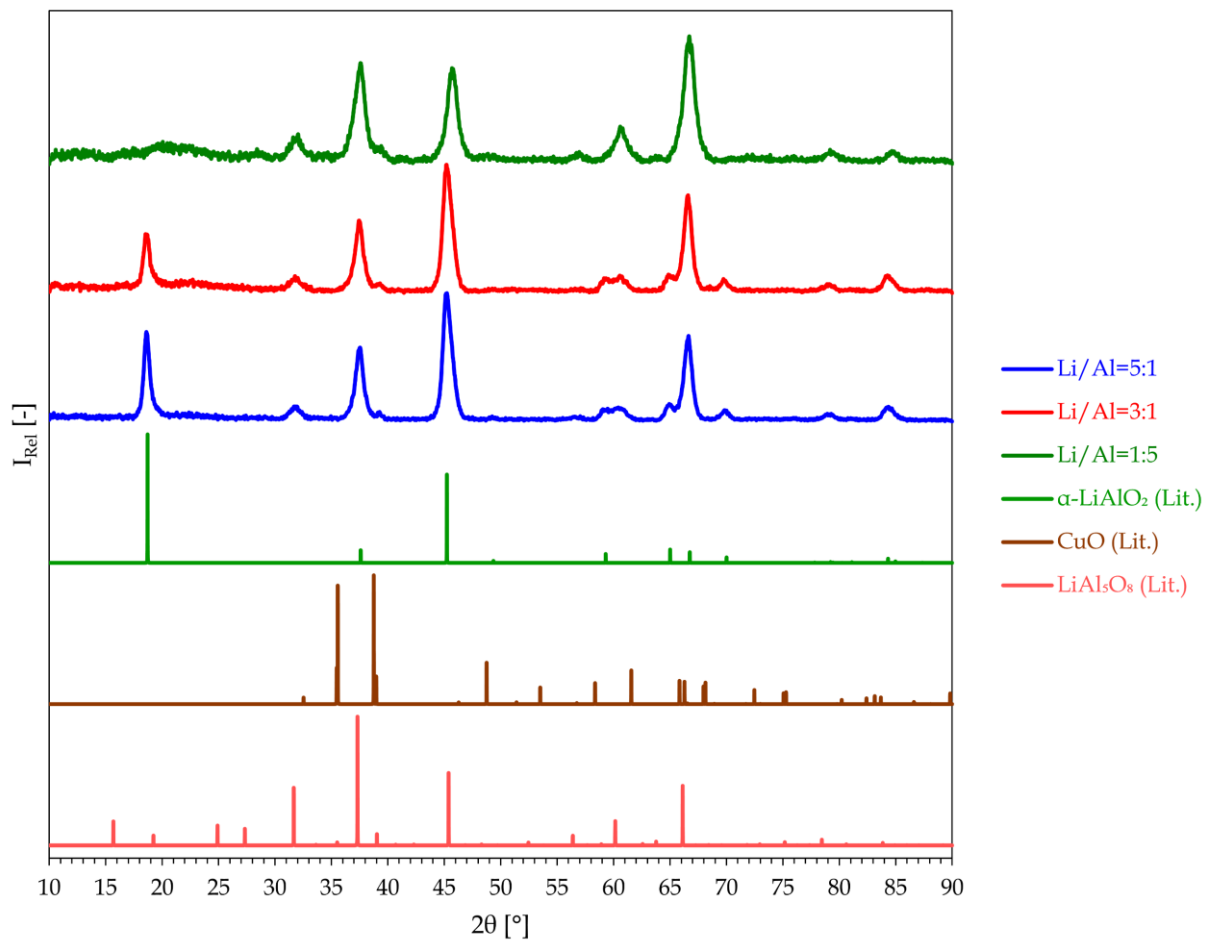
Obrázek 68 XRD difraktogramy Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem (Lit. [61, 147, 150])

XRD difraktogramy Li-Al MMOs s 2 % Cu a melaminem



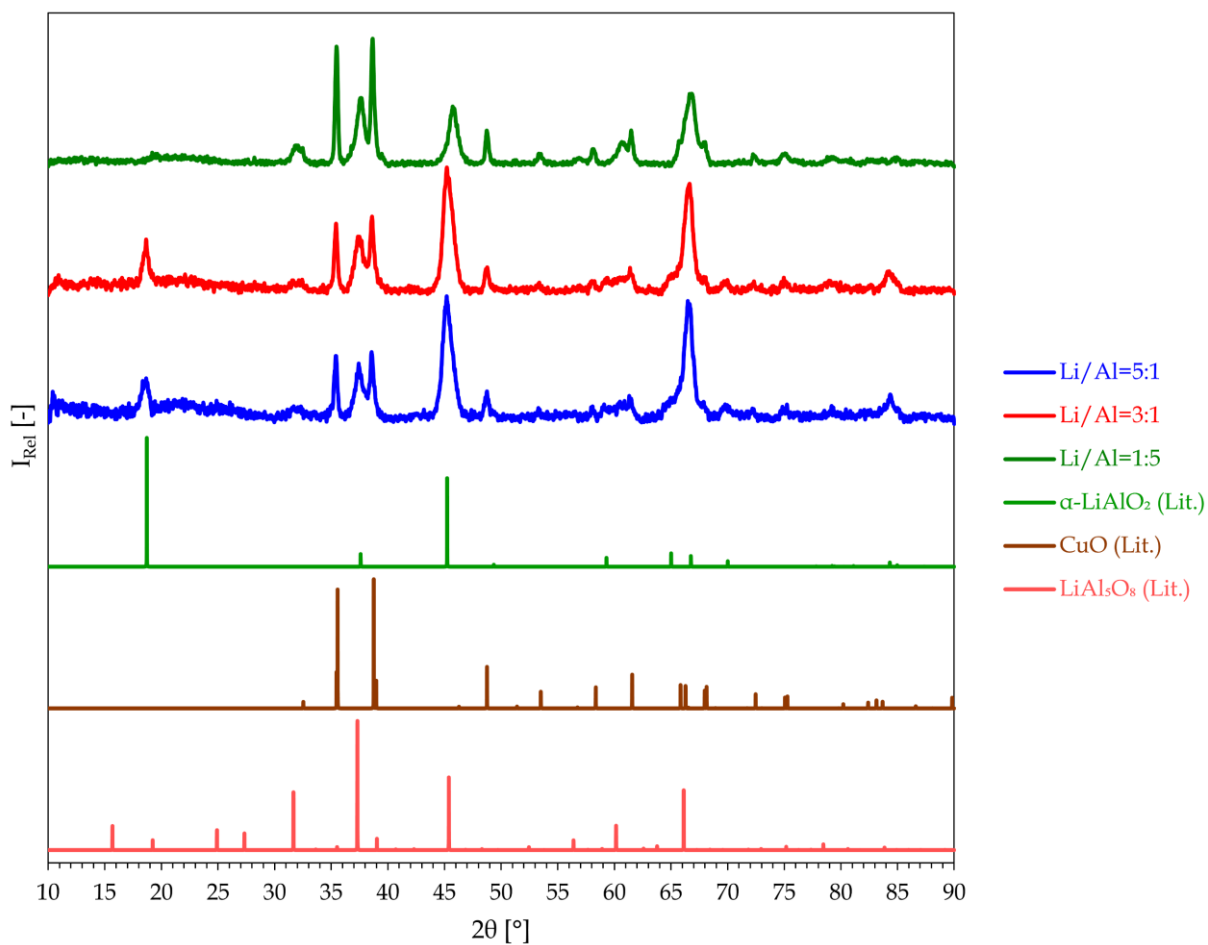
Obrázek 69 XRD difraktogramy Li-Al MMOs s 2 % Cu a melaminem (Lit. [61, 147, 150])

XRD difraktogramy Li-Al MMOs s 0,6 % Cu a melaminem



Obrázek 70 XRD difraktogramy Li-Al MMOs s 0,6 % Cu a melaminem (Lit. [61, 147, 150])

XRD difraktogramy Li-Al MMOs s 10 % Cu



Obrázek 71 XRD difraktogramy Li-Al MMOs s 10 % Cu (Lit. [61, 147, 150])

Tabulka 28 Strukturální parametry mědi modifikovaných Li-Al MMOs získané z XRD analýzy

$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$ (-)	<i>CI</i> (%)	<i>D</i> _{002(Cu)} (nm)	<i>RPI</i> _{CuO} (%)
10 % Cu s melaminem			
5:1	70,81	30,2	26,64
3:1	76,07	30,3	25,92
1:5	63,52	31,3	36,55
10 % Cu			
5:1	51,54	22,6	24,70
3:1	64,04	23,3	23,24
1:5	64,05	28,0	38,32

Tabulka 29 Identifikace fází ([61, 147, 150])

10 % Cu s melaminem			10 % Cu			Fáze
Li/Al=5:1	Li/Al=3:1	Li/Al=1:5	Li/Al=5:1	Li/Al=3:1	Li/Al=1:5	
2θ (°)						
18,6	18,6	–	18,6	18,6	–	α
31,4	31,5	31,9	31,6	31,6	32,0	s
32,4	32,4	32,4	–	32,4	–	CuO
35,2	35,4	35,4	35,4	35,2	35,4	CuO
37,5	37,4	37,6	37,4	37,4	37,6	α, s
38,5	38,7	38,7	38,6	38,7	38,7	α, s, CuO
45,3	45,4	45,7	45,2	45,2	45,7	α, s
48,7	48,7	48,7	48,5	48,9	48,7	CuO
53,4	53,3	53,3	–	–	53,4	CuO
58,2	58,1	58,3	58,1	58,0	58,2	CuO
–	–	60,8	–	–	60,7	s
61,4	61,4	61,4	61,4	61,4	61,4	CuO
66,6	66,6	66,6	66,6	66,6	66,8	α, s, CuO
67,8	67,9	67,9	–	–	68,0	CuO
69,8	69,8	–	69,7	69,9	–	α
72,3	72,1	72,2	–	72,3	72,2	CuO
75,1	75,0	75,1	74,9	75,0	75,2	CuO
84,3	84,5	–	84,6	84,3	–	CuO

3.3.2 Prvková analýza

Pomocí prvkové analýzy mědi modifikovaných Li-Al MMOs byla sledována koncentrace lithia, hliníku a mědi, aby se ověřilo, jak proběhla impregnace. Z níže uvedené tabulky (Tabulka 30) je patrné, že impregnace proběhla velmi dobře, obzvláště pro vzorky využívající při impregnaci melamin jsou stanovené koncentrace velmi blízké teoretickým hodnotám. Z porovnání je patrné, že využití melaminu při impregnaci pomáhá k lepšímu zabudování mědi do Li-Al MMOs nosiče. Dále je patrné z tabulek (Tabulka 24 a Tabulka 30), že při zabudování mědi do struktury Li-Al MMOs má vliv na obsah lithia. Pozorovaný pokles obsahu lithia v Li-Al MMOs po impregnaci octanem měďnatým v methanolu může být způsoben více faktory. Jedním z nich je částečné vyluhování lithia do organického rozpouštědla (event. do vody,

kteřá se uvolnila z monohydrátu octanu měďnatého). Dále je možné, že lithium bylo během následného tepelného zpracování částečně vytěsněno nebo sublimovalo ve formě těkavého oxidu lithného. Tento jev byl pozorován i v systému bez přítomnosti melaminu, což potvrzuje, že hlavním činitelem poklesu lithia je pravděpodobně interakce lithia s měďnatou solí a změna chemického prostředí, nikoli samotná přítomnost melaminu [151–153].

Tabulka 30 Výsledky prvkové analýzy měďi modifikovaných Li-Al MMOs

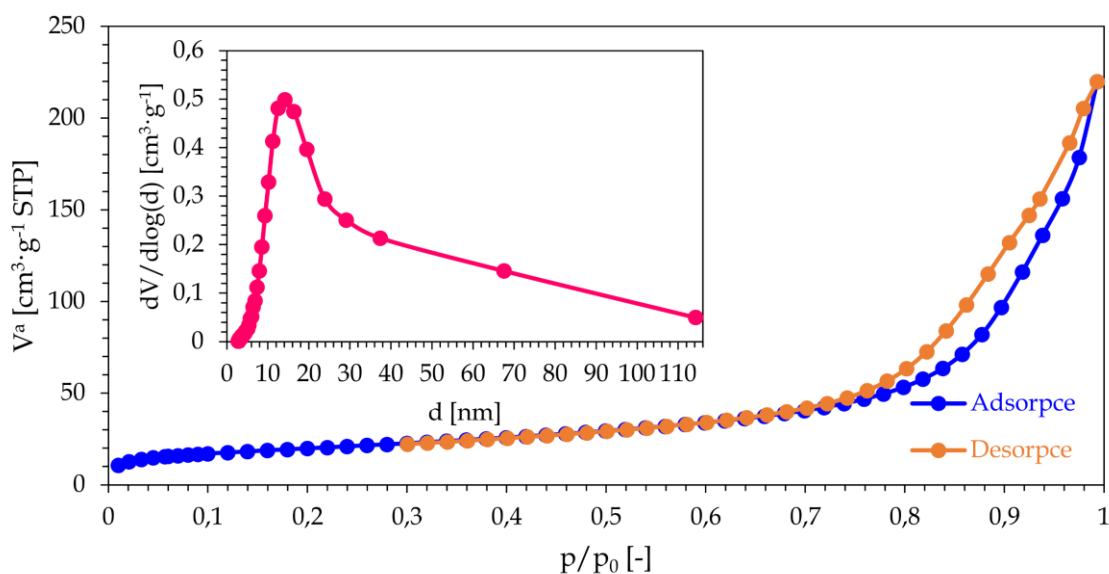
$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$ (–)	w_{Cu-T} , %	w_{Li} , %	w_{Al} , %	w_{Cu} , %	Složení ⁶
S melaminem					
5:1	9,94	4,33 ± 0,17	43,90 ± 2,28	9,86 ± 0,35	$Li_{0,38}Cu_{0,10}Al_1$
3:1	9,99	3,69 ± 0,13	43,20 ± 1,77	9,97 ± 0,36	$Li_{0,33}Cu_{0,10}Al_1$
1:5	9,99	1,08 ± 0,03	44,80 ± 1,57	8,57 ± 0,30	$Li_{0,09}Cu_{0,08}Al_1$
5:1	1,99	4,89 ± 0,23	43,18 ± 1,68	1,95 ± 0,08	$Li_{0,44}Cu_{0,02}Al_1$
3:1	2,00	3,80 ± 0,17	42,50 ± 1,62	1,84 ± 0,09	$Li_{0,35}Cu_{0,02}Al_1$
1:5	2,04	1,32 ± 0,04	44,90 ± 1,44	1,83 ± 0,08	$Li_{0,11}Cu_{0,02}Al_1$
5:1	0,63	4,68 ± 0,23	44,85 ± 2,15	0,60 ± 0,02	$Li_{0,41}Cu_{0,01}Al_1$
3:1	0,62	4,14 ± 0,21	44,54 ± 1,65	0,64 ± 0,02	$Li_{0,36}Cu_{0,01}Al_1$
1:5	0,61	0,27 ± 0,01	42,62 ± 1,36	0,61 ± 0,02	$Li_{0,02}Cu_{0,01}Al_1$
Bez melaminu					
5:1	9,95	4,01 ± 0,14	41,90 ± 1,63	9,08 ± 0,29	$Li_{0,37}Cu_{0,09}Al_1$
3:1	9,97	3,57 ± 0,16	42,15 ± 1,31	8,20 ± 0,34	$Li_{0,33}Cu_{0,08}Al_1$
1:5	10,00	1,06 ± 0,05	43,20 ± 1,38	8,44 ± 0,27	$Li_{0,09}Cu_{0,08}Al_1$

⁶ Pro přehlednost jsou vynechány směrodatné odchylky, které jsou uvedeny v příloze (Příloha 11).

3.3.3 N_2 -fyzisorpce

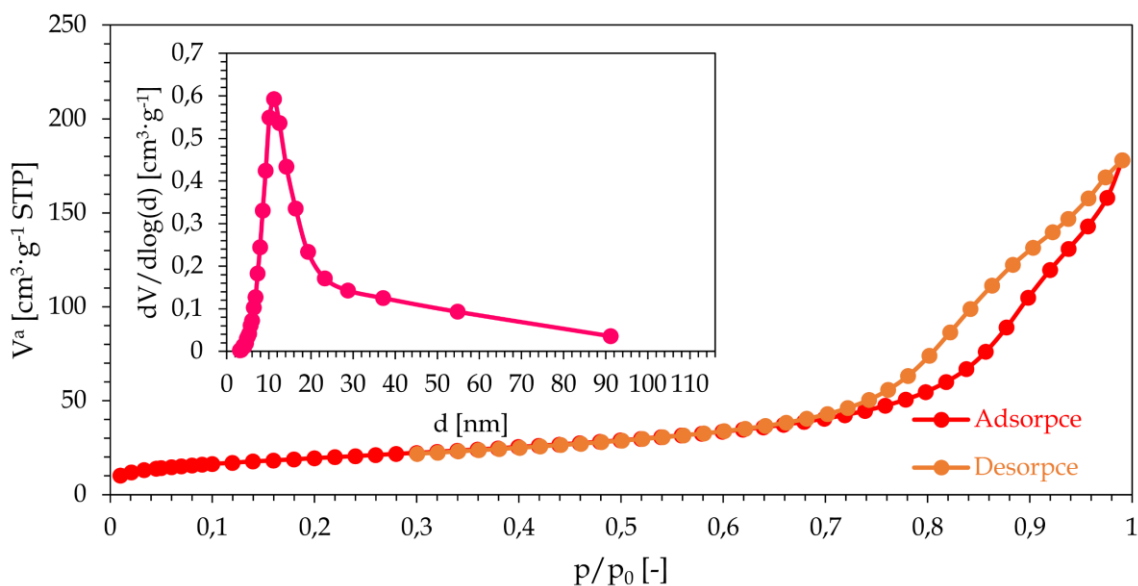
Z provedené N_2 -fyzisorpční analýzy byl stanoven specifický povrch, typ pórů a jejich objem a distribuce velikostí. Z izoterem mědí modifikovaných Li-Al MMOs s poměry $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3; 0,2):1$ (viz Obrázek 72, Obrázek 73 a Obrázek 74) je patrné, že všechny izotermy odpovídají typu IV(a), při kterém dochází ke kapilární kondenzaci, která je doprovázena hysterezí. Tvar izotermy napovídá, že mědí modifikované Li-Al MMOs obsahují mezopóry, což potvrzuje i distribuce velikosti pórů. U vzorků s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3):1$ odpovídá hystereze typu H3, což indikuje přítomnost deskovitých pórů, zatímco pro vzorek s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 1:5$ odpovídá hystereze spíše typu H4, což indikuje přítomnost šěrbinovitých pórů [108]. Tyto poznatky korespondují s morfologickou analýzou pomocí SEM (viz kap. 3.3.6 Morfologie a chemické složení povrchu) a rovněž s daty publikovanými v literatuře [70]. V níže uvedené tabulce (Tabulka 31) jsou uvedeny charakteristiky povrchu a pórů mědí modifikovaných Li-Al MMOs.

Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=5:1, 10 % Cu a melaminem



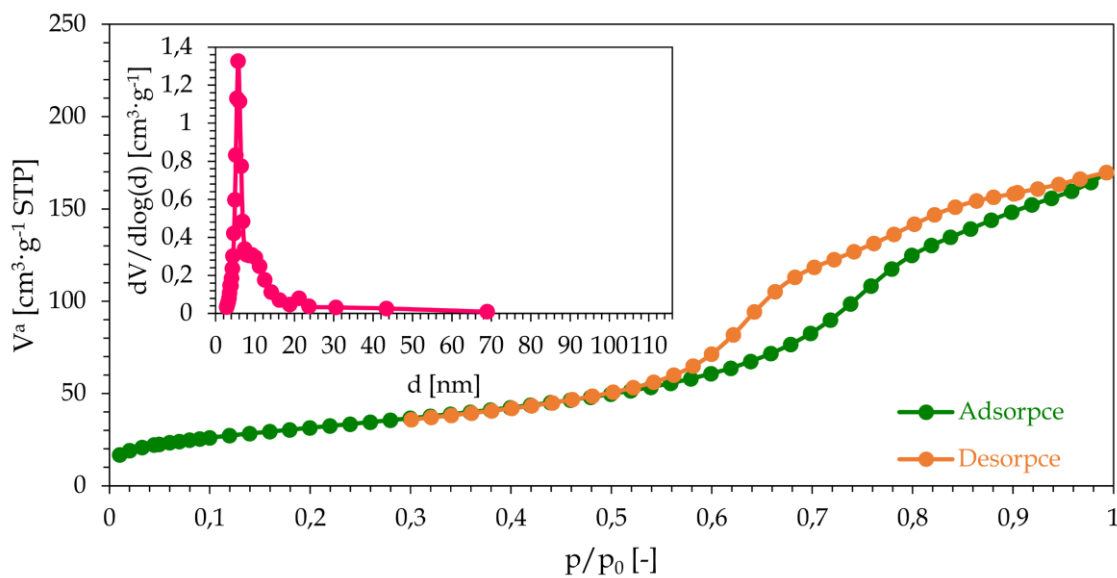
Obrázek 72 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=5:1, 10 % Cu a melaminem

Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1, 10 % Cu a melaminem



Obrázek 73 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1, 10 % Cu a melaminem

Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:5, 10 % Cu a melaminem



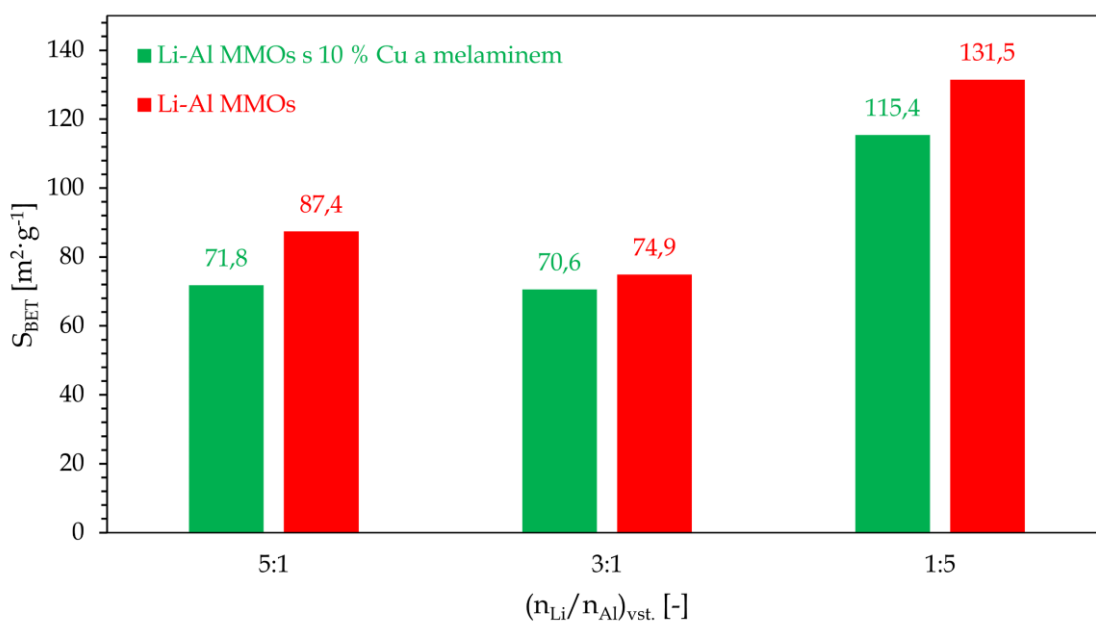
Obrázek 74 Izoterma pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:5, 10 % Cu a melaminem

Tabulka 31 Charakteristiky povrchu a pórů Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem

$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$ (-)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{pory}^{p_r=0,99}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d_{pory}^{BJH} (nm)	d_{pory}^V (nm)
5:1	71,8 ± 0,1	0,34	14,1	9,5
3:1	70,6 ± 0,1	0,28	11,2	7,8
1:5	115,4 ± 0,2	0,26	5,7	4,6

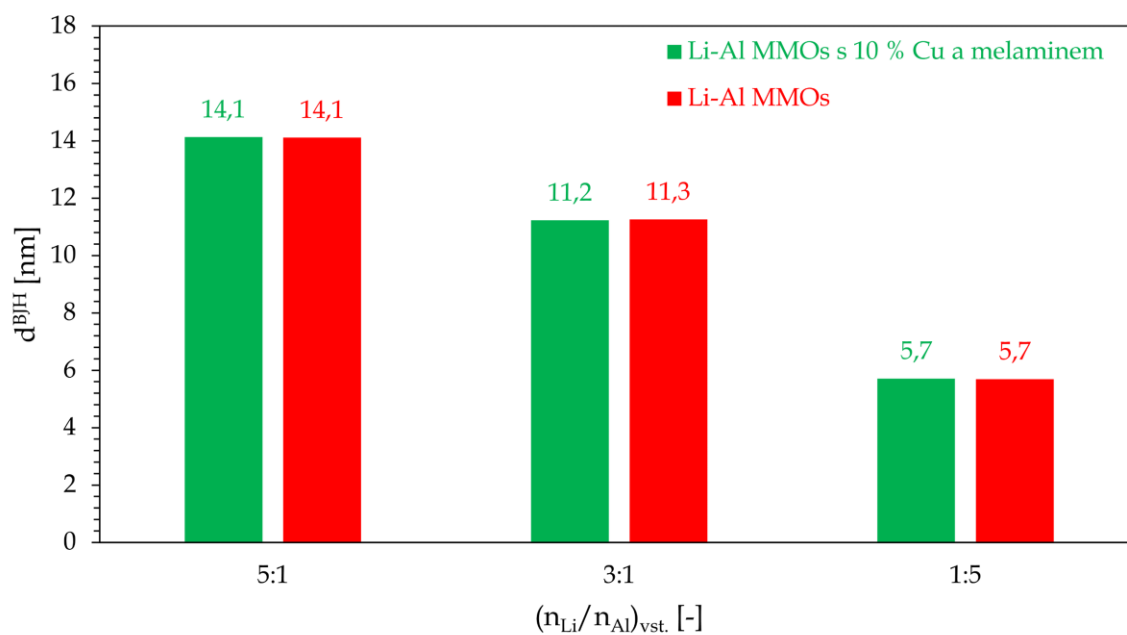
Z tabulek (Tabulka 25 a Tabulka 31) a níže uvedených obrázků (Obrázek 75, Obrázek 76 a Obrázek 77) je patrné, že modifikace Li-Al MMOs mědí způsobuje blokaci povrchových pórů nebo jejich stěn, což vede ke snížení specifického povrchu. Dále je vidět, že modifikace mědí nemá vliv na velikost a ani distribuci velikosti pórů (porovnávány nejvíce zastoupené velikosti pórů z BJH), z čehož lze usuzovat, že během impregnace a pyrolýzy nedochází ke kolapsu struktury nebo procesu slinování.

Porovnání specifického povrchu



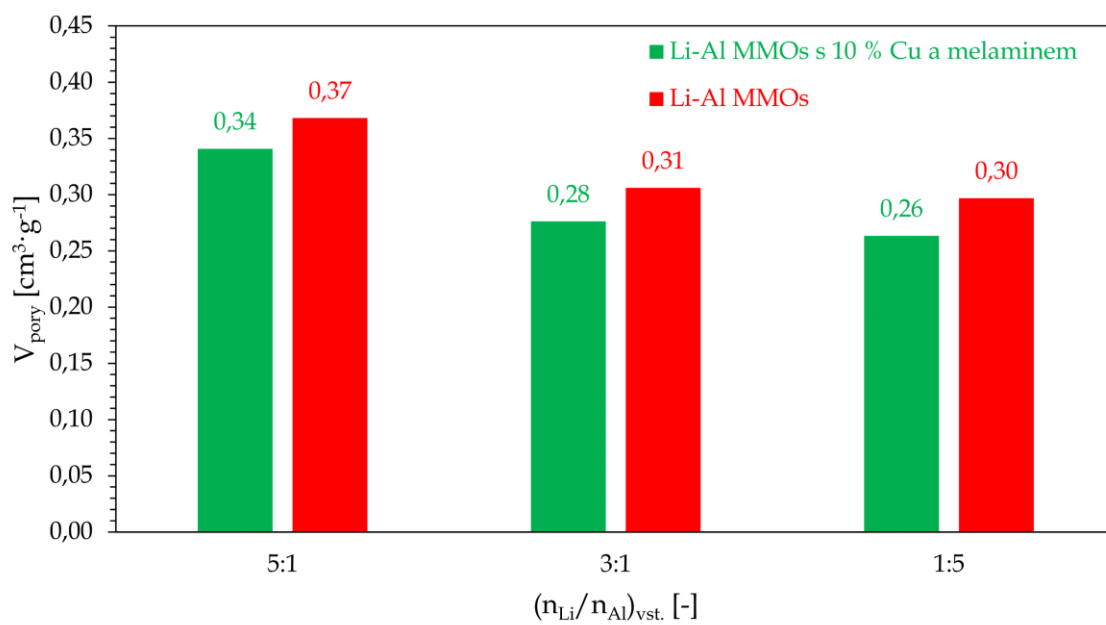
Obrázek 75 Porovnání specifického povrchu

Porovnání velikosti pórů



Obrázek 76 Porovnání velikosti pórů

Porovnání objemu pórů

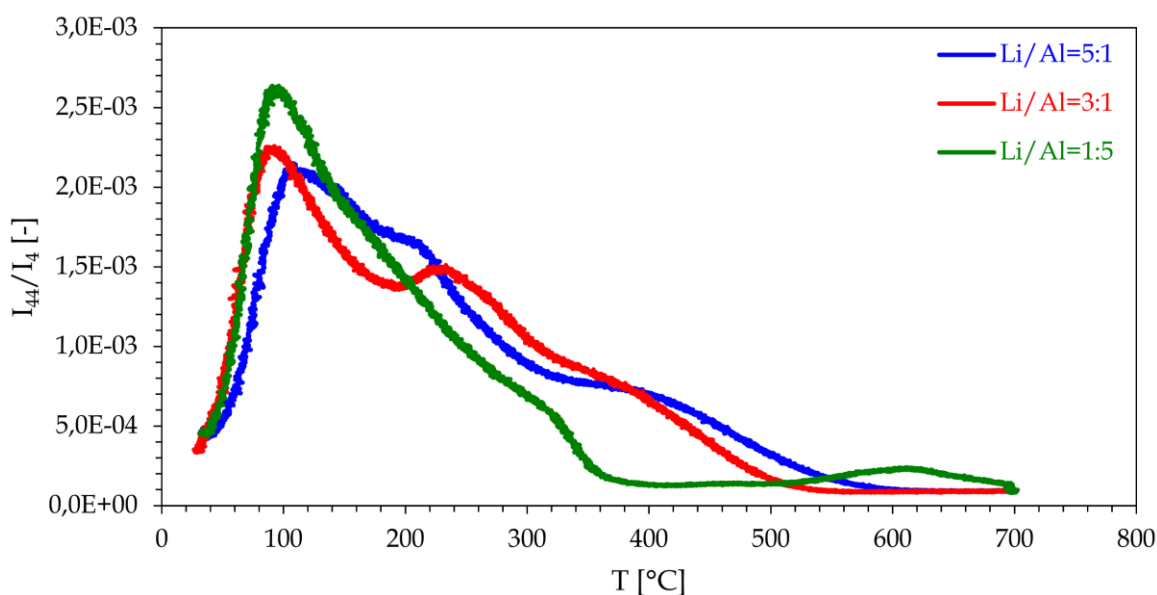


Obrázek 77 Porovnání objemu pórů

3.3.4 Acidobazické vlastnosti povrchu

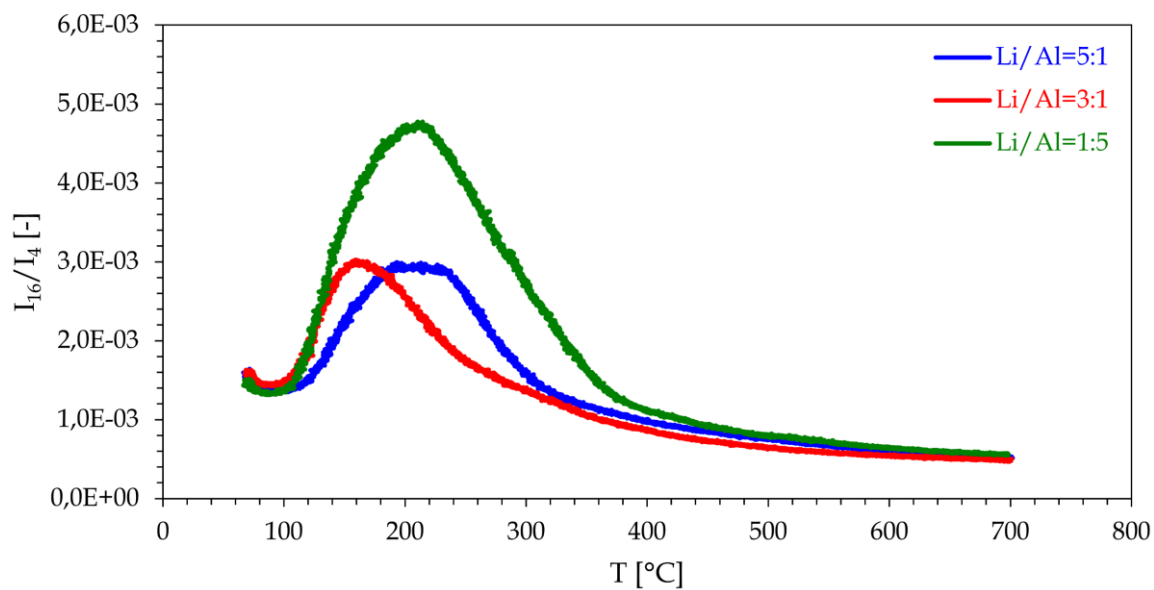
Z naměřených TPD- CO_2 a TPD- NH_3 křivek byly stanoveny acidobazické vlastnosti povrchu mědi modifikovaných Li-Al MMOs. Na níže uvedených obrázcích (Obrázek 78, Obrázek 79, Obrázek 80 a Obrázek 81) jsou znázorněny jednotlivé křivky pro mědi modifikované Li-Al MMOs s poměry $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3; 0,2):1$. Po modifikaci Li-Al MMOs mědi došlo k poklesu celkové koncentrace jak bazických, tak kyselých center. Tento jev lze přisoudit několika faktorům a sice, že přítomnost mědi ve formě oxidu měďnatého nebo Cu^0/Cu^+ částic vede k blokaci povrchových aktivních center, čímž se snižuje dostupnost jak bazických (např. O^{2-}), tak i kyselých (např. Al^{3+}) center pro adsorpci sondovacích molekul. Rovněž dochází k zabudování mědi do Li-Al MMOs, což se projeví snížením bazických center (např. tvorbou $Cu - O^{2-}$ nebo $Cu - O - M$, kde $M = Li, Al$). Vlivem modifikace rovněž došlo ke změně textury povrchu (viz Obrázek 75), a tím i ke snížení specifického povrchu dostupného pro adsorpci. Z obrázku (Obrázek 78) je patrné, že pro vzorek s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 1:5$ došlo ke vzniku nového bazického centra, které se nachází při teplotě $610\text{ }^\circ\text{C}$ a jedná se o silné bazické centrum [138, 154].

TPD- CO_2 záznamy pro Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem



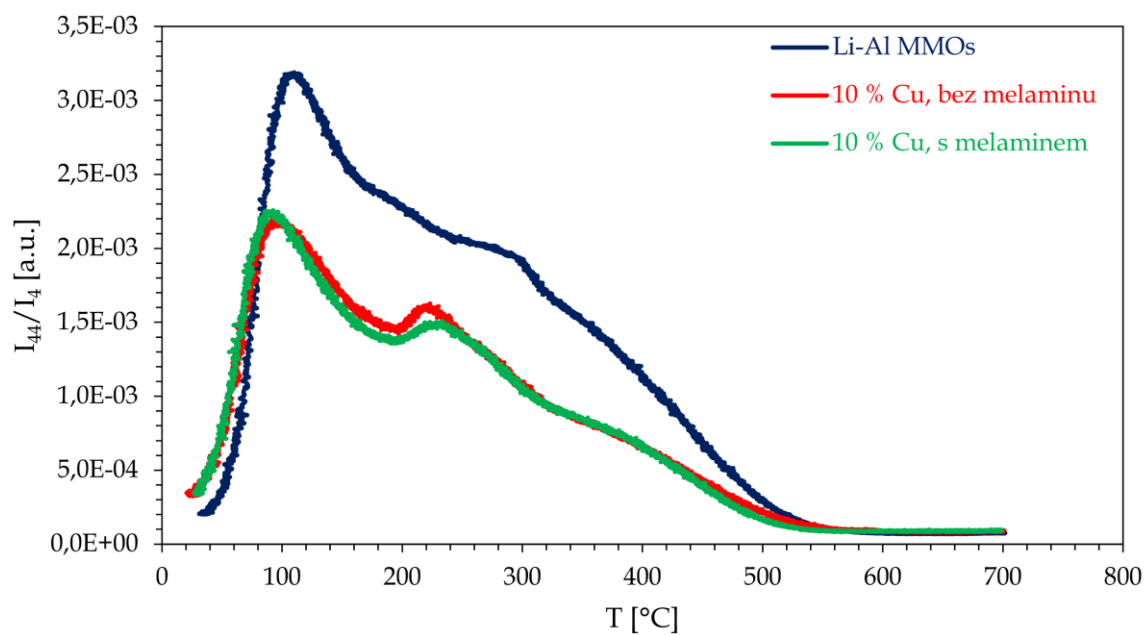
Obrázek 78 TPD- CO_2 záznamy pro Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem

TPD-NH₃ záznamy pro Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem



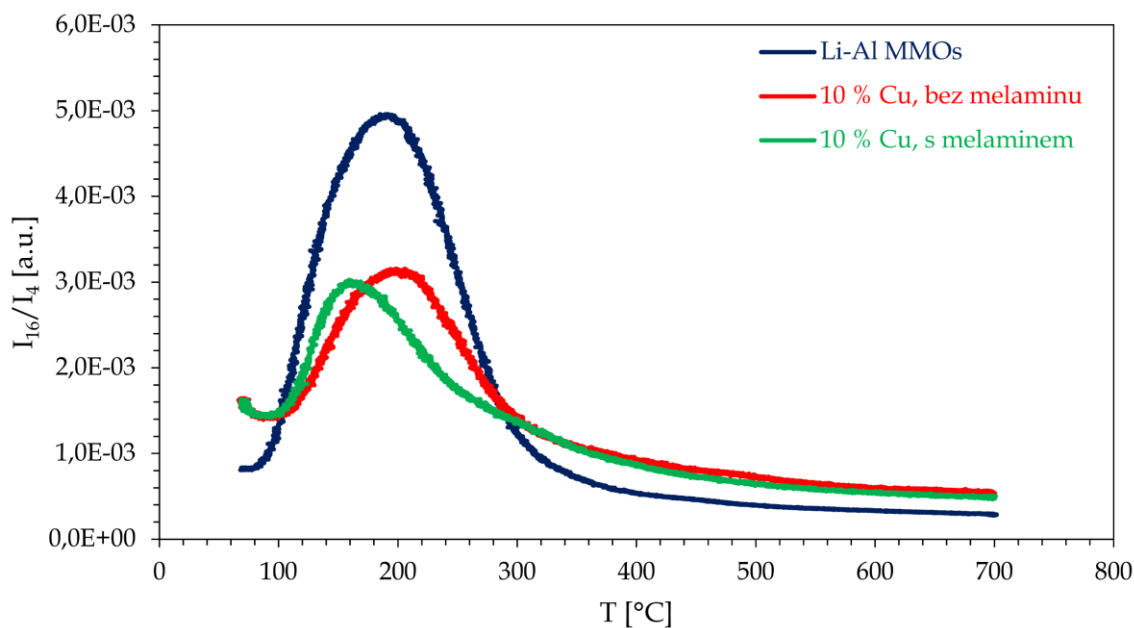
Obrázek 79 TPD-NH₃ záznamy pro Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem

TPD-CO₂ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1



Obrázek 80 TPD-CO₂ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1

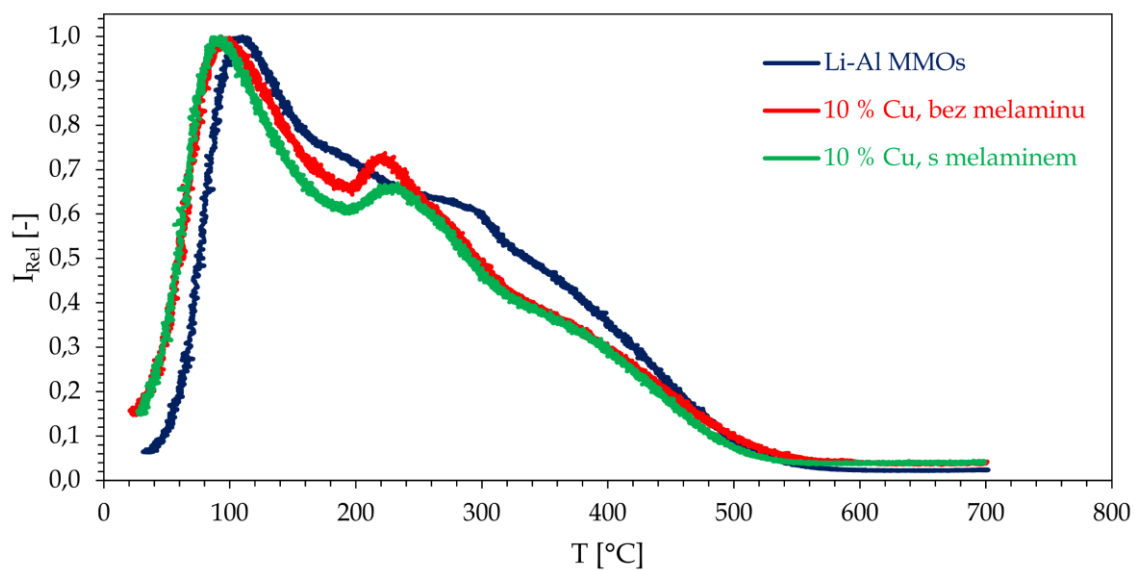
TPD-NH₃ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1



Obrázek 81 TPD-NH₃ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1

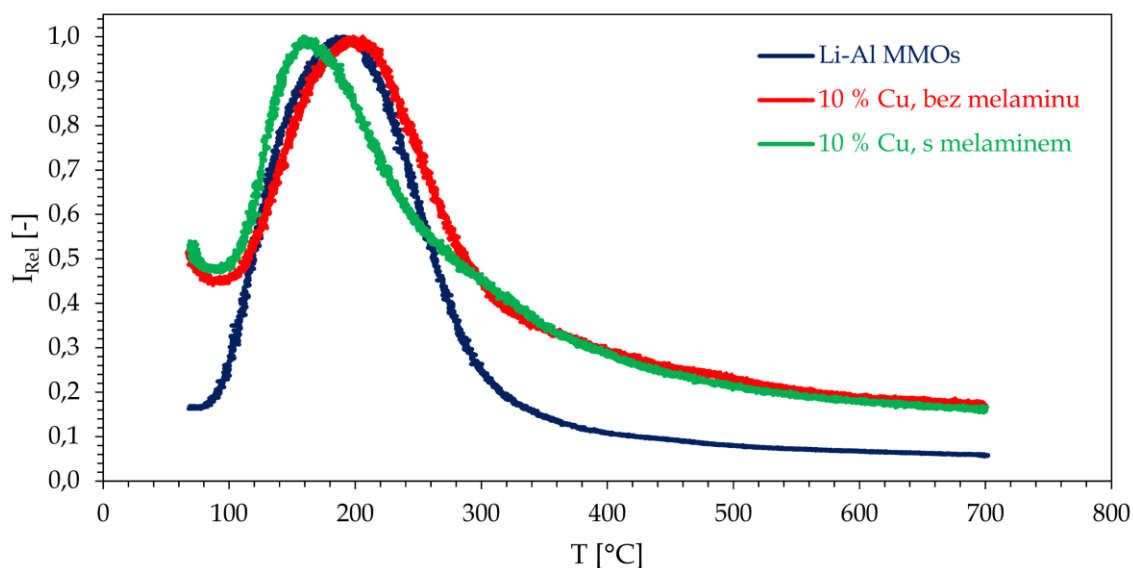
Pro lepší vizuální srovnání byly TPD záznamy normovány a porovnány (viz Obrázek 82 a Obrázek 83).

Normované TPD-CO₂ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1



Obrázek 82 Normované TPD-CO₂ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1

Normované TPD-NH₃ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1



Obrázek 83 Normované TPD-NH₃ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1

Z výsledků charakterizace acidobazických vlastností povrchu mědi modifikovaných Li-Al MMOs (viz Tabulka 32) vyplývá, že mezi vzorky impregnovanými pouze mědí a těmi, které byly impregnovány kombinací mědi a melaminu, nedochází k výrazným rozdílům v celkové koncentraci kyselých a bazických center (viz také Obrázek 84, Obrázek 85 a Obrázek 86).

Pro kvantitativní vyjádření změny jednotlivých příspěvků bazických center byla provedena dekonvoluce křivek pomocí Gaussovy funkce (Příloha 12 a Příloha 13). Ze získaných údajů je vidět (Tabulka 33), že po impregnaci mědí dochází k poklesu koncentrace všech typů bazických center, nejvíce středně silných bazických center. Avšak pokud se použije při impregnaci melamin, dochází k poklesu koncentrace pouze středně silných a silných bazických center. Tento děj lze vysvětlit několika faktory, melamin může interagovat s kyselými centry Li-Al MMOs a tím může dojít k zablokování přístupnosti mědi k některým bazickým centřům. Dalším vysvětlením by mohla být tvorba komplexů mědi s melaminem v roztoku (tvorba koordinačně-kovalentních vazeb s měďnatými kationty), při které se může snížit koncentrace volných kationtů mědi v roztoku a tím ovlivnit jejich interakci s povrchem Li-Al MMOs.

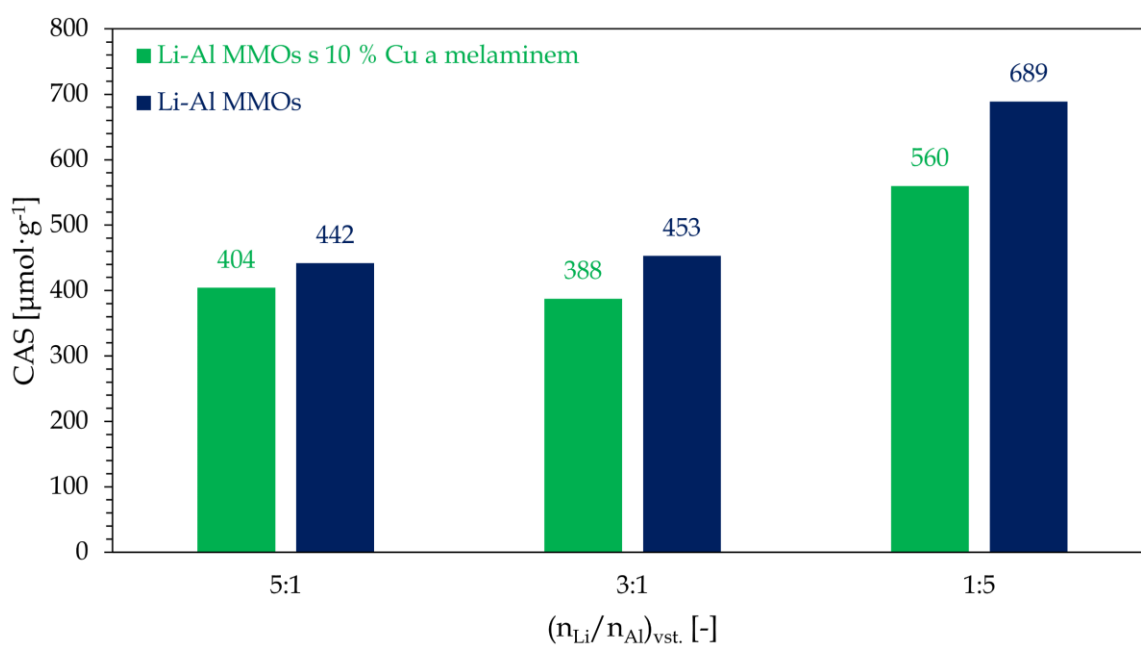
Tabulka 32 Acidobazické vlastnosti povrchu mědi modifikovaných Li-Al MMOs

$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$ (-)	CBS ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	CAS ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\frac{CAS}{CBS}$ (-)
10 % Cu s melaminem			
5:1	152	404	3,07
3:1	157	388	2,47
1:5	132	560	4,25
10 % Cu			
3:1	154	395	2,56

Tabulka 33 Jednotlivé příspěvky k CBS získané dekonvolucí a porovnání rozdílů

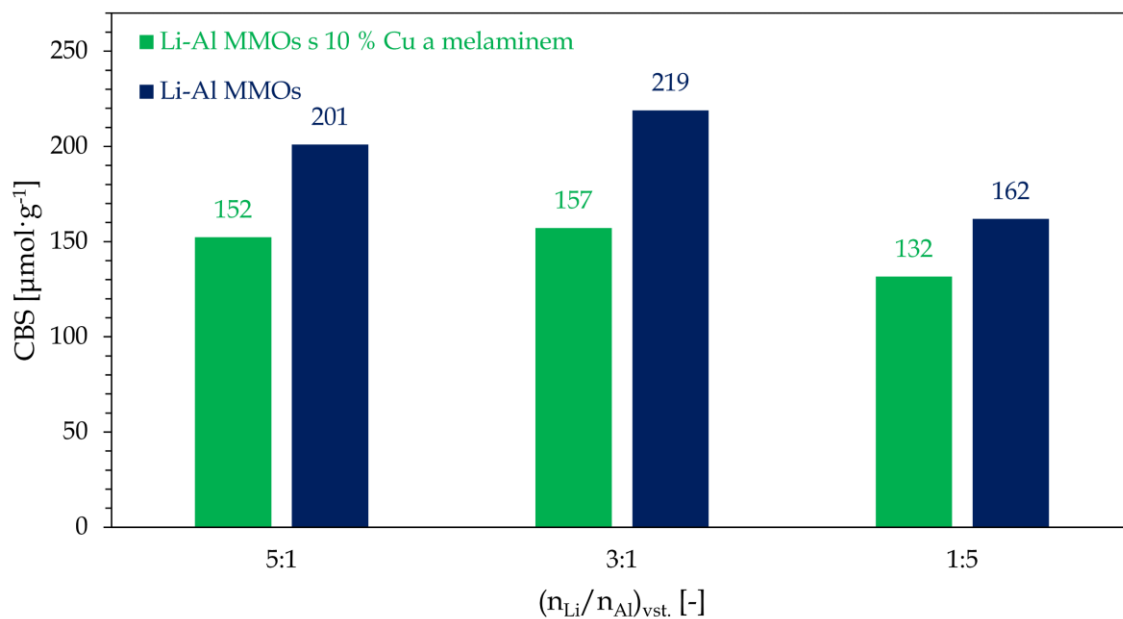
$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$ (-)	CBS ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}, \%$)				
	T	W	M	S	
Li-Al MMOs					
3:1	219	23 (10,7)	30 (13,5)	50 (22,6)	128 (58,2)
10 % Cu s melaminem					
3:1	157	12 (7,6)	40 (25,5)	14 (9,2)	91 (57,8)
10 % Cu					
3:1	154	14 (8,9)	24 (15,6)	14 (9,2)	102 (66,3)

Porovnání CAS



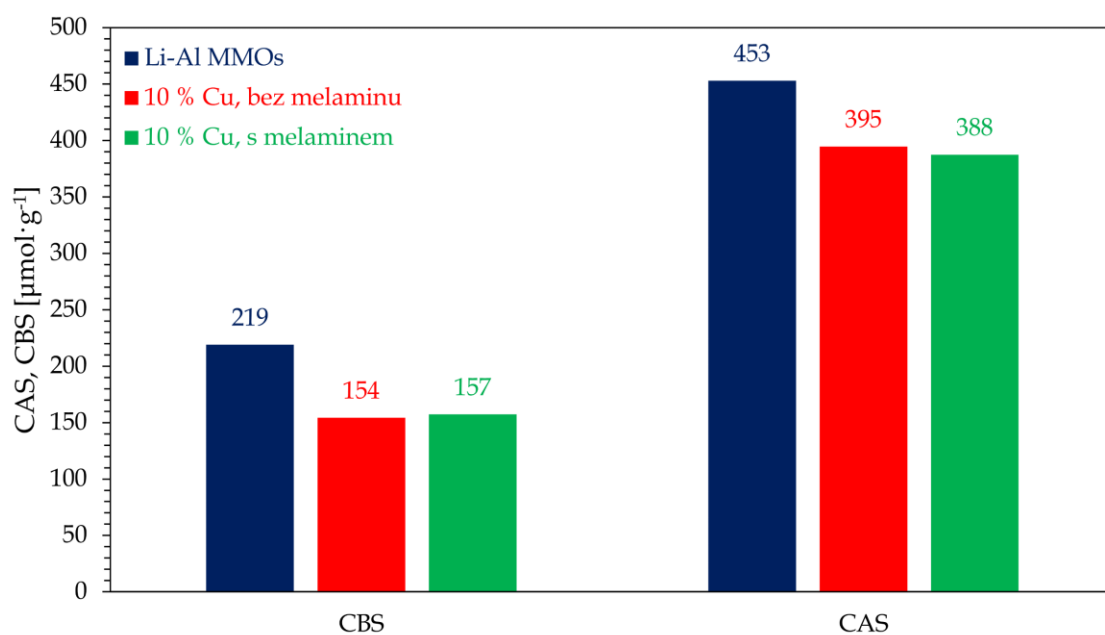
Obrázek 84 Porovnání CAS

Porovnání CBS



Obrázek 85 Porovnání CBS

Porovnání CAS a CBS pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1



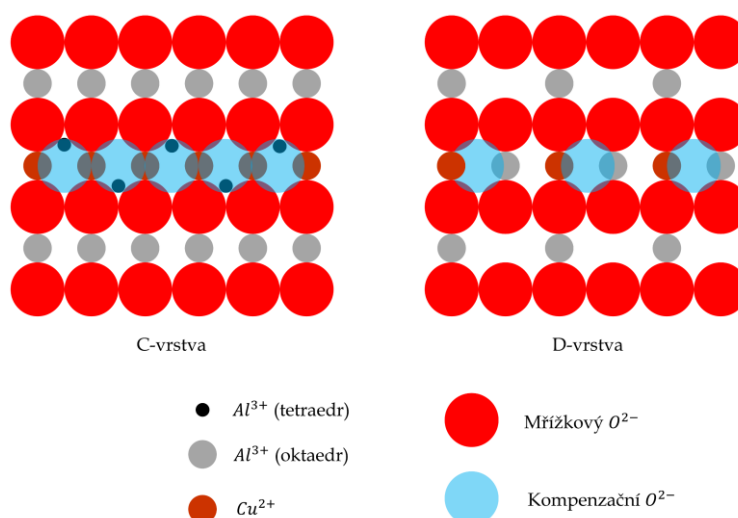
Obrázek 86 Porovnání CAS a CBS pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1

3.3.5 Redoxní vlastnosti

Na základě TPR- H_2 křivek získaných před a po oxidaci oxidem dusným byly analyzovány redukční vlastnosti, disperze, průměrná velikost a celkový povrch povrchově dostupných atomů mědi v Li-Al MMOs modifikovaných mědí (viz Obrázek 88, Obrázek 89, Obrázek 90 a Obrázek 91). Samotný Li-Al MMOs se neprojevuje v TPR- H_2 . Na základě TPR- H_2 analýzy vzorků Li-Al MMOs, které byly impregnovány pouze mědí nebo kombinací mědí a melaminu byly identifikovány tři výrazné redukční píky v teplotních intervalech přibližně 140 až 160 °C, 220 až 240 °C a 310 až 320 °C. Přítomnost více píků může souviset se dvěma faktory a sice s existencí různých forem částic mědi s odlišnou velikostí (tvorba agregátů) a schopností se redukovat nebo o rozdílné interakci částic mědi s matricí Li-Al MMOs vlivem rozdílného chemického okolí. Obecně lze říci, že čím budou částice mědi větší, tím těžší bude jejich redukce, zatímco faktor interakce částic mědi s nosičem může vést ke stabilizaci i destabilizaci částic mědi. Pík při 140 až 160 °C s nízkou teplotou redukce obvykle indikuje přítomnost vysoce dispergovaných a snadno redukovatelných forem oxidu měďnatého nebo jeho malých klastrů. Může také odpovídat redukci amorfního nebo nanokrystalického oxidu měďnatého. Pík při 220 až 240 °C se střední teplotou redukce pravděpodobně odpovídá redukci větších částic oxidu měďnatého nebo více krystalických forem oxidu měďnatého. Event. podle [155] by mohl odpovídat redukci $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$. Pík při 310-320 °C s vyšší teplotou redukce naznačuje přítomnost forem mědi, které mohou být silněji vázány na nosič Li-Al MMOs. Může jít o měďnaté ionty difundované do struktury MMOs nebo o různě velké agregáty oxidu měďnatého, které rozdílně interagují s matricí anebo se hůře redukují. [154, 156–159].

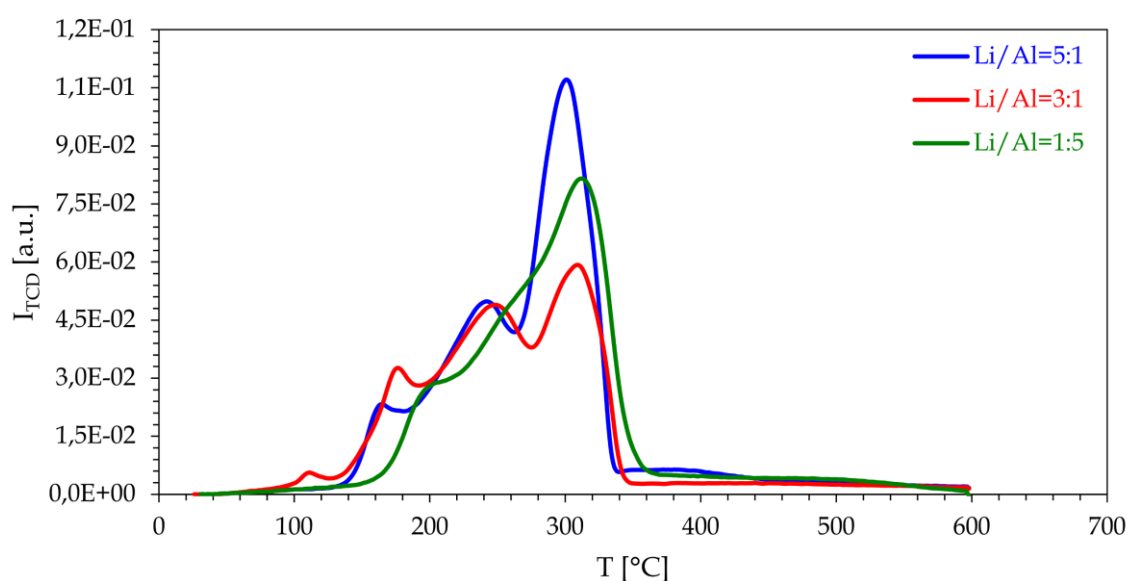
Výsledky TPR- H_2 (viz Obrázek 88, Obrázek 89 a Obrázek 90) ukazují, že vzorky s nižším obsahem mědi vykazují vyšší teplotu redukce než vzorky s vyšší koncentrací, což může být způsobeno rozdílnou interakcí mědi s povrchem nosiče. Při nízkých koncentracích mědi dochází k její preferenční inkorporaci do oktaedrických vakancí na povrchu $\gamma - Al_2O_3$, zejména v tzv. C-vrstvách, kde vznikají stabilní hexakoordinované komplexní struktury měďnatých kationtů obklopené šesti kyslíkovými aniony. Tyto pevně vázané formy měďnatých kationtů jsou hůře redukovatelné, což se projevuje vyššími teplotami redukce. Při vyšším obsahu mědi

začne docházet i k obsazování méně stabilních oktaedrických míst v D-vrstvách, kde je měďnatý kationt koordinován pouze pěti kyslíkovými aniony. Tyto defektní struktury se redukuje snáze, což vede k posunu redukčního píku k nižším teplotám. Lze předpokládat, že tento děj se může uplatňovat i v případě Li-Al MMOs [160, 161]. Na níže uvedeném obrázku (Obrázek 87) je znázorněna inkorporace mědi do $\gamma - Al_2O_3$.



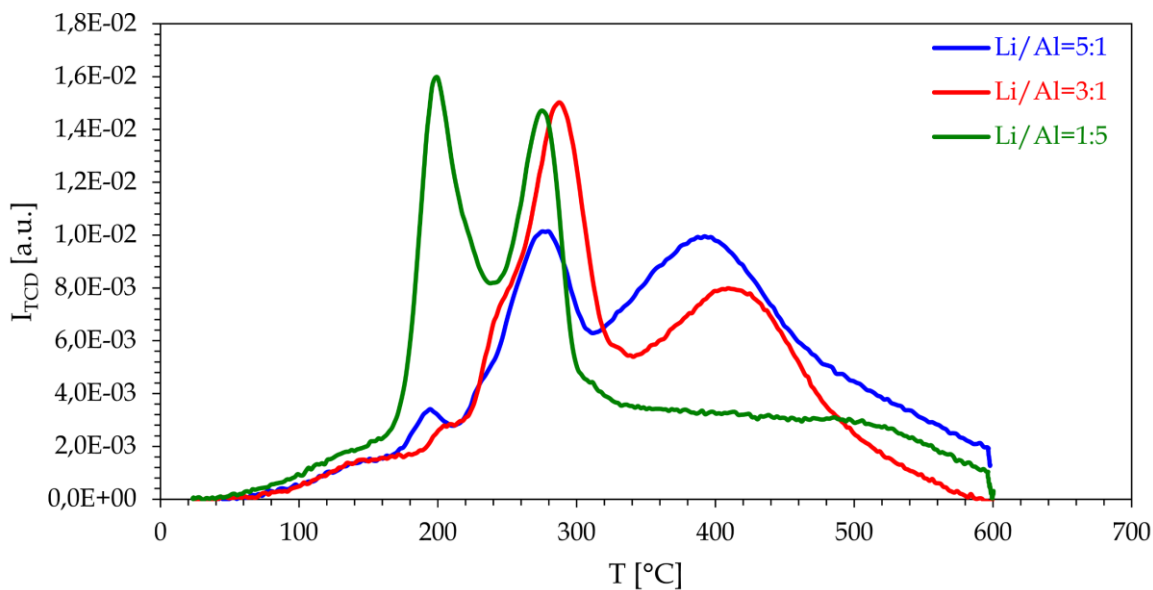
Obrázek 87 Inkorporace částic mědi do $\gamma - Al_2O_3$ (110) (podle [161])

TPR- H_2 záznamy Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem



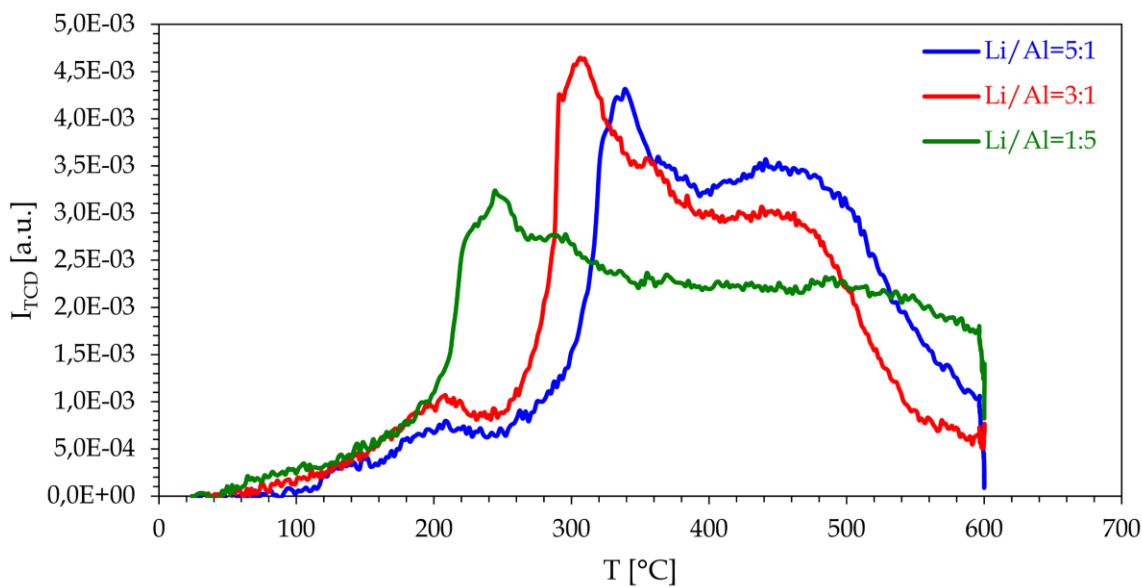
Obrázek 88 TPR- H_2 záznamy Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem

TPR-H₂ záznamy Li-Al MMOs s 2 % Cu a melaminem



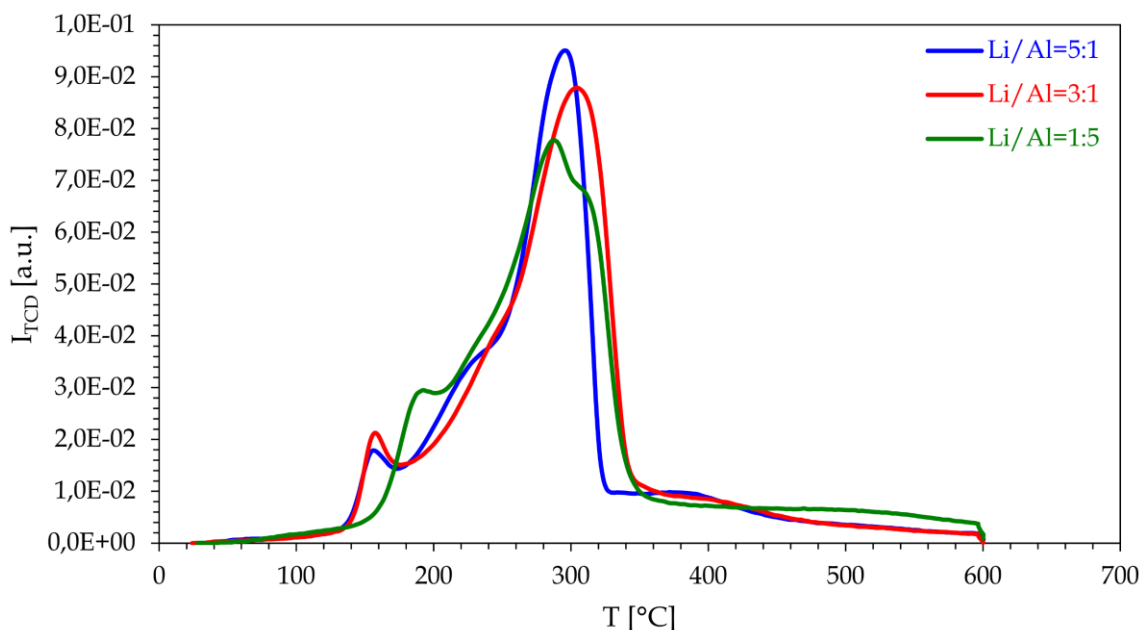
Obrázek 89 TPR-H₂ záznamy Li-Al MMOs s 2 % Cu a melaminem

TPR-H₂ záznamy Li-Al MMOs s 0,6 % Cu a melaminem



Obrázek 90 TPR-H₂ záznamy Li-Al MMOs s 0,6 % Cu a melaminem

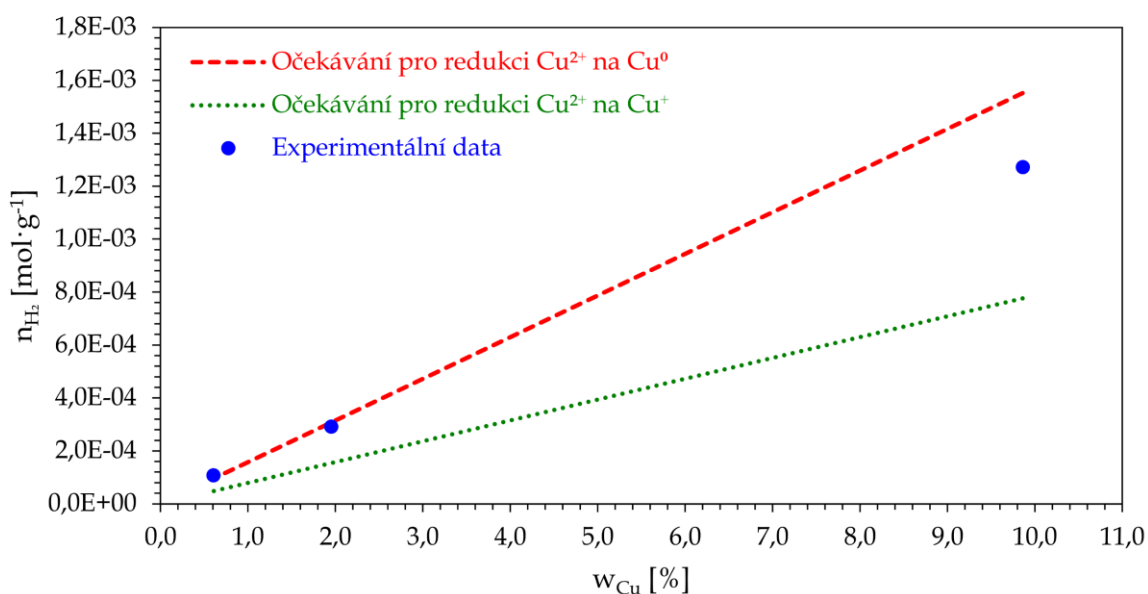
TPR-H₂ záznamy Li-Al MMOs s 10 % Cu



Obrázek 91 TPR-H₂ záznamy Li-Al MMOs s 10 % Cu

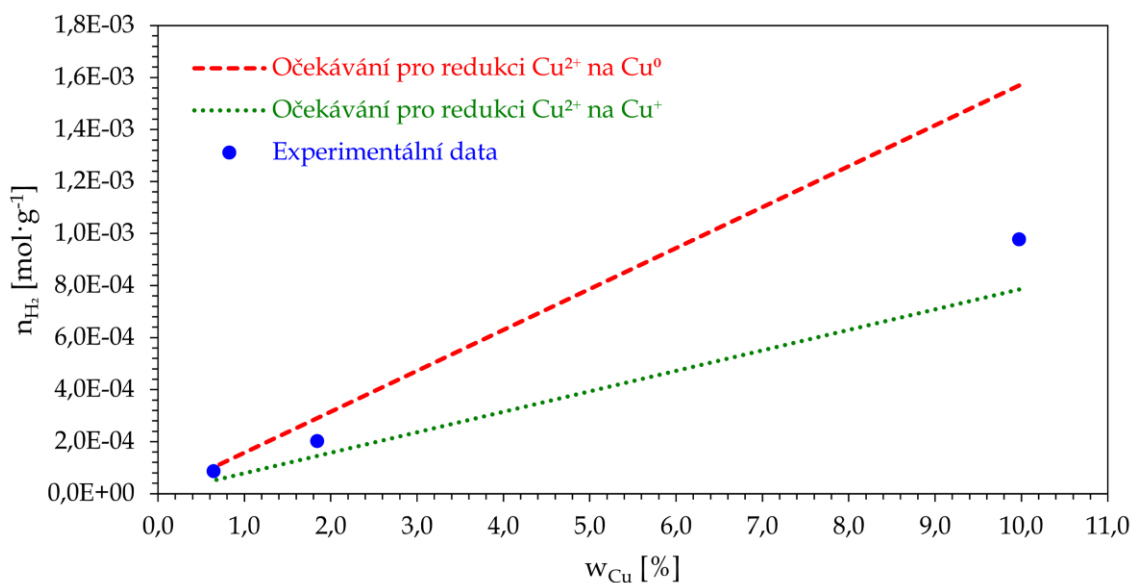
Pro posouzení míry redukce byla vypočítána teoretická spotřeba vodíku, která odpovídá redukcí $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ a $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ (viz Obrázek 92, Obrázek 93 a Obrázek 94).

Graf závislosti $n_{H_2}=f(w_{Cu})$ pro Li-Al MMOs s Li/Al=5:1 a melaminem



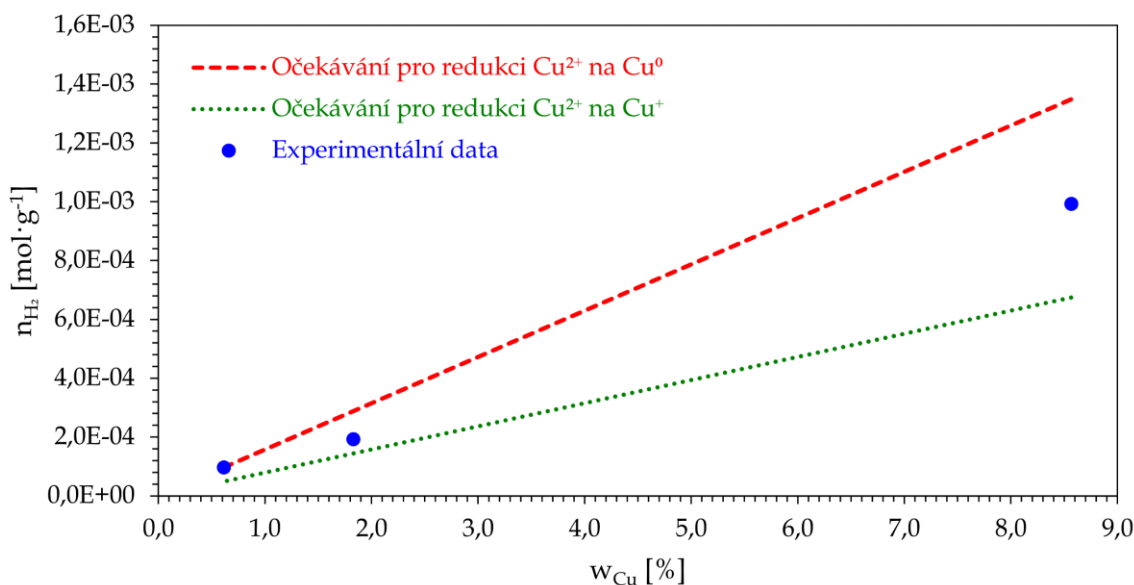
Obrázek 92 Graf závislosti $n_{H_2}=f(w_{Cu})$ pro Li-Al MMOs s Li/Al=5:1 s melaminem

Graf závislosti $n_{H_2}=f(w_{Cu})$ pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1 s melaminem



Obrázek 93 Graf závislosti $n_{H_2}=f(w_{Cu})$ pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1 s melaminem

Graf závislosti $n_{H_2}=f(w_{Cu})$ pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:5 s melaminem



Obrázek 94 Graf závislosti $n_{H_2}=f(w_{Cu})$ pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:5 s melaminem

Pokles spotřeby vodíku při vyšším obsahu mědi, naznačuje pokles disperze částic mědi, který může být způsoben silnou aglomerací částic nebo stabilizací vznikajících Cu^+ na povrchu Li-Al MMOs (např. $Al - O - Cu^+ - O - Al$) [155].

Tabulka 34 Redoxní vlastnosti mědi modifikovaných Li-Al MMOs

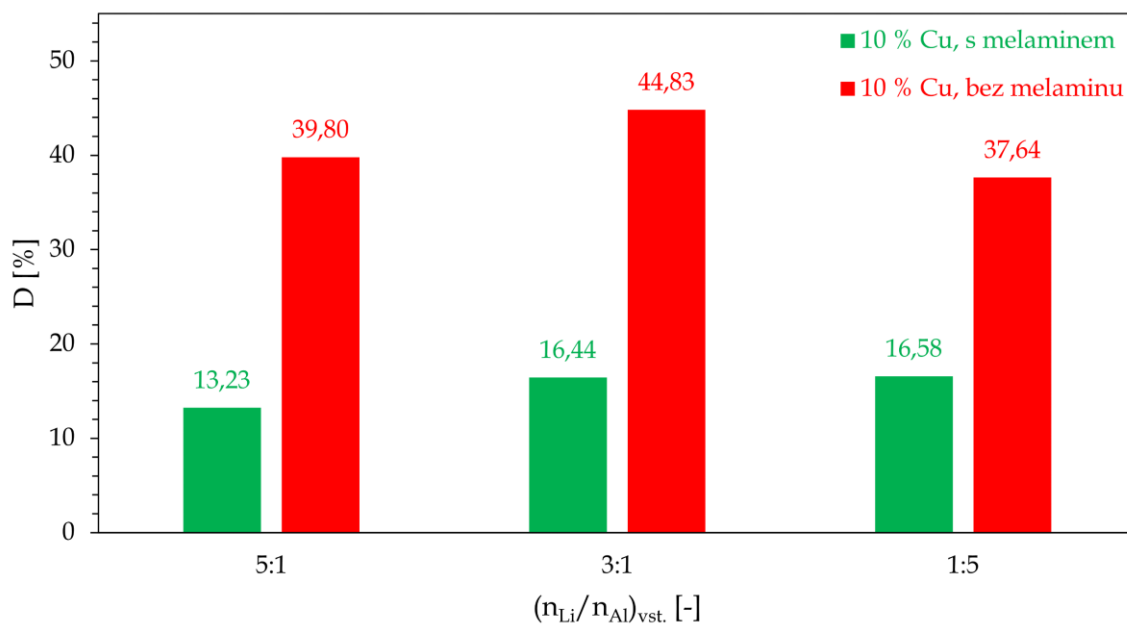
$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$	(-)	w_{Cu} (%)	V_{H_2} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{H_2(N_2O)}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	z (-)
S melaminem					
5:1		9,86	28,886	2,330	1,64
3:1		9,97	22,226	2,929	1,25
1:5		8,57	22,541	2,538	1,47
5:1		1,95	6,638	2,417	1,91
3:1		1,84	4,607	1,604	1,40
1:5		1,83	4,376	1,125	1,34
5:1		0,60	2,465	0,408	2,28
3:1		0,64	1,985	0,294	1,74
1:5		0,61	2,203	0,492	2,01
Bez melaminu					
5:1		9,08	26,291	6,456	1,62
3:1		8,20	25,012	6,568	1,71
1:5		8,44	26,505	5,674	1,76

Tabulka 35 Povrchové charakteristiky mědi na modifikovaných Li-Al MMOs

$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$	(-)	w_{Cu} (%)	D (%)	d_p (nm)	S_{Cu} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{Cu} ($m^2 \cdot g_{Cu}^{-1}$)
S melaminem						
5:1		9,86	13,23	7,8	8,5	85,9
3:1		9,97	16,44	6,3	10,6	106,7
1:5		8,57	16,58	6,2	9,2	107,6
5:1		1,95	69,38	1,5	8,8	450,4
3:1		1,84	48,76	2,1	5,8	316,5
1:5		1,83	34,41	3,0	4,1	223,3
5:1		0,60	37,74	2,7	1,5	245,0
3:1		0,64	25,71	4,0	1,1	166,9
1:5		0,61	44,91	2,3	1,8	291,5
Bez melaminu						
5:1		9,08	39,8	2,6	23,5	258,3
3:1		8,20	44,83	2,3	23,9	291
1:5		8,44	37,64	2,7	20,6	244,3

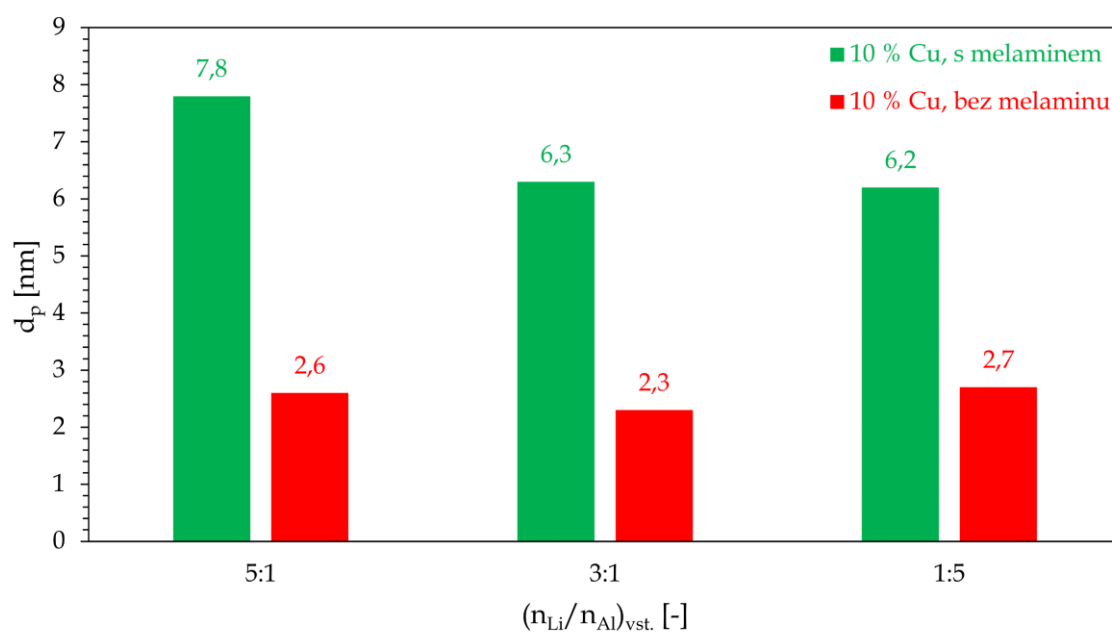
Z výsledků TPR- H_2 analýzy (viz Obrázek 95, Obrázek 96, Obrázek 97, Obrázek 98 a Obrázek 99) a ze selektivní oxidace oxidem dusným (viz Příloha 14, Příloha 15, Příloha 16 a Příloha 17), vyplývá že vzorky Li-Al MMOs modifikované mědí, připravené impregnací bez přítomnosti melaminu, vykazují výrazně vyšší disperzi, menší průměrnou velikost částic mědi a vyšší specifický povrch mědi, než stejné vzorky připravené za přítomnosti melaminu. Tento rozdíl lze přičíst několika vzájemně souvisejícím jevům. Melamin, obsahující vysoký podíl dusíku a uhlíku, podléhá při pyrolýze tepelnému rozkladu, během kterého vznikají redukční a karbonizační produkty, jako je amoniak, kyanovodík nebo pyrolýzní uhlík. Tyto produkty mohou během tepelného zpracování působit jako redukční prostředí, které částečně redukuje měďnaté kationty na měď ještě před samotnou TPR analýzou (viz Obrázek 99). Takto vzniklá kovová měď pak může být částečně obalena uhlíkovými nebo dusíkatými zbytky, což omezuje její přístupnost pro oxidaci oxidem dusným a vede ke zdánlivému snížení množství povrchově dostupných atomů mědi. Zároveň může melamin indukovat vznik fází obsahujících měď se silnější interakcí s nosičem nebo fází $Cu - N$, jež nejsou pomocí TPR- H_2 redukovatelné. Výsledkem těchto procesů je nižší disperze mědi, větší průměrná velikost částic a nižší specifický povrch v porovnání se vzorky bez melaminu, kde je měď během pyrolýzy rovnoměrněji rozptýlena, bez interference s redukčními nebo karbonizačními produkty. Tyto výsledky naznačují, že přítomnost melaminu během přípravy může negativně ovlivnit dostupnost aktivních center mědi na povrchu katalyzátoru. U vzorku s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 3:1$, 10 hm. % mědi a melaminem (viz Obrázek 88) je navíc patrný ještě redukční pík v oblasti 100 až 110 °C, který by mohl být způsoben použitím melaminu při impregnaci, který může po pyrolýze zanechat na povrchu katalyzátoru zbytky uhlíkových nebo dusíkatých organických látek. Tyto zbytky mohou reagovat s vodíkem při relativně nízkých teplotách a způsobit malý pík v TPR- H_2 profilu. I když by pyrolýza měla většinu organických látek odstranit, některé zbytky mohou přetrvávat. Event. by se mohlo jednat o specifickou interakci částic mědi s nosičem Li-Al MMOs, protože tento pík se nachází pouze u vzorku s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 3:1$ [154, 162, 163].

Porovnání disperze



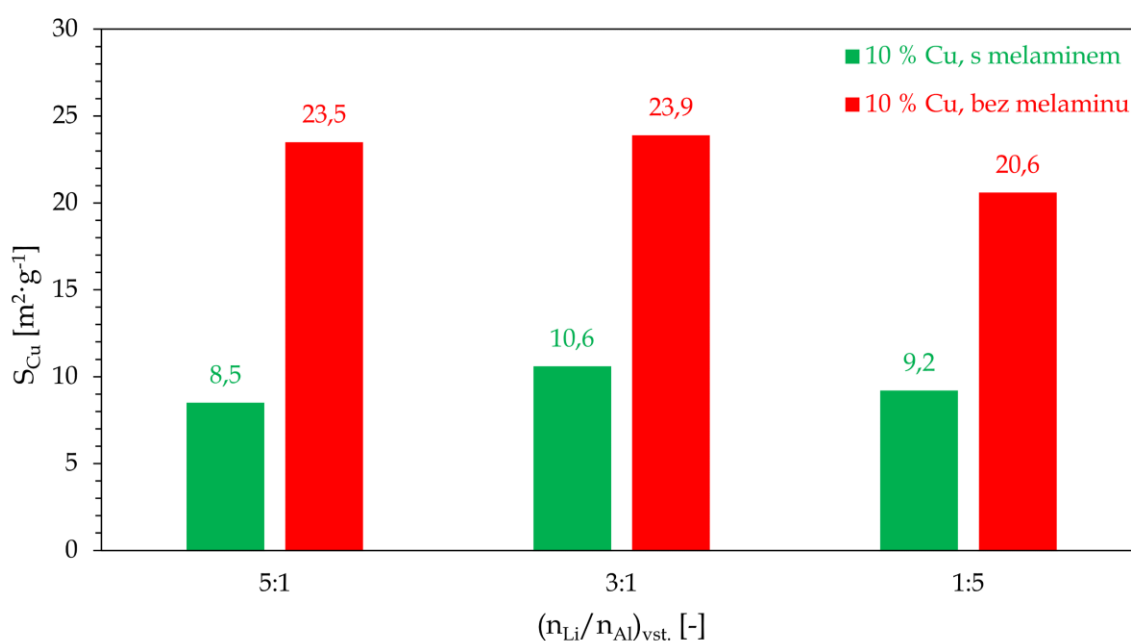
Obrázek 95 Porovnání disperze

Porovnání průměrné velikosti částic mědi



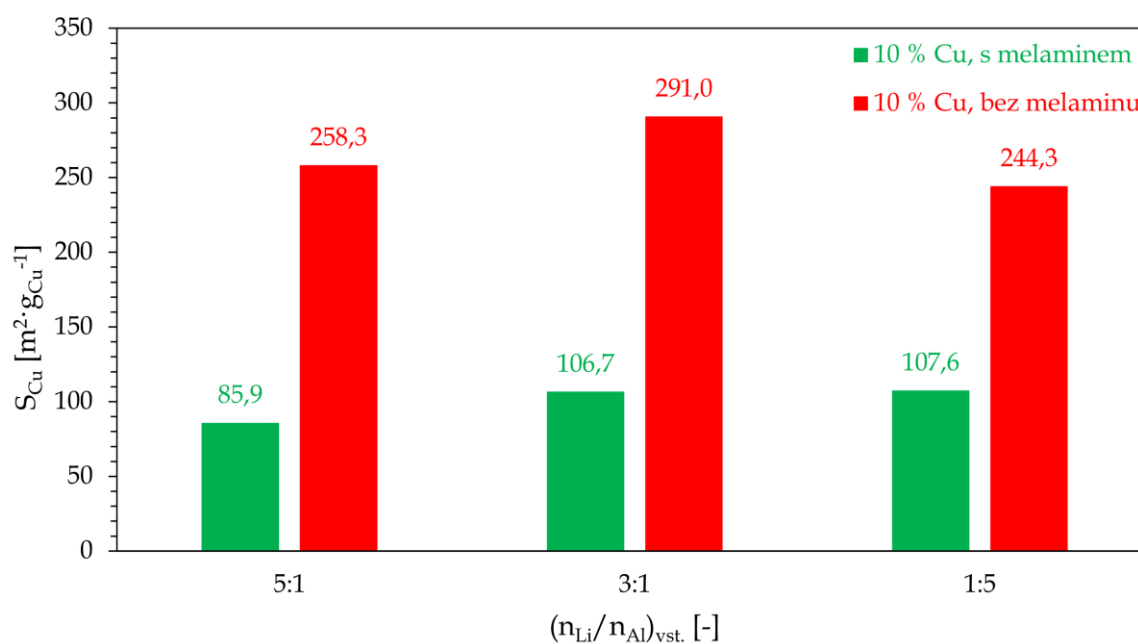
Obrázek 96 Porovnání průměrné velikosti částic mědi

Porovnání specifického povrchu mědi



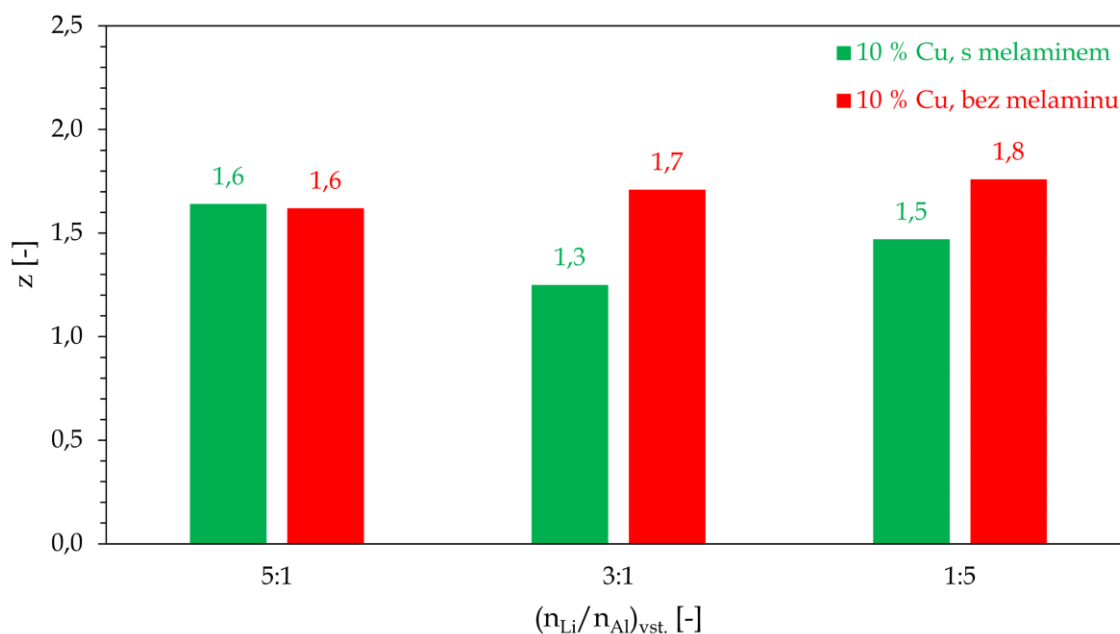
Obrázek 97 Porovnání specifického povrchu mědi

Porovnání specifického povrchu mědi



Obrázek 98 Porovnání specifického povrchu mědi II

Porovnání průměrného oxidačního stavu mědi



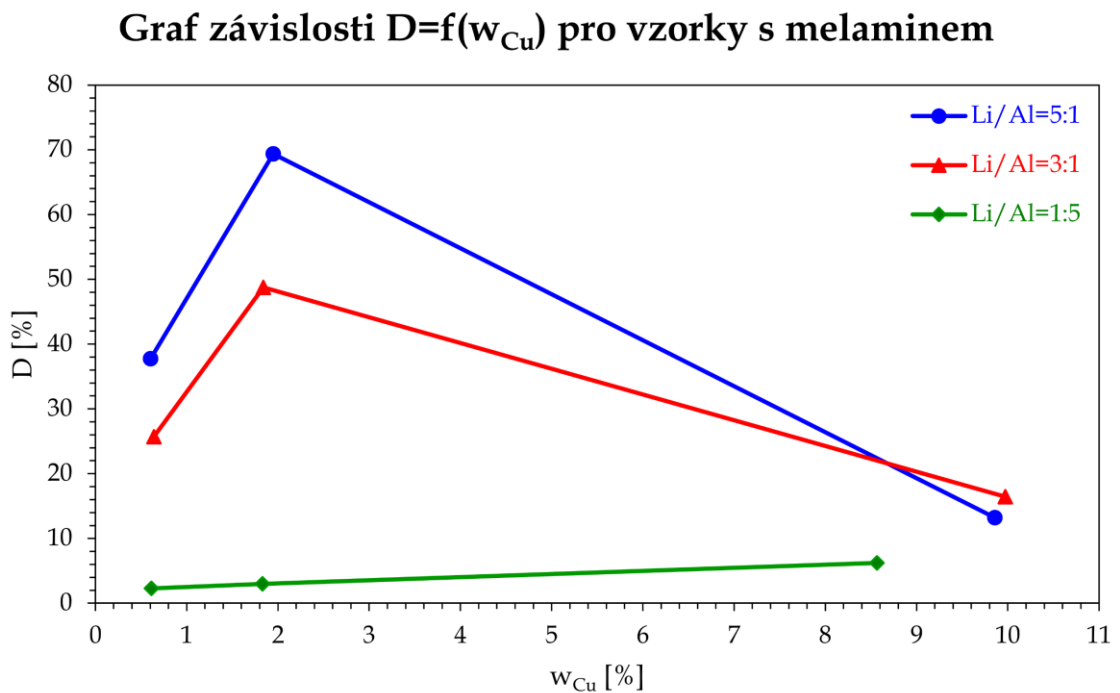
Obrázek 99 Porovnání průměrného oxidačního stavu mědi

Pro Li-Al MMOs s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3):1$ vykazuje disperze mědi maximum při 2 hm. % mědi, zatímco pro nižší (0,6 hm. %) a vyšší (10 hm. %) obsah mědi disperze klesá (viz Obrázek 100). Tento průběh může souviset s nasycením aktivních míst na povrchu MMOs – při nízké koncentraci jsou částice mědi dobře rozptýlené po dostupném povrchu, ale při vyšších koncentracích dochází ke shlukování částic mědi (snížení disperze), případně k blokování pórů. U vzorku s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 1:5$ disperze lineárně roste s hmotnostním obsahem mědi (viz Obrázek 100), což naznačuje odlišné povrchové vlastnosti tohoto materiálu – s rostoucím množstvím mědi se pravděpodobně zvyšuje množství aktivních míst nebo dochází k lepšímu rozptýlení částic mědi díky vyššímu obsahu hliníku, který zajišťuje více vhodných koordinačních míst pro měď.

Pro Li-Al MMOs s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = (5; 3):1$ je patrný opačný trend než u disperze – velikost částic je nejmenší při obsahu 2 hm. % mědi, což odpovídá nejvyšší disperzi, a roste při nižších i vyšších koncentracích (viz Obrázek 101). To podporuje myšlenku, že při koncentraci mědi 2 hm. % jsou částice nejvíce rozptýlené a mají nejmenší velikost, zatímco při vyšších koncentracích dochází k aglomeraci. U vzorku s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 1:5$ velikost částic opět lineárně roste s rostoucím obsahem

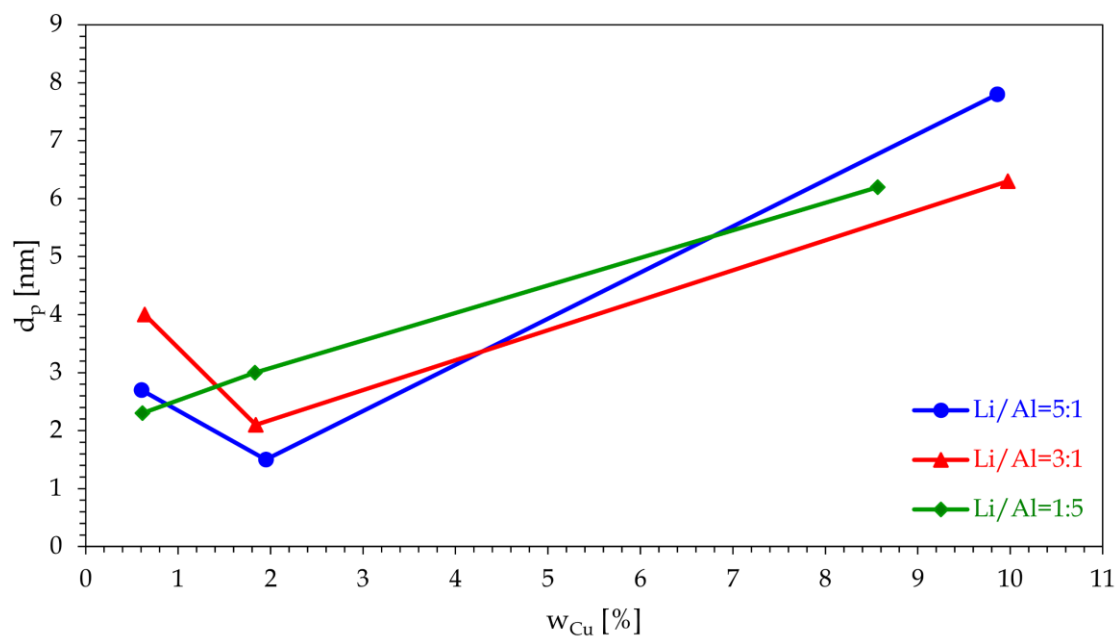
mědi (viz Obrázek 101), což může znamenat, že s rostoucím množstvím mědi se tvoří stále větší částice.

Závislost specifického povrchu mědi na jejím obsahu nevykazuje jednoznačný trend (viz Obrázek 102), avšak obecně dochází k nárůstu specifického povrchu mědi s její rostoucí koncentrací (vyjma vzorku s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 5:1$, kde pro koncentraci 10 hm. % dochází k mírnému poklesu). Tento nárůst může být způsoben větším absolutním množstvím částic mědi na povrchu, avšak míra disperze a velikost částic současně ovlivňují celkový vývoj této závislosti. Výsledná křivka tak pravděpodobně odráží kombinaci dvou efektů – rostoucího obsahu mědi a zároveň snižující se disperze a rostoucí velikosti částic, což vede k nelineárnímu průběhu.



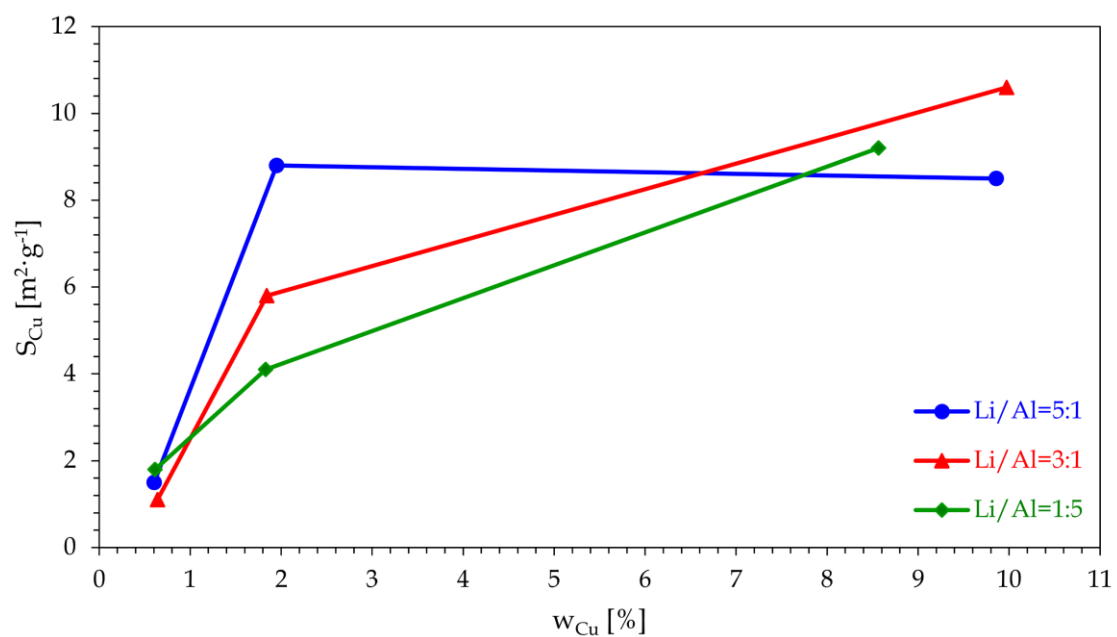
Obrázek 100 Graf závislosti $D=f(w_{Cu})$ pro vzorky s melaminem

Graf závislosti $d_p=f(w_{Cu})$ pro vzorky s melaminem



Obrázek 101 Graf závislosti $d_p=f(w_{Cu})$ pro vzorky s melaminem

Graf závislosti $S_{Cu}=f(w_{Cu})$ pro vzorky s melaminem

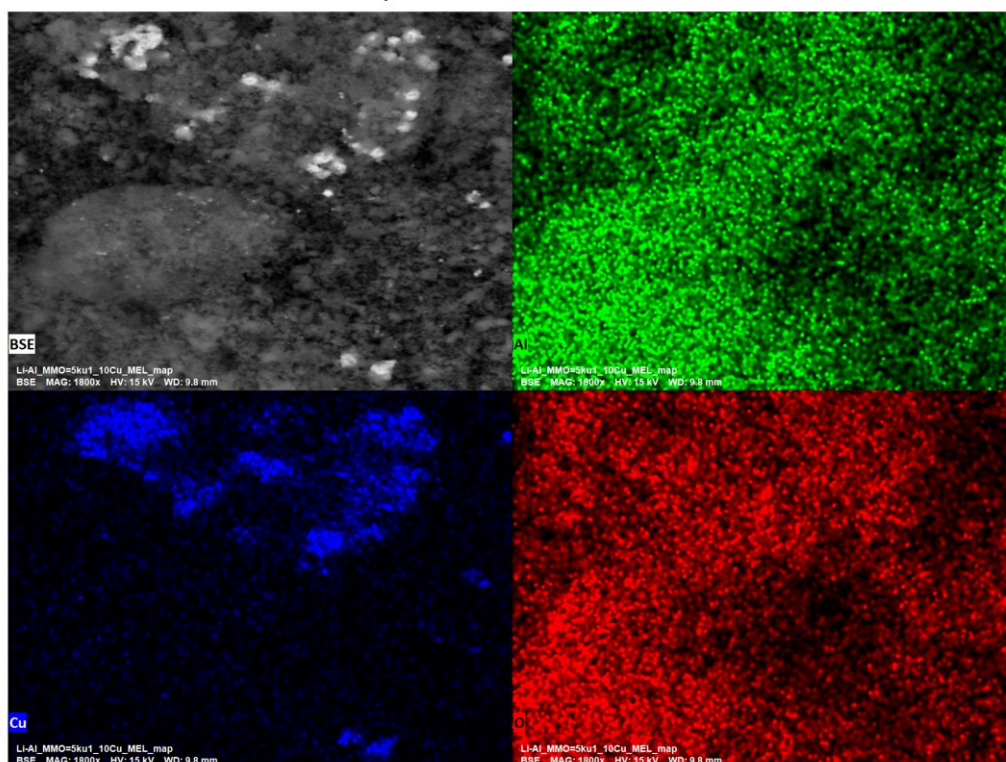


Obrázek 102 Graf závislosti $S_{Cu}=f(w_{Cu})$ pro vzorky s melaminem

3.3.6 Morfologie a chemické složení povrchu

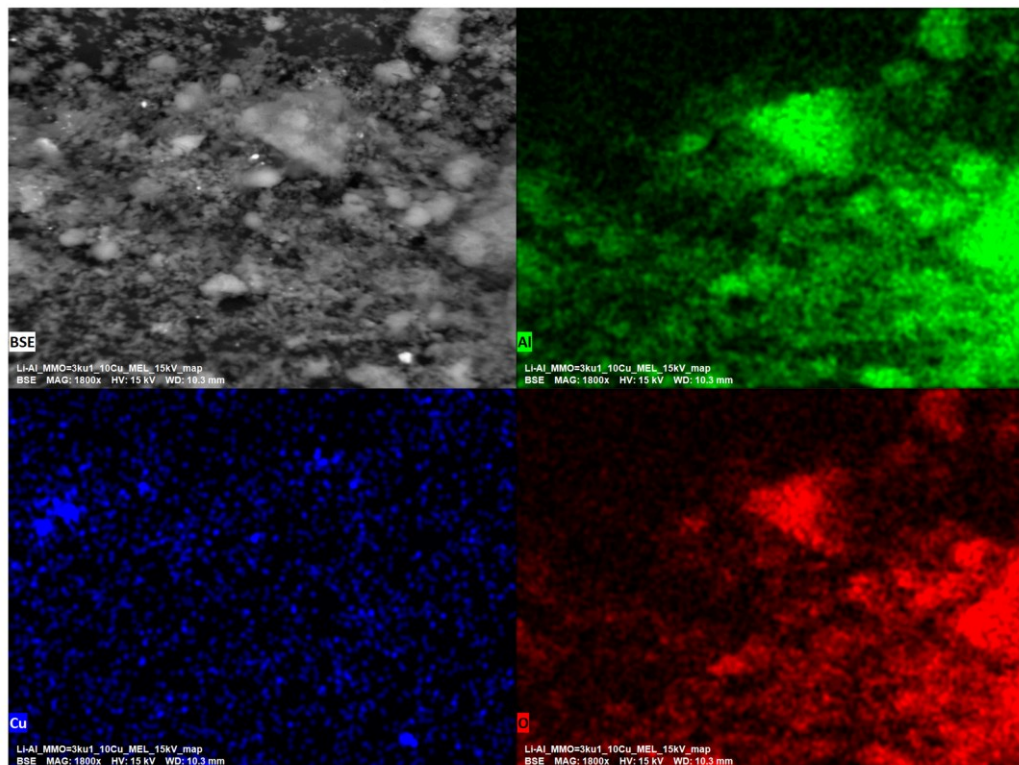
Analýzou částic Li-Al MMOs modifikovaných mědí pomocí elektronové mikroskopie (SEM) byla analyzována morfologie povrchu vzorků a pomocí analýzy chemického složení povrchu (EDS) bylo zjištěno chemické složení a distribuce prvků na povrchu vzorku. Na níže uvedených obrázcích (Obrázek 103, Obrázek 104, Obrázek 105, Obrázek 106, Obrázek 107, Obrázek 108, Obrázek 109, Obrázek 110, Obrázek 111, Obrázek 112, Obrázek 113 a Obrázek 114) je znázorněna morfologie částic i chemické mapování povrchu. SEM-EDS mapování ukázalo, že vzorky Li-Al MMOs modifikovaných 10 hm. % mědi, připravené jak s použitím melaminu, tak bez něj, vykazují tvorbu výrazných shluků částic mědi na povrchu, přičemž tento jev je nejvýraznější u vzorku s poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 1:5$. Naproti tomu vzorky s nižší koncentrací mědi (2 a 0,6 hm. %) vykazují výrazně homogennější distribuci mědi s menším počtem nebo velikostí agregátů.

Li-Al MMOs s Li/Al=5:1, 10 % Cu a melaminem



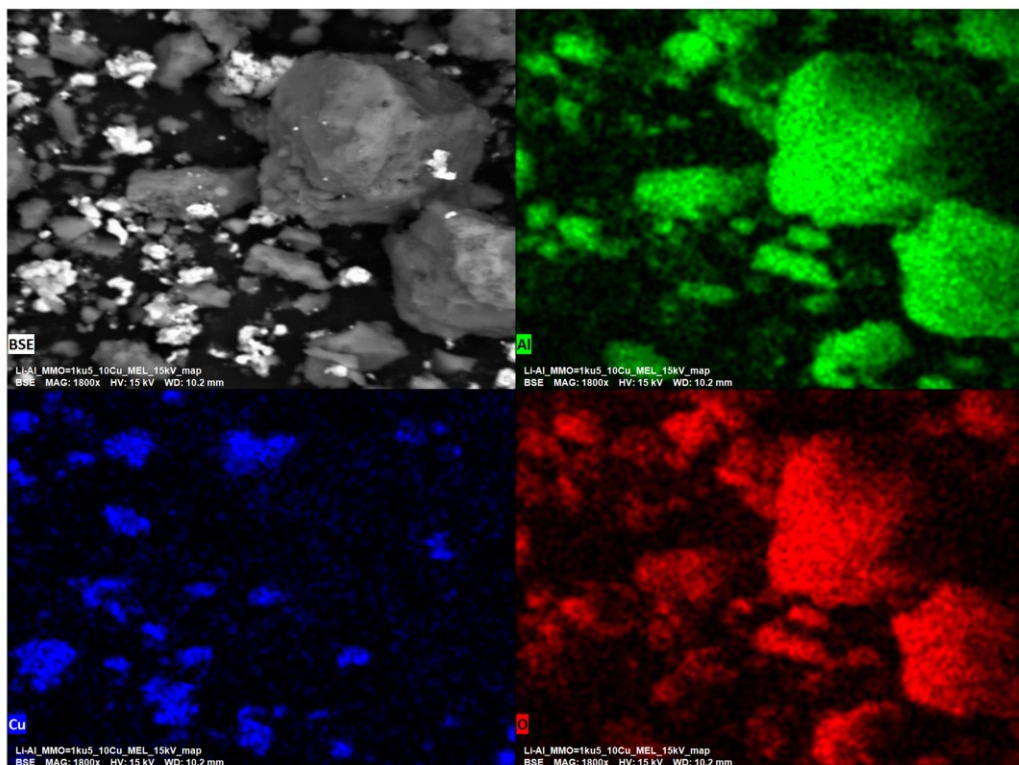
Obrázek 103 SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=5:1, 10 % Cu a melaminem

Li-Al MMOs s Li/Al=3:1, 10 % Cu a melaminem



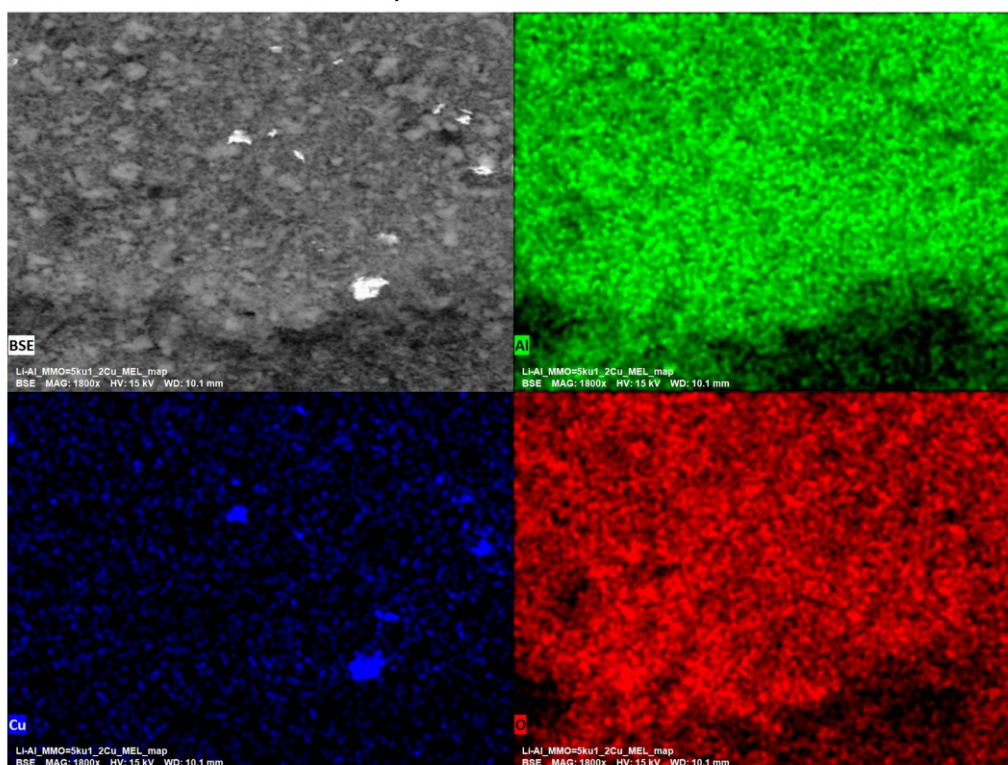
Obrázek 104 SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=3:1, 10 % Cu a melaminem

Li-Al MMOs s Li/Al=1:5, 10 % Cu a melaminem



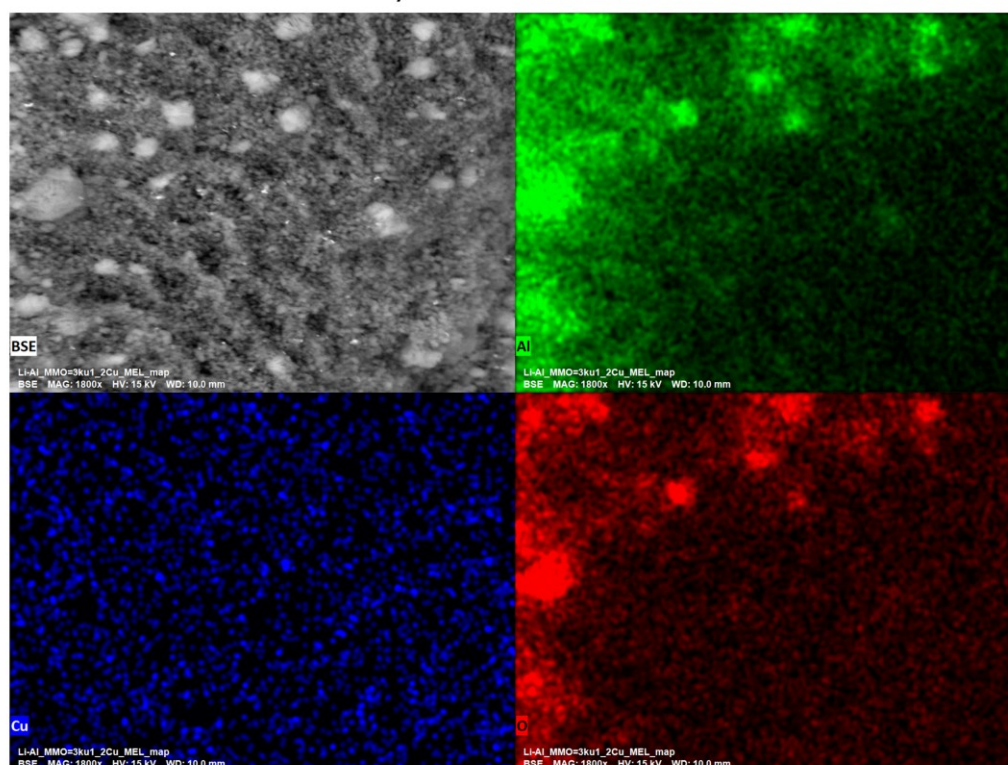
Obrázek 105 SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=1:5, 10 % Cu a melaminem

Li-Al MMOs s Li/Al=5:1, 2 % Cu a melaminem



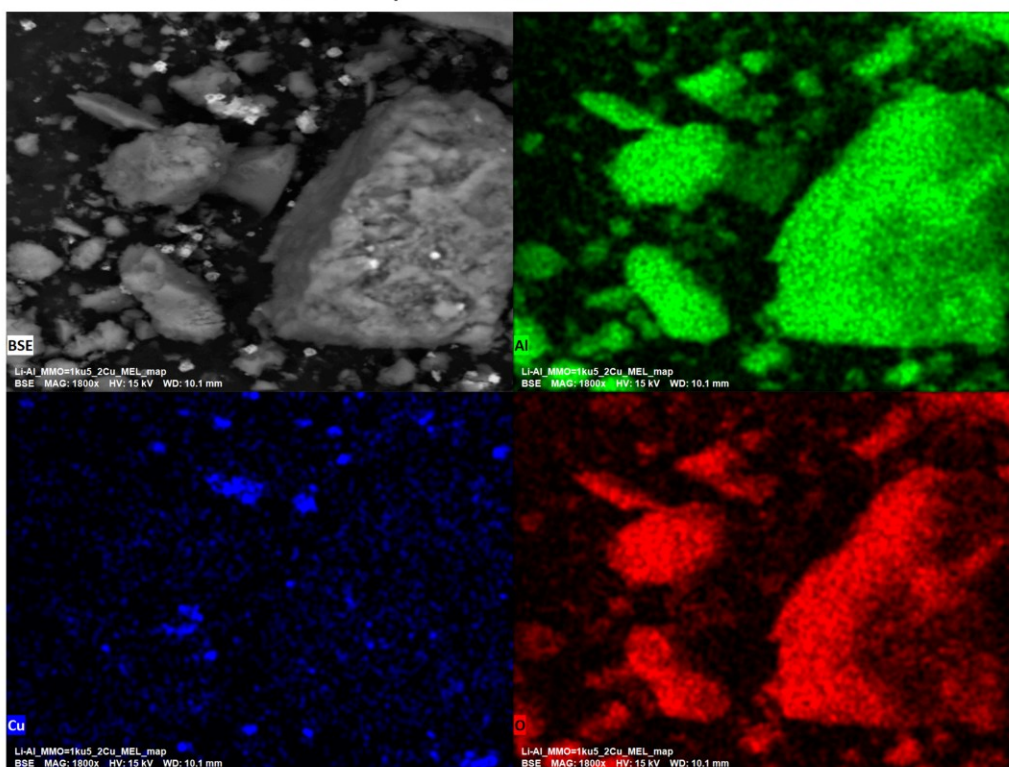
Obrázek 106 SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=5:1, 2 % Cu a melaminem

Li-Al MMOs s Li/Al=3:1, 2 % Cu a melaminem



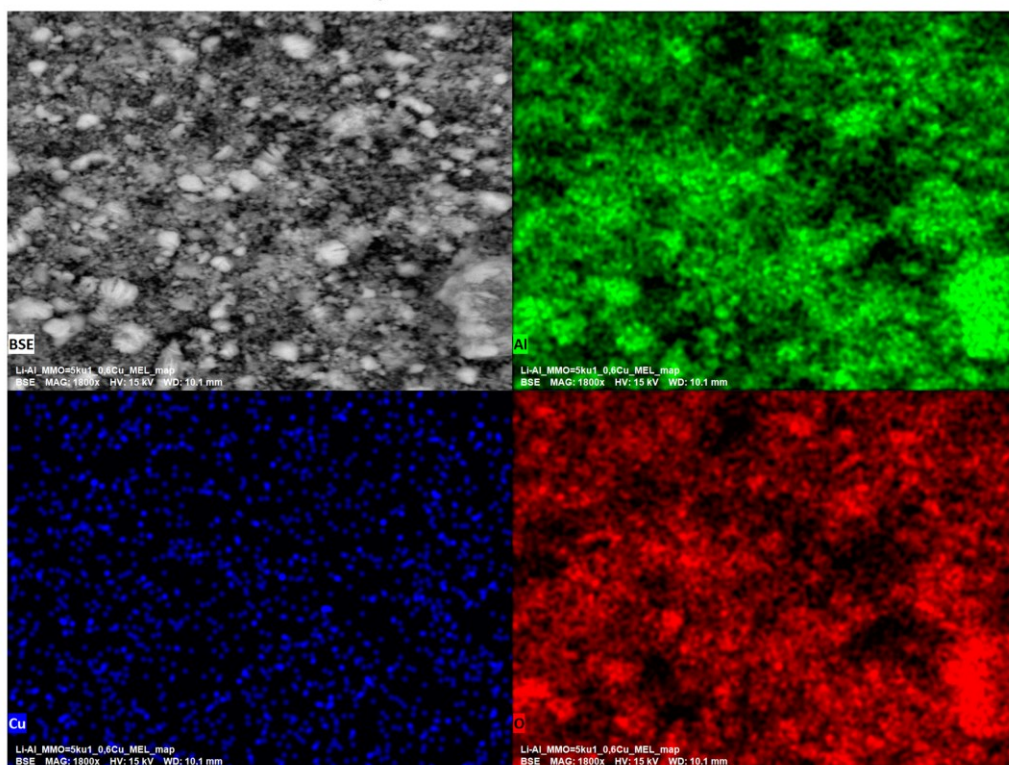
Obrázek 107 SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=3:1, 2 % Cu a melaminem

Li-Al MMOs s Li/Al=1:5, 2 % Cu a melaminem



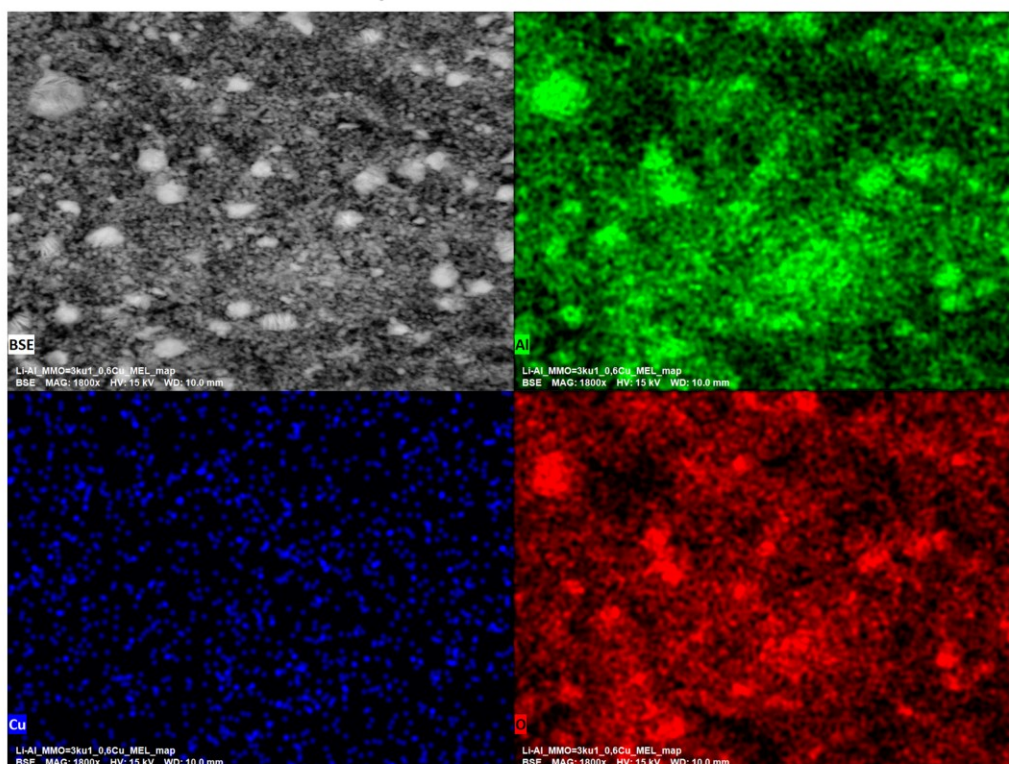
Obrázek 108 SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=1:5, 2 % Cu a melaminem

Li-Al MMOs s Li/Al=5:1, 0,6 % Cu a melaminem



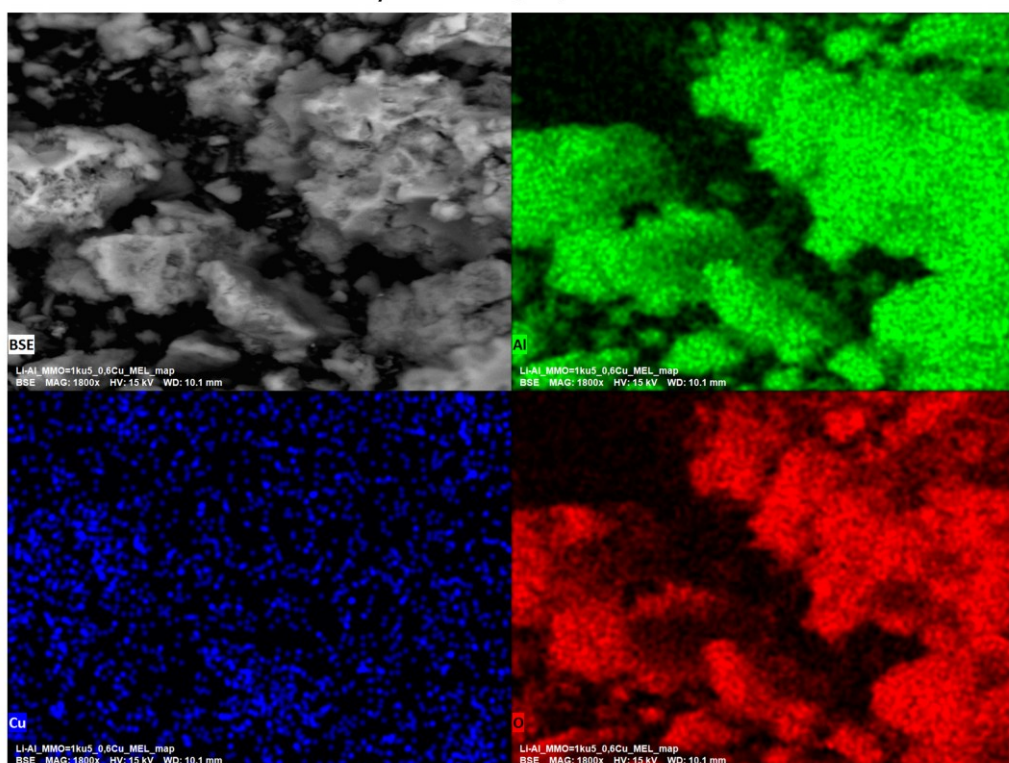
Obrázek 109 SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=5:1, 0,6 % Cu a melaminem

Li-Al MMOs s Li/Al=3:1, 0,6 % Cu a melaminem



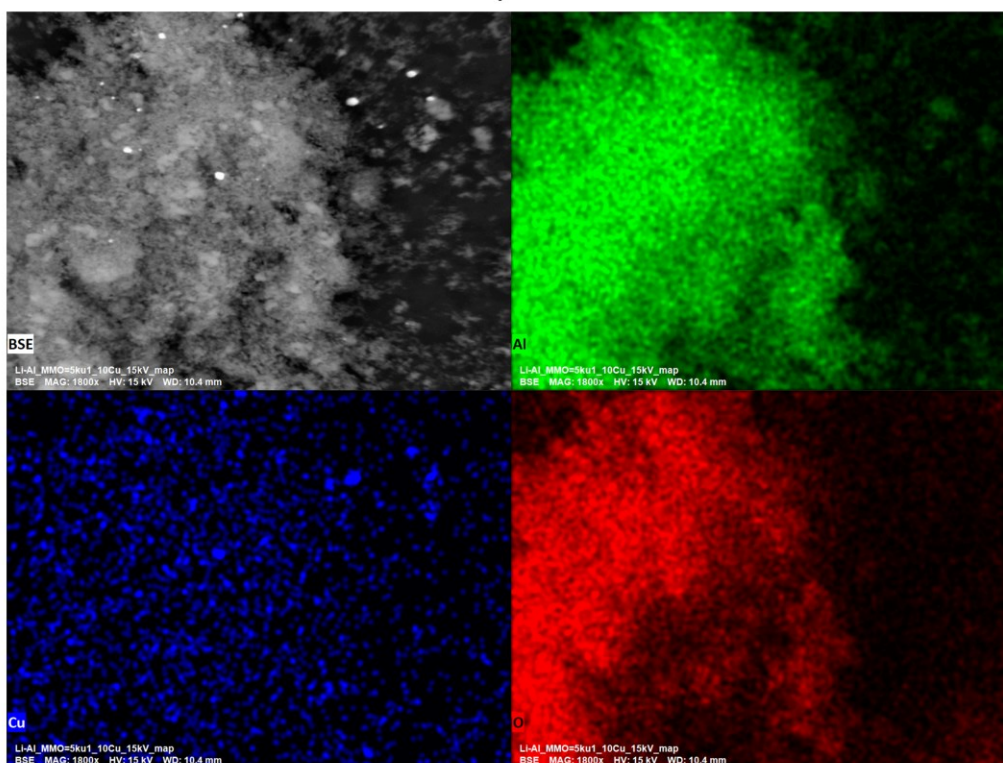
Obrázek 110 SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=3:1, 0,6 % Cu a melaminem

Li-Al MMOs s Li/Al=1:5, 0,6 % Cu a melaminem



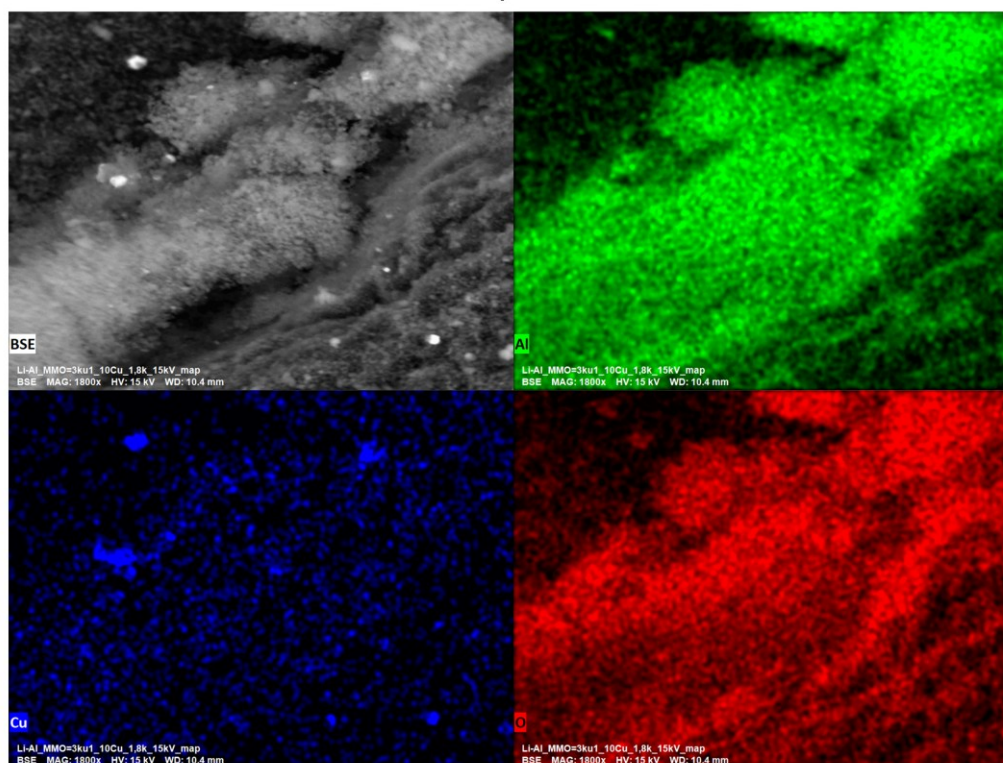
Obrázek 111 SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=1:5, 0,6 % a melaminem

Li-Al MMOs s Li/Al=5:1 a 10 % Cu



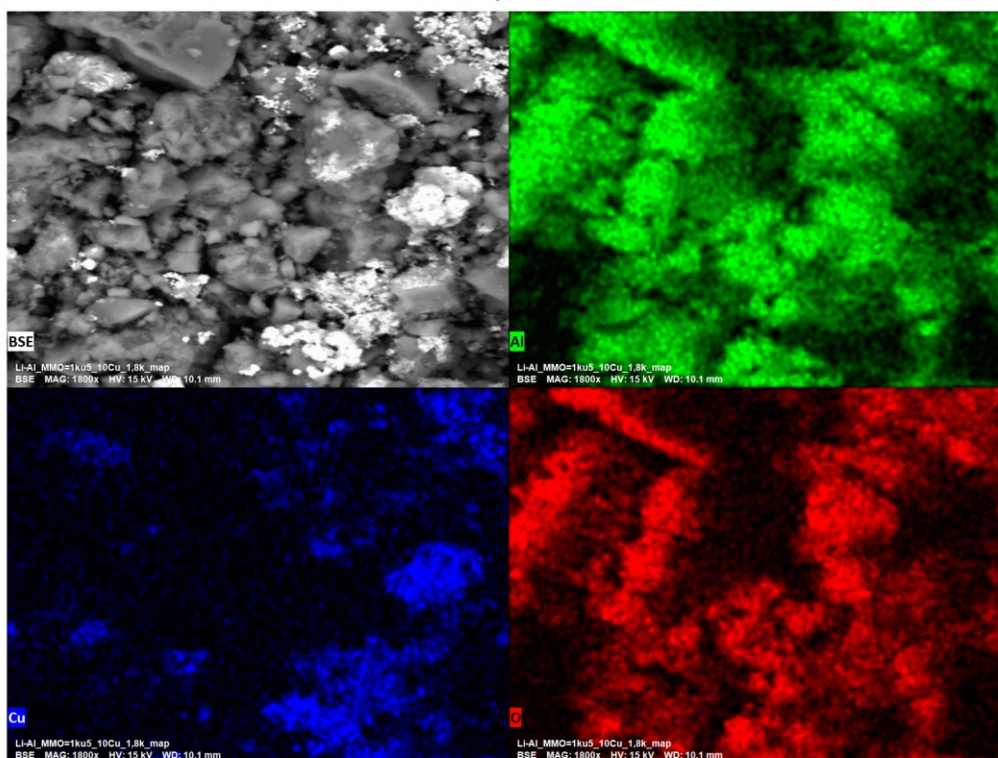
Obrázek 112 SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=5:1 a 10 % Cu

Li-Al MMOs s Li/Al=3:1 a 10 % Cu



Obrázek 113 SEM-EDS Li-Al MMOs s Li/Al=3:1 a 10 % Cu

Li-Al MMOs s Li/Al=1:5 a 10 % Cu



Obrázek 114 SEM-EDS Li-Al MMOs s Li-Al=1:5 a 10 % Cu

Povrchové zastoupení mědi bylo stanoveno pomocí SEM-EDS analýzy, výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 36). Výsledky získané analýzou SEM-EDS a ICP-OES metodami byly porovnány a ukázalo se, že hodnoty koncentrace mědi se lišily, nicméně odchylky nebyly výrazné a zůstávaly v rámci přijatelných mezí. Rozdíl mezi těmito dvěma metodami lze přičíst jejich odlišnému principu stanovení – zatímco EDS poskytuje povrchovou (lokální) informaci o složení v rámci analyzované oblasti, ICP-OES stanovuje průměrný obsah prvků ve vzorku po jeho úplném rozpuštění. Tato metodika je proto citlivější a přesnější při kvantitativním stanovení celkového množství mědi.

Tabulka 36 Porovnání stanovené koncentrace Cu pomocí ICP-OES a SEM-EDS

$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$	(-)	w_{Cu-T} (%)	w_{Cu-OES} (%)	w_{Cu-EDS} (%)
S melaminem				
5:1		9,94	9,86 ±	18,07 ± 6,14
3:1		9,99	9,97 ±	3,85 ± 1,06
1:5		9,99	8,57 ±	7,47 ± 1,35
5:1		1,99	1,95 ±	2,87 ± 0,49
3:1		2,00	1,84 ±	2,63 ± 0,27
1:5		2,04	1,83 ±	2,78 ± 0,94
5:1		0,63	0,60 ±	0,85 ± 0,17
3:1		0,62	0,64 ±	1,01 ± 0,23
1:5		0,61	0,61 ±	0,58 ± 0,31
Bez melaminu				
5:1		9,95	9,08 ±	7,12 ± 1,85
3:1		9,97	8,20 ±	10,87 ± 7,45
1:5		10,00	8,44 ±	4,97 ± 1,33

4 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zaměřila na přípravu a charakterizaci Li-Al MMOs, které byly získány kalcinací Li-Al LDHs připravených metodou hydrolyzy močoviny. V teoretické části byly shrnuty základní vlastnosti LDHs, metody jejich přípravy a možnosti jejich využití, přičemž zvláštní pozornost byla věnována jejich přeměně na MMOs.

V experimentální části byly syntetizovány Li-Al LDHs s různými vstupními molárními poměry $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$. Tyto prekuzory byly charakterizovány pomocí rentgenové difraktometrie a termické analýzy, čímž byla ověřena jejich struktura a termická stabilita. Pomocí rentgenové difraktometrie se potvrdila vrstevnatá struktura připravených Li-Al LDHs s interkalovanými uhličitanovými anionty. Zároveň bylo potvrzeno, že různý vstupní molární poměr $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ nemá vliv na vznik Li-Al LDHs. Termickou analýzou byl ověřen proces kalcinace Li-Al LDHs a bylo zjištěno, že při kalcinaci (termickém rozkladu) dochází k dehydroxylaci a dekarbonataci, obvykle v jednom kroku za vzniku Li-Al MMOs. Následnou kalcinací vznikly Li-Al MMOs, které byly podrobeny charakterizaci pomocí rentgenové difraktometrie, N_2 -fyzisorpce, prvkové analýzy a elektronové mikroskopie. Bylo zjištěno, že různý vstupní molární poměr $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}}$ má vliv na fázové složení, texturní vlastnosti a prvkové složení MMOs. Připravené Li-Al MMOs byly dále modifikovány impregnací mědi za přítomnosti melaminu a také samotnou mědí. Výsledné materiály byly opět charakterizovány výše uvedenými metodami, s cílem posoudit vliv impregnace na jejich morfologii, složení a texturu. Bylo zjištěno, že přítomnost melaminu během impregnace má pozitivní vliv na zabudování mědi do struktury Li-Al LDHs, avšak pro vysoké koncentrace mědi (≥ 10 hm. %) působí negativně na disperzi částic mědi na povrchu Li-Al MMOs. Naopak u nižších koncentrací (0,6 a 2 hm. %) dochází k lepší disperzi částic mědi po povrchu Li-Al MMOs, toto tvrzení by bylo třeba ještě podpořit přípravou a charakterizací vzorků impregnovaných pouze mědí.

Z provedených analýz vychází jako nejvhodnější nosič pro zabudování mědi do struktury Li-Al MMOs, ten se vstupním poměrem $n_{Li^+}:n_{Al^{3+}} = 3:1$. Co se týče koncentrace mědi v matrici Li-Al MMOs, tak se jako adepto jeví koncentrace 2 hm. %, protože vykazuje velmi dobré hodnoty disperze, velikosti částic, a i specifického povrchu.

Mědí modifikované Li-Al MMOs, díky svým specifickým vlastnostem, představují vhodné kandidáty pro využití jako katalyzátory v Guerbetově reakci. Klíčovou roli zde hrají nejen jejich acidobazické vlastnosti, ale i přítomnost mědi, která působí jako aktivní katalytický prvek.

Závěrem lze říci, že syntéza Li-Al LDHs metodou hydrolyzy močoviny je vhodná pro přípravu Li-Al LDHs, a umožňuje následnou přípravu MMOs s dobře kontrolovanou strukturou a morfologií. Úspěšná impregnace mědí (s melaminem i bez něj) otevírá možnosti dalšího využití těchto materiálů a postupů k zdokonalení přípravy bifunkčních katalyzátorů na bázi Li-Al MMOs.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KAMELIYA, Jitendra, Aazad VERMA, Partha DUTTA, Charu ARORA, Shweta VYAS a Rajender S. VARMA. Layered Double Hydroxide Materials: A Review on Their Preparation, Characterization, and Applications. *Inorganics* [online]. 2023, **11**(3), 121. ISSN 2304-6740. Dostupné z: doi:10.3390/inorganics1103012
- [2] XU, Ming a Min WEI. Layered Double Hydroxide-Based Catalysts: Recent Advances in Preparation, Structure, and Applications. *Advanced Functional Materials* [online]. 2018, **28**(47), 1802943. ISSN 1616-3028. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201802943
- [3] NALAWADE, P., B. AWARE, V. J. KADAM a R. S. HIRLEKAR. Layered double hydroxides: A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2009, **68**(4), 267–272. ISSN 0022-4456.
- [4] JAKUBÍKOVÁ, Bohumila a František KOVANDA. MOŽNOSTI VYUŽITÍ PODVOJNÝCH VRSTEVNATÝCH HYDROXIDŮ V MEDICINÁLNÍCH APLIKACÍCH. *Chemické listy*. 2010, **104**, 906–912.
- [5] ZHITOVA, Elena S., Igor V. PEKOV, Ilya I. CHAIKOVSKIY, Elena P. CHIRKOVA, Vasilij O. YAPASKURT, Yana V. BYCHKOVA, Dmitry I. BELAKOVSKIY, Nikita V. CHUKANOV, Natalia V. ZUBKOVA, Sergey V. KRIVOVICHEV a Vladimir N. BOCHAROV. Dritsite, $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a New Gibbsite-Based Hydrotalcite Supergroup Mineral. *Minerals* [online]. 2019, **9**(8), 492. ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min9080492
- [6] BOSA, Gabriela, Caroline G. SILVA, Bianca R. BRITO, Carolina M. TERZI, Fernando WYPYCH a Shirley NAKAGAKI. Revisiting the Synthesis of Gibbsite, a Precursor for Li/Al LDH Synthesis and Its Use as a Support for Porphyrin Immobilization. *Journal of the Brazilian Chemical Society* [online]. 2024, **35**(1), 1–12. ISSN 0103-5053, 1678-4790. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.21577/0103-5053.20230095
- [7] SUN, Ying, Rongping YUN, Yufeng ZANG, Min PU a Xu XIANG. Highly Efficient Lithium Recovery from Pre-Synthesized Chlorine-Ion-Intercalated LiAl-Layered Double Hydroxides via a Mild Solution Chemistry Process. *Materials* [online]. 2019, **12**(12), 1968. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12121968

- [8] YU, Miao, Haiping LI, Na DU a Wanguo HOU. Understanding Li-Al-CO₃ layered double hydroxides. (I) Urea-supported hydrothermal synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2019, **547**, 183–189. ISSN 0021-9797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2019.03.101
- [9] BRITTO, Sylvia a P. Vishnu KAMATH. Polytypism in the Lithium–Aluminum Layered Double Hydroxides: The [LiAl₂(OH)₆]⁺ Layer as a Structural Synthon. *Inorganic Chemistry* [online]. 2011, **50**(12), 5619–5627. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/ic200312g
- [10] BALAN, Etienne, Michele LAZZERI, Guillaume MORIN a Francesco MAURI. First-principles study of the OH-stretching modes of gibbsite. *American Mineralogist* [online]. 2006, **91**(1), 115–119. ISSN 1945-3027. Dostupné z: doi:10.2138/am.2006.1922
- [11] ZIGAN, F. *Neutronenbeugungsmessungen am brucit* [online]. 1967 [vid. 2025-02-23]. Dostupné z: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1370565164303261736>
- [12] TAKEMOTO, Masanori, Yasuaki TOKUDOME, Hidenobu MURATA, Kenji OKADA, Masahide TAKAHASHI a Atsushi NAKAHIRA. Synthesis of high-specific-surface-area Li-Al mixed metal oxide: Through nanoseed-assisted growth of layered double hydroxide. *Applied Clay Science* [online]. 2021, **203**, 106006. ISSN 0169-1317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2021.106006
- [13] MOCHANE, Mokgaotsa Jonas, Sifiso Innocent MAGAGULA, Jeremia Shale SEFADI, Emmanuel Rotimi SADIKU a Teboho Clement MOKHENA. Morphology, Thermal Stability, and Flammability Properties of Polymer-Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites: A Review. *Crystals* [online]. 2020, **10**(7), 612. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/cryst10070612
- [14] THEISS, Frederick L., Godwin A. AYOKO a Ray L. FROST. Thermogravimetric analysis of selected layered double hydroxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2013, **112**(2), 649–657. ISSN 1572-8943. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-012-2584-z
- [15] NAYAK, M., T. R. N. KUTTY, V. JAYARAMAN a G. PERIASWAMY. Preparation of the layered double hydroxide (LDH) LiAl₂(OH)₇·2H₂O, by gel to crystallite conversion and a hydrothermal method, and its conversion to lithium

aluminates. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 1997, 7(10), 2131–2137. ISSN 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/A702065A

[16] JAYANTHI, Kumar, Mariappan Parans PARANTHAMAN, Benjamin T. MANARD a Alexandra NAVROTSKY. Effect of Anions on the Delithiation of [Li–Al] Layered Double Hydroxides: Thermodynamic Insights. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2023, 127(49), 23879–23886. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.3c05676

[17] HUANG, Liang, Junya WANG, Yanshan GAO, Yaqian QIAO, Qianwen ZHENG, Zhanhu GUO, Yufei ZHAO, Dermot O'HARE a Qiang WANG. Synthesis of LiAl₂-layered double hydroxides for CO₂ capture over a wide temperature range. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2014, 2(43), 18454–18462. ISSN 2050-7496. Dostupné z: doi:10.1039/C4TA04065A

[18] YOU, Xiaolu, Lishi CHEN, Shan HE a Guiju ZHANG. Solid Acid–Base Catalysts Based on Layered Double Hydroxides Applied for Green Catalytic Transformations. *Catalysts* [online]. 2024, 14(1), 28. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal14010028

[19] CAO, Yanhui, Dajiang ZHENG, Fan ZHANG, Jinshan PAN a Changjian LIN. Layered double hydroxide (LDH) for multi-functionalized corrosion protection of metals: A review. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2022, 102, 232–263. ISSN 1005-0302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2021.05.078

[20] COSTA, Francis Reny, Andreas LEUTERITZ, Udo WAGENKNECHT, Dieter JEHNICHEN, Liane HÄUSSLER a Gert HEINRICH. Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. *Applied Clay Science* [online]. 2008, 38(3), 153–164. ISSN 0169-1317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2007.03.006

[21] BENDINELLI, E. V., A. C. ROCHA, O. E. BARCIA, I. V. AOKI a I. C. P. MARGARIT-MATTOS. Effects of lamellar reconstruction routes in the release of molybdate encapsulated in Mg–Al layered double hydroxides. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2016, 173, 26–32. ISSN 0254-0584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2015.12.049

- [22] JAGTAP, Ameya, Pareena G. WAGLE, Ekta JAGTIANI a Aarti P. MORE. Layered double hydroxides (LDHs) for coating applications. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2022, **19**(4), 1009–1032. ISSN 1935-3804. Dostupné z: doi:10.1007/s11998-022-00624-y
- [23] JIN, Li, Yunhua SUN, Xiaoyuan ZHOU, Juan WEN, Fang WANG, Xiang NING, Yujie WEN, Di WU a Luming PENG. One-Step Synthesis of Layered Double Hydroxides by a Solvent-Free Method. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2022, **10**(39), 12955–12961. ISSN 2168-0493. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.2c04436
- [24] JIOE, Prabagar Samuel, Shivamurthy Ravindra YASHAS a Harikaranahalli Puttaiah SHIVARAJU. Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: a review. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2021, **19**(3), 2643–2661. ISSN 1610-3661. Dostupné z: doi:10.1007/s10311-021-01200-3
- [25] PAVEL, Octavian Dumitru, Alexandra-Elisabeta STAMATE, Elena BACALUM, Bogdan COJOCARU, Rodica ZĂVOIANU a Vasile I. PÂRVULESCU. Catalytic behavior of Li-Al-LDH prepared *via* mechanochemical and co-precipitation routes for cyanoethylation reaction. *Catalysis Today* [online]. 2021, **366**, Catalysis for the sustainable valorization of the resources, 227–234. ISSN 0920-5861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2020.06.019
- [26] YALKOWSKY, Samuel H., Yan HE a Parijat JAIN. *Handbook of Aqueous Solubility Data*. Second Edition. USA: CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4398-0246-5.
- [27] WU, Xu, Chao CI, Yali DU, XueZhen LIU, Xiaojian LI a Xianmei XIE. Facile synthesis of NiAl-LDHs with tunable establishment of acid-base activity sites. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2018, **211**, 72–78. ISSN 0254-0584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2018.02.015
- [28] HE, Jing, Min WEI, Bo LI, Yu KANG, David G. EVANS a Xue DUAN. Preparation of Layered Double Hydroxides. In: X. DUAN a David G. EVANS, ed. *Layered Double Hydroxides* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006 [vid. 2025-02-23], s. 89–119. ISBN 978-3-540-32495-9. Dostupné z: doi:10.1007/430_006

- [29] ZHANG, Tao, Qiurong LI, Haiyan XIAO, Hongxiao LU a Yuming ZHOU. Synthesis of Li–Al Layered Double Hydroxides (LDHs) for Efficient Fluoride Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2012, **51**(35), 11490–11498. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie300863x
- [30] LI, Jun, Qinglong LUO, Mingzhe DONG, Guoliang NIE, Zhong LIU a Zhijian WU. Synthesis of granulated Li/Al-LDHs adsorbent and application for recovery of Li from synthetic and real salt lake brines. *Hydrometallurgy* [online]. 2022, **209**, 105828. ISSN 0304-386X. Dostupné z: doi:10.1016/j.hydromet.2022.105828
- [31] LEE, Dong Won a Bok Ryul YOO. Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2014, **20**(6), 3947–3959. ISSN 1226-086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2014.08.004
- [32] ANGELESCU, E., Octavian DUMITRIU PAVEL, Ruxandra BIRJEGA, Rodica ZAVOIANU, Guylène COSTENTIN a Michel CHE. Solid base catalysts obtained from hydrotalcite precursors, for Knoevenagel synthesis of cinamic acid and coumarin derivatives. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2006, **308**, 13–18. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2006.04.011
- [33] ZHANG, Fengrong a Wanguo HOU. Mechano-hydrothermal preparation of Li-Al-OH layered double hydroxides. *Solid State Sciences* [online]. 2018, **79**, 93–98. ISSN 1293-2558. Dostupné z: doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.03.007
- [34] ZHANG, Xiaoqing, Fenglin QI, Shuping LI, Shaohua WEI a Jiahong ZHOU. A mechanochemical approach to get stunningly uniform particles of magnesium–aluminum-layered double hydroxides. *Applied Surface Science* [online]. 2012, **259**, 245–251. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2012.07.026
- [35] QU, Jun, Xiaoman HE, Bentaо WANG, Lihua ZHONG, Lei WAN, Xuwei LI, Shaoxian SONG a Qiwu ZHANG. Synthesis of Li–Al layered double hydroxides via a mechanochemical route. *Applied Clay Science* [online]. 2016, **120**, 24–27. ISSN 0169-1317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2015.11.017
- [36] YADAV, Dileep Kumar, Sitharaman UMA a Rajamani NAGARAJAN. Microwave-assisted synthesis of ternary Li-M-Al LDHs (M = Mg, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd) and examining their use in phenol oxidation. *Applied Clay Science* [online]. 2022, **228**, 106655. ISSN 0169-1317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2022.106655

- [37] LONKAR, Sunil P., Jean-Marie RAQUEZ a Philippe DUBOIS. One-Pot Microwave-Assisted Synthesis of Graphene/Layered Double Hydroxide (LDH) Nanohybrids. *Nano-Micro Letters* [online]. 2015, **7**(4), 332–340. ISSN 2150-5551. Dostupné z: doi:10.1007/s40820-015-0047-3
- [38] POKHRIYAL, Meenakshi, Dileep Kumar YADAV, Sachin PAL, Sitharaman UMA a Rajamani NAGARAJAN. Rapid and One-Step Transformation of LiAlH₄ to Inorganic and Organic Anion Intercalated Li-Al Layered Double Hydroxides. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2019, **2019**(19), 2412–2418. ISSN 1099-0682. Dostupné z: doi:10.1002/ejic.201900111
- [39] HERAVI, Majid M. a Pourya MOHAMMADI. Layered double hydroxides as heterogeneous catalyst systems in the cross-coupling reactions: an overview. *Molecular Diversity* [online]. 2022, **26**(1), 569–587. ISSN 1573-501X. Dostupné z: doi:10.1007/s11030-020-10170-7
- [40] WANG, Qian, Senlin TIAN, Jian LONG a Ping NING. Use of Fe(II)Fe(III)-LDHs prepared by co-precipitation method in a heterogeneous-Fenton process for degradation of Methylene Blue. *Catalysis Today* [online]. 2014, **224**, Photocatalytic Processes for Environmental Remediation, in honor of Prof. Jincui Zhao of the Chinese Academy of Sciences., 41–48. ISSN 0920-5861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2013.11.031
- [41] CORDEIRO, Claudiney Soares, Fabiano Rosa DA SILVA, Rafael MARANGONI, Fernando WYPYCH a Luiz Pereira RAMOS. LDHs Instability in Esterification Reactions and Their Conversion to Catalytically Active Layered Carboxylates. *Catalysis Letters* [online]. 2012, **142**(6), 763–770. ISSN 1572-879X. Dostupné z: doi:10.1007/s10562-012-0819-z
- [42] STAMATE, Alexandra-Elisabeta, Octavian Dumitru PAVEL, Rodica ZAVOIANU a Ioan-Cezar MARCU. Highlights on the Catalytic Properties of Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides: A Review. *Catalysts* [online]. 2020, **10**(1), 57. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal10010057
- [43] PAN, Yanan, Jianglong DU, Jun CHEN, Cheng LIAN, Sen LIN a Jianguo YU. Interlayer intercalation of Li/Al-LDHs responsible for high-efficiency boron

extraction. *Desalination* [online]. 2022, **539**, 115966. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2022.115966

[44] PAN, Yanan, Haolan TAO, Haiping SU, Chenglin LIU, Jianguo YU a Sen LIN. High mixing enhancement for continuous uniformity Li/Al-LDHs in lithium extraction from low grade salt lakes. *Separation and Purification Technology* [online]. 2025, **354**, 129282. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2024.129282

[45] HSU, L. C., S. L. WANG, Y. M. TZOU, C. F. LIN a J. H. CHEN. The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH). *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, **142**(1), 242–249. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2006.08.024

[46] FRENCH, Dustin, Paul SCHIFANO, José CORTÉS-CONCEPCIÓN a Sirena HARGROVE-LEAK. Li–Al layered double hydroxides as catalysts for the synthesis of flavanone. *Catalysis Communications* [online]. 2010, **12**(2), 92–94. ISSN 1566-7367. Dostupné z: doi:10.1016/j.catcom.2010.08.021

[47] PAVEL, O. D., R. ZĂVOIANU, R. BÎRJEGA a E. ANGELESCU. Impact of the memory effect on the catalytic activity of Li–Al hydrotalcite-like compounds for the cyanoethylation reaction. *Materials Research Bulletin* [online]. 2010, **45**(9), 1106–1111. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2010.06.003

[48] JOHNSON, Mats a Peter LEMMENS. Crystallography and Chemistry of Perovskites. In: *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* [online]. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd, 2007 [vid. 2025-03-11]. ISBN 978-0-470-02218-4. Dostupné z: doi:10.1002/9780470022184.hmm411

[49] GRIMES, N. W., P. THOMPSON, H. F. KAY a William COCHRAN. New symmetry and structure for spinel. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* [online]. 1997, **386**(1791), 333–345. Dostupné z: doi:10.1098/rspa.1983.0039

[50] COUSIN, P. a R. A. ROSS. Preparation of mixed oxides: a review. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 1990, **130**(1), 119–125. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:10.1016/0921-5093(90)90087-J

[51] 8.7: Spinel, Perovskite, and Rutile Structures. *Chemistry LibreTexts* [online]. 4. září 2019 [vid. 2025-03-11]. Dostupné

z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Introduction_to_Inorganic_Chemistry_\(Wikibook\)/08%3A_Ionic_and_Covalent_Solids_-_Structures/8.07%3A_Spinel_Perovskite_and_Rutile_Structures](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Introduction_to_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)/08%3A_Ionic_and_Covalent_Solids_-_Structures/8.07%3A_Spinel_Perovskite_and_Rutile_Structures)

[52] RIBEIRO, R. A., G. G. SILVA a N. D. S. MOHALLEM. The influences of heat treatment on the structural properties of lithium aluminates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 2001, **62**(5), 857–864. ISSN 0022-3697. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3697(00)00239-0

[53] KINOSHITA, K., J. W. SIM a J. P. ACKERMAN. Preparation and characterization of lithium aluminate. *Materials Research Bulletin* [online]. 1978, **13**(5), 445–455. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:10.1016/0025-5408(78)90152-6

[54] TABERO, Piotr, Artur FRĄCKOWIAK a Grażyna DĄBROWSKA. Reinvestigations of the Li₂O–Al₂O₃ system. Part I: LiAlO₂ and Li₃AlO₃. *Polish Journal of Chemical Technology* [online]. 2021, **23**(3), 30–36. ISSN 1899-4741. Dostupné z: doi:10.2478/pjct-2021-0027

[55] KALE, M. A., C. P. JOSHI a S. V. MOHARIL. Combustion synthesis of some compounds in the Li₂O–Al₂O₃ system. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* [online]. 2012, **21**(1), 19–24. ISSN 1934-788X. Dostupné z: doi:10.3103/S1061386212010062

[56] HAMPEL, Sven, Iyad Alabd ALHAFEZ, Thomas SCHIRMER, Nina MERKERT, Sophie WUNDERLICH, Alena SCHNICKMANN, Haojie LI, Michael FISCHLSCHWEIGER a Ursula Elisabeth Adriane FITTSCHEN. Engineering Compounds for the Recovery of Critical Elements from Slags: Melt Characteristics of Li₅AlO₄, LiAlO₂, and LiAl₅O₈. *ACS Omega* [online]. 2024, **9**(23), 24584–24592. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.4c00723

[57] DE ABREU, D. A., M. LÖFFLER, M. J. KRIEGEL a O. FABRICHNAYA. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of the Li₂O–Al₂O₃ System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* [online]. 2024, **45**(1), 36–55. ISSN 1863-7345. Dostupné z: doi:10.1007/s11669-024-01082-2

[58] LEVIN, Igor a David BRANDON. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society* [online].

1998, **81**(8), 1995–2012. ISSN 1551-2916. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x

[59] ALL, Roushown a Masatomo YASHIMA. Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO₃ from 296 to 1720 K. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2005, **178**(9), 2867–2872. ISSN 0022-4596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2005.06.027

[60] KOJITANI, Hiroshi, Ryosuke HISATOMI a Masaki AKAOGI. High-pressure phase relations and crystal chemistry of calcium ferrite-type solid solutions in the system MgAl₂O₄-Mg₂SiO₄. *American Mineralogist* [online]. 2007, **92**(7), 1112–1118. ISSN 1945-3027. Dostupné z: doi:10.2138/am.2007.2255

[61] MAREZIO, M. a J. P. REMEIKA. High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of α -LiAlO₂. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1966, **44**(8), 3143–3144. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1727203

[62] WIEDEMANN, Dennis, Suliman NAKHAL, Johanna RAHN, Elena WITT, Mazharul M. ISLAM, Stefan ZANDER, Paul HEITJANS, Harald SCHMIDT, Thomas BREDOW, Martin WILKENING a Martin LERCH. Unravelling Ultraslow Lithium-Ion Diffusion in γ -LiAlO₂: Experiments with Tracers, Neutrons, and Charge Carriers. *Chemistry of Materials* [online]. 2016, **28**(3), 915–924. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b04608

[63] LEE, Su-Bin, Eun-Hye KO, Joo Y. PARK a Jae-Min OH. Mixed Metal Oxide by Calcination of Layered Double Hydroxide: Parameters Affecting Specific Surface Area. *Nanomaterials* [online]. 2021, **11**(5), 1153. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano11051153

[64] GABRIEL, Rafaela, Sandra H. V. de CARVALHO, José Leandro da Silva DUARTE, Leonardo M. T. M. OLIVEIRA, Dimitrios A. GIANNAKOUDAKIS, Konstantinos S. TRIANTAFYLLIDIS, João I. SOLETTI a Lucas MEILI. Mixed metal oxides derived from layered double hydroxide as catalysts for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2022, **630**, 118470. ISSN 0926-860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2021.118470

[65] CHAKRAPANI, Kalapu, Fatih ÖZCAN, Klaus Friedel ORTEGA, Thomas MACHOWSKI a Malte BEHRENS. Composition-Dependent Effect of the Calcination of Cobalt-, Nickel-, and Gallium-Based Layered Double Hydroxides to Mixed Metal

Oxides in the Oxygen Evolution Reaction. *ChemElectroChem* [online]. 2018, **5**(1), 93–100. ISSN 2196-0216. Dostupné z: doi:10.1002/celec.201700936

[66] SHUMAKER, J. Link, Czarena CROFCHECK, S. Adam TACKETT, Eduardo SANTILLAN-JIMENEZ, Tonya MORGAN, Yaying JI, Mark CROCKER a Todd J. TOOPS. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2008, **82**(1), 120–130. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2008.01.010

[67] SHUMAKER, J. Link, Czarena CROFCHECK, S. Adam TACKETT, Eduardo SANTILLAN-JIMENEZ a Mark CROCKER. Biodiesel production from soybean oil using calcined Li–Al layered double hydroxide catalysts. *Catalysis Letters* [online]. 2007, **115**(1), 56–61. ISSN 1572-879X. Dostupné z: doi:10.1007/s10562-007-9071-3

[68] WANG, Jia, Zhiyi LEI, Hua QIN, Lihong ZHANG a Feng LI. Structure and Catalytic Property of Li–Al Metal Oxides from Layered Double Hydroxide Precursors Prepared via a Facile Solution Route. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2011, **50**(12), 7120–7128. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie2000264

[69] ZHOU, Jiabin, Ya CHENG, Jiaguo YU a Gang LIU. Hierarchically porous calcined lithium/aluminum layered double hydroxides: Facile synthesis and enhanced adsorption towards fluoride in water. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2011, **21**(48), 19353–19361. ISSN 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/C1JM13645C

[70] FROLICH, Karel, Jan MALINA, Martin HÁJEK a Jaroslav KOCÍK. The utilization of ethanol for production of 1-butanol catalysed by Li–Al mixed metal oxides enhanced by Cu. *Renewable Energy* [online]. 2024, **230**, 120834. ISSN 0960-1481. Dostupné z: doi:10.1016/j.renene.2024.120834

[71] JIANG, J., Y. ZHANG, Y. ZHENG a P. JIANG. Transesterification of Soybean Oil with Ethylene Glycol, Catalyzed by Modified Li–Al layered double hydroxides. *Chemical Engineering & Technology* [online]. 2013, **36**(8), 1371–1377. ISSN 1521-4125. Dostupné z: doi:10.1002/ceat.201300106

[72] ALTARAWNEH, Mohammednoor, Niveen W. ASSAF, Hamed M. HUSSAIN a Bogdan Z. DLUGOGORSKI. Structural properties of alumina surfaces and their roles in the synthesis of environmentally persistent free radicals (EPFRs). *Nanotechnology*

Reviews [online]. 2023, **12**(1) [vid. 2025-03-15]. ISSN 2191-9097. Dostupné z: doi:10.1515/ntrev-2022-0536

[73] MUKHAMED'YAROVA, Aliya N., Oksana V. NESTEROVA, Kirill S. BORETSKY, Juliya D. SKIBINA, Avgustina V. BORETSKAYA, Svetlana R. EGOROVA a Alexander A. LAMBEROV. Influence of the Obtaining Method on the Properties of Amorphous Aluminum Compounds. *Coatings* [online]. 2019, **9**(1), 41. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings9010041

[74] ZANGANEH, Rasoul, Mehran REZAEI, Akbar ZAMANIYAN a Hamid Reza BOZORGZADEH. Preparation of Ni_{0.1}Mg_{0.9}O nanocrystalline powder and its catalytic performance in methane reforming with carbon dioxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2013, **19**(1), 234–239. ISSN 1226-086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2012.08.007

[75] TAVASOLI, Ahmad, Saba KARIMI, Maryam DAVARI, Nazanin NASROLLAHI a Tahereh NEMATIAN. Enhancement of MoO₃-K₂O/CNTs nanocatalyst activity and selectivity in higher alcohols synthesis using microemulsion technique. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2014, **20**(2), 674–681. ISSN 1226-086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2013.05.032

[76] NIVANGUNE, Nayana a Ashutosh KELKAR. Selective Synthesis of Dimethyl Carbonate via Transesterification of Propylene Carbonate with Methanol Catalyzed by Bifunctional Li-Al Nano-composite. *ChemistrySelect* [online]. 2019, **4**(29), 8574–8583. ISSN 2365-6549. Dostupné z: doi:10.1002/slct.201901621

[77] STEPANOVA, L. N., O. B. BELSKAYA, A. V. VASILEVICH, T. I. GULYAEVA, N. N. LEONT'EVA, A. N. SERKOVA, A. N. SALANOV a V. A. LIKHOLOBOV. The study of structural, textural and basic properties of MgAl- and LiAl-LDH prepared by mechanochemical method. *Catalysis Today* [online]. 2020, **357**, SI: CarboCat–VIII, 638–645. ISSN 0920-5861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2019.04.069

[78] 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* [online]. 1998, **1998**(10), 1439–1446. ISSN 1099-0682. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1099-0682(199810)1998:10<1439::AID-EJIC1439>3.0.CO;2-1

- [79] NINTAO, Nattawut, Praeploy CHADAWONG, Winyoo SANGTHONG, Waleeporn DONPHAI, Anusorn SEUBSAI a Chalida NIAMNUY. Effect of Microwave Drying of Alumina Support on Properties of Cu/Al₂O₃ Catalyst for Synthesis of Dimethyl Ether via CO₂ Hydrogenation. *Topics in Catalysis* [online]. 2023, **66**(19), 1478–1491. ISSN 1572-9028. Dostupné z: doi:10.1007/s11244-023-01844-1
- [80] LOU, Jie-Chung, Chang-Mao HUNG a Ling-Hsuan HUANG. Selective Catalytic Reduction of NO by Methane on Copper Catalysts: the Effects of Modifying the Catalysts with Acids on γ -alumina. *Aerosol and Air Quality Research* [online]. 2003, **3**(1), 61–73. ISSN 2071-1409. Dostupné z: doi:10.4209/aaqr.2003.06.0007
- [81] JEONG, Cheonwoo, Joonwoo KIM, Joon Hyun BAIK, Sadanand PANDEY a Dong Jun KOH. Facile Approach to the Fabrication of Highly Selective CuCl₂-Impregnated θ -Al₂O₃ Adsorbent for Enhanced CO Performance. *Materials* [online]. 2022, **15**(18), 6356. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15186356
- [82] MARCEAU, Eric, Xavier CARRIER a Michel CHE. Impregnation and Drying. In: *Synthesis of Solid Catalysts* [online]. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd, 2009 [vid. 2025-03-16], s. 59–82. ISBN 978-3-527-62685-4. Dostupné z: doi:10.1002/9783527626854.ch4
- [83] REGALBUTO, John, ed. *Catalyst Preparation: Science and Engineering* [online]. Boca Raton: CRC Press, 2016. ISBN 978-0-429-12217-0. Dostupné z: doi:10.1201/9781420006506
- [84] NAJARI, Susan, Mohammad JAFARZADEH a Kiumars BAHRAMI. Copper(II) Oxide Nanoparticles Impregnated on Melamine-Modified UiO-66-NH₂ Metal-Organic Framework for C–N Cross-Coupling Reaction and Synthesis of 2-Substituted Benzimidazoles. *Journal of Heterocyclic Chemistry* [online]. 2019, **56**(10), 2853–2865. ISSN 1943-5193. Dostupné z: doi:10.1002/jhet.3675
- [85] BANN, Bernard a Samuel A. MILLER. Melamine And Derivatives Of Melamine. *Chemical Reviews* [online]. 1958, **58**(1), 131–172. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr50019a004
- [86] BADRUNNESSA, AA Shaikh, M. S. RAHMAN, N. A. PASHA a Pradip K. BAKSI. Voltammetric studies of the interaction of copper(II) with melamine in Britton-Robinson buffer solution. *Bangladesh Journal of Scientific Research* [online]. 2011, **24**(2), 107–116. ISSN 2408-8447. Dostupné z: doi:10.3329/bjsr.v24i2.10767

- [87] GAWANDE, Manoj B., Rajesh K. PANDEY a Radha V. JAYARAM. Role of mixed metal oxides in catalysis science – versatile applications in organic synthesis. *Catalysis Science & Technology* [online]. 2012, **2**(6), 1113–1125. ISSN 2044-4761. Dostupné z: doi:10.1039/C2CY00490A
- [88] TANABE, Kozo a Wolfgang F. HÖLDERICH. Industrial application of solid acid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General* [online]. 1999, **181**(2), 399–434. ISSN 0926-860X. Dostupné z: doi:10.1016/S0926-860X(98)00397-4
- [89] CORMA, Avelino, Sharifah Bee Abd HAMID, Sara IBORRA a Alexandra VELTY. Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *Journal of Catalysis* [online]. 2005, **234**(2), 340–347. ISSN 0021-9517. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcat.2005.06.023
- [90] ZACCHERIA, Federica, Nicola SCOTTI a Nicoletta RAVASIO. The Role of Copper in the Upgrading of Bioalcohols. *ChemCatChem* [online]. 2018, **10**(7), 1526–1535. ISSN 1867-3899. Dostupné z: doi:10.1002/cctc.201701844
- [91] FADONI, M. a L. LUCARELLI. Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications. In: A. DĄBROWSKI, ed. *Studies in Surface Science and Catalysis* [online]. B.m.: Elsevier, 1999 [vid. 2025-03-16], Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection, s. 177–225. ISBN 978-0-444-50165-3. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2991(99)80553-9
- [92] RAJA, Pavan M. V. a Andrew R. BARRON. 5.3: Temperature-Programmed Desorption Mass Spectroscopy Applied in Surface Chemistry. *Chemistry LibreTexts* [online]. 14. červenec 2016 [vid. 2025-03-16]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/05%3A_Reactions_Kinetics_and_Pathways/5.03%3A_Temperature-Programmed_Desorption_Mass_Spectroscopy_Applied_in_Surface_Chemistry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/05%3A_Reactions_Kinetics_and_Pathways/5.03%3A_Temperature-Programmed_Desorption_Mass_Spectroscopy_Applied_in_Surface_Chemistry)
- [93] ISHII, Takafumi a Takashi KYOTANI. Chapter 14 - Temperature Programmed Desorption. In: Michio INAGAKI a Feiyu KANG, ed. *Materials Science and Engineering of Carbon* [online]. B.m.: Butterworth-Heinemann, 2016 [vid. 2025-03-16], s. 287–305. ISBN 978-0-12-805256-3. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-805256-3.00014-3

- [94] WACHS, Israel E. a Miguel A. BAÑARES, ed. *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2023 [vid. 2025-03-16]. Springer Handbooks. ISBN 978-3-031-07124-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-031-07125-6
- [95] JENSEN, J. R, T JOHANNESSEN a H LIVBJERG. An improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2004, **266**(1), 117–122. ISSN 0926-860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2004.02.009
- [96] KARELOVIC, Alejandro a Patricio RUIZ. The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts. *Catalysis Science & Technology* [online]. 2015, **5**(2), 869–881. ISSN 2044-4761. Dostupné z: doi:10.1039/C4CY00848K
- [97] POSPELOVA, Violetta, Jaroslav AUBRECHT, Kateřina PACULTOVÁ, Miloslav LHOTKA, Oleg KIKHTYANIN a David KUBIČKA. Does the structure of CuZn hydroxycarbonate precursors affect the intrinsic hydrogenolysis activity of CuZn catalysts? *Catalysis Science & Technology* [online]. 2020, **10**(10), 3303–3314. ISSN 2044-4761. Dostupné z: doi:10.1039/D0CY00143K
- [98] KONG, Xiang-peng, Xin-ming YOU, Pei-hong YUAN, Yue-huan WU, Rui-hong WANG a Jian-gang CHEN. Influence of dopants on the structure and catalytic features of the Cu/ZnO catalyst for dimethyl oxalate hydrogenation to ethylene glycol. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* [online]. 2023, **51**(6), 794–803. ISSN 1872-5813. Dostupné z: doi:10.1016/S1872-5813(22)60073-2
- [99] DVOŘÁK, Bohumír, Antonín HUDEC a Josef PAŠEK. Measurements of specific copper surface area by a pulse chromatographic technique. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* [online]. 1989, **54**(6), 1514–1529. ISSN 1212-6950, 0010-0765. Dostupné z: doi:10.1135/cccc19891514
- [100] EVANS, J. W., M. S. WAINWRIGHT, A. J. BRIDGEWATER a D. J. YOUNG. On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide. *Applied Catalysis* [online]. 1983, **7**(1), 75–83. ISSN 0166-9834. Dostupné z: doi:10.1016/0166-9834(83)80239-5

- [101] YOON, Se-Rah, Joong-Kee LEE, Jae-Beck JU, Byung-Won CHO a Dal-Keun PARK. Influence of Carbon Black as a Conductor on Electrode Characteristics for Lithium Secondary Battery. *Carbon letters*. 2002, 3(1), 17–24. ISSN 1976-4251.
- [102] Gas Adsorption - Micromeritics. *Micromeritics* [online]. c2025 [vid. 2025-03-17]. Dostupné z: <https://micromeritics.com/gas-adsorption/>
- [103] *Stanovení specifických povrchů pevných látek* [online]. B.m.: Ústav anorganické technologie. 2009. Dostupné z: https://old.vscht.cz/kat/download/lab_povrchy.pdf
- [104] BULÁNEK, Roman. *Povrchové jevy na pevných látkách* [online]. První vydání. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-908-1. Dostupné z: <https://eshop.upce.cz/epub/9004680/>
- [105] SOTOMAYOR, Francisco J., K. CYCHOSZ a M. THOMMES. Characterization of Micro / Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. In: [online]. 2018 [vid. 2025-03-17]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/Characterization-of-Micro-Mesoporous-Materials-by-%3A-Sotomayor-Cychosz/b382637404982062d83db176d63c0dc42fdb6e1>
- [106] PIRNGRUBER, Gerhard. Physisorption and pore size analysis. In: [online]. Prezentace. B.m. 2020. Dostupné z: <https://ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/chab/icb/van-bokhoven-group-dam/coursework/Characterization-Techniques/2020/physisorption%20pore%20size%20analysis%202020.pdf>
- [107] MOHAMMED, Alaa, Azal U. AHMED, Hanan IBRAHEEM, Mohammed KADHOM a Emad YOUSIF. Physisorption theory of surface area and porosity determination: A short review. *AIP Conference Proceedings* [online]. 2022, 2450(1), 020007. ISSN 0094-243X. Dostupné z: doi:10.1063/5.0093583
- [108] THOMMES, Matthias, Katsumi KANEKO, Alexander V. NEIMARK, James P. OLIVIER, Francisco RODRIGUEZ-REINOSO, Jean ROUQUEROL a Kenneth S. W. SING. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2015, 87(9–10), 1051–1069. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:10.1515/pac-2014-1117

- [109] SKALNY, Jan a Nataliya HEARN. 13 - Surface Area Measurements. In: V. S. RAMACHANDRAN a James J. BEAUDOIN, ed. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology* [online]. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2001 [vid. 2025-03-18], s. 505–527. ISBN 978-0-8155-1437-4. Dostupné z: doi:10.1016/B978-081551437-4.50016-3
- [110] WANG, Zhenyang, Yuanping CHENG, Gang WANG, Guanhua NI a Liang WANG. Comparative analysis of pore structure parameters of coal by using low pressure argon and nitrogen adsorption. *Fuel* [online]. 2022, **309**, 122120. ISSN 0016-2361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2021.122120
- [111] CHEN, Keluo, Tingshan ZHANG, Xiaohui CHEN, Yingjie HE a Xing LIANG. Model construction of micro-pores in shale: A case study of Silurian Longmaxi Formation shale in Dianqianbei area, SW China. *Petroleum Exploration and Development* [online]. 2018, **45**(3), 412–421. ISSN 1876-3804. Dostupné z: doi:10.1016/S1876-3804(18)30046-6
- [112] ISLAMOGLU, Timur, Karam B. IDREES, Florencia A. SON, Zhijie CHEN, Seung-Joon LEE, Peng LI a Omar K. FARHA. Are you using the right probe molecules for assessing the textural properties of metal–organic frameworks? *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2021, **10**(1), 157–173. ISSN 2050-7496. Dostupné z: doi:10.1039/D1TA08021K
- [113] CULLITY, B. D. a S. R. STOCK. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3rd edition. Upper Saddle River, NJ: Pearson, 2001. ISBN 978-0-201-61091-8.
- [114] ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Druhé vydání. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
- [115] TOMÁŠEK, Vladimír a Viktor KANICKÝ. *Zásady a možnosti analýzy anorganických látek*. První vydání. Český Těšín: 2 THETA ASE s.r.o., 2014. ISBN 978-80-88279-06-8.
- [116] X-ray Diffraction (XRD). *Anton Paar* [online]. c2025. Dostupné z: <https://wiki.anton-paar.com/en/x-ray-diffraction-xrd/>
- [117] VAN ACKER, Jakob. *Cone-Beam Computed Tomography in Paediatric Dentistry - Aspects of justification and optimisation* [online]. Belgium, 2021. Thesis. Ghent University.

Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/353144248_Cone-Beam_Computed_Tomography_in_Paediatric_Dentistry_-Aspects_of_justification_and_optimisation](https://www.researchgate.net/publication/353144248_Cone-Beam_Computed_Tomography_in_Paediatric_Dentistry_-_Aspects_of_justification_and_optimisation)

[118] ZÁRUBA, Kamil. *Analytická chemie 2. díl*. První vydání. Praha: VŠCHT, 2025. ISBN 978-80-7080-951-8.

[119] ALI, Ali Salman. Application of Nanomaterials in Environmental Improvement. In: *Nanotechnology and the Environment* [online]. B.m.: IntechOpen, 2020 [vid. 2025-03-23]. ISBN 978-1-78985-671-2. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.91438

[120] AL-HAKKANI, Mostafa F. Guideline of inductively coupled plasma mass spectrometry "ICP-MS": fundamentals, practices, determination of the limits, quality control, and method validation parameters. *SN Applied Sciences* [online]. 2019, 1(7), 791. ISSN 2523-3971. Dostupné z: doi:10.1007/s42452-019-0825-5

[121] ICP-MS Overview. *Agilent* [online]. c2025. Dostupné z: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms/what-is-icp-ms-icp-ms-faqs>

[122] *AGILENT-ICP-MS-Table* [online]. B.m.: Agilent Technologies. 2019. Dostupné z: <https://www.duratec.de/images/produkte-neu/spektroskopie/elementaranalyse/AGILENT-ICP-MS-Table.pdf>

[123] MIHALJEVIC, M., L. STRNAD a O. SEBEK. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Geochemistry. *Chemické listy* [online]. 2004, 98(3) [vid. 2025-03-23]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://w.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/2151>

[124] ŠVANCARA, Ivan. *Analýza anorganických materiálů (Učební text)*. První vydání. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2024. ISBN 978-80-7560-530-6.

[125] BEGEROW, Jutta a Lothar DUNEMANN. Sample Preparation for Trace Analysis. In: *Handbook of Analytical Techniques* [online]. First Edition. Weinheim: John Wiley & Sons, Ltd, 2001 [vid. 2025-03-23], s. 77–108. ISBN 978-3-527-61832-3. Dostupné z: doi:10.1002/9783527618323.ch6

[126] SCHÖNBÄCHLER, Maria. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). In: William M. WHITE, ed. *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth* [online]. Cham: Springer International

Publishing, 2016 [vid. 2025-03-23], s. 1–6. ISBN 978-3-319-39193-9. Dostupné z: [doi:10.1007/978-3-319-39193-9_111-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_111-1)

[127] MAZARAKIOTI, Eleni C., Anastasios ZOTOS, Anna-Akrivi THOMATOU, Achilleas KONTOGEOGOS, Angelos PATAKAS a Athanasios LADAVOS. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), a Useful Tool in Authenticity of Agricultural Products' and Foods' Origin. *Foods* [online]. 2022, **11**(22), 3705. ISSN 2304-8158. Dostupné z: [doi:10.3390/foods11223705](https://doi.org/10.3390/foods11223705)

[128] BROWN, Michael E., ed. *Introduction to Thermal Analysis* [online]. Second Edition. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004 [vid. 2025-04-19]. Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry. ISBN 978-1-4020-0472-8. Dostupné z: [doi:10.1007/0-306-48404-8](https://doi.org/10.1007/0-306-48404-8)

[129] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza* [online]. První vydání. Olomouc: Univerzita Palackého, 2011. Dostupné z: https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/katedry/afc/Studijni_materialy/Termicka_analyza.pdf

[130] *Simultaneous Thermal Analyzer – STA 449 F5 Jupiter®* [online]. B.m.: Netzsch, 2023. Dostupné z: https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/e/7/9/6/e796f7361432facdefd82d616296d644353ace37/STA_449_F5_Jupiter_en_web.pdf

[131] FATAHI, Hazhir, Jérôme CLAVERIE a Sébastien PONCET. Thermal Characterization of Phase Change Materials by Differential Scanning Calorimetry: A Review. *Applied Sciences* [online]. 2022, **12**(23), 12019. ISSN 2076-3417. Dostupné z: [doi:10.3390/app122312019](https://doi.org/10.3390/app122312019)

[132] Soil heat flux sensor Hukseflux HFP01 SDI-12. *EMS Brno* [online]. c2005 2025. Dostupné z: http://www.emsbrno.cz/p.axd/en/Soil.heat.flux.sensor.Hukseflux.HFP01.SDI_t_12.html

[133] A Heat Flux Sensor. *AZO Sensors* [online]. 2012. Dostupné z: <https://www.azosensors.com/article.aspx?ArticleID=28>

[134] GHANBARI, Elmira, Stephen J. PICKEN a Jan H. VAN ESCH. Analysis of differential scanning calorimetry (DSC): determining the transition temperatures, and

- enthalpy and heat capacity changes in multicomponent systems by analytical model fitting. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2023, **148**(22), 12393–12409. ISSN 1588-2926. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-023-12356-1
- [135] MUNIANDY, Lingeswarran, Farook ADAM, Abdul Rahman MOHAMED, Anwar IQBAL a Nur Ruzaina Abdul RAHMAN. Cu²⁺ coordinated graphitic carbon nitride (Cu-g-C₃N₄) nanosheets from melamine for the liquid phase hydroxylation of benzene and VOCs. *Applied Surface Science* [online]. 2017, **398**, 43–55. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.103
- [136] CHEN, Chi, Chun-Wei YEY a Jhy-Der CHEN. Syntheses, structures and thermal properties of two new copper(II) melamine complexes. *Polyhedron* [online]. 2006, **25**(6), 1307–1312. ISSN 0277-5387. Dostupné z: doi:10.1016/j.poly.2005.09.020
- [137] WILES, Austin B., Daniel BOZZUTO, Christopher L. CAHILL a Robert D. PIKE. Copper (I) and (II) complexes of melamine. *Polyhedron* [online]. 2006, **25**(3), 776–782. ISSN 0277-5387. Dostupné z: doi:10.1016/j.poly.2005.08.022
- [138] LIU, Zongyang, Jie LI, Yuan TAN, Luyao GUO a Yunjie DING. Copper Supported on MgAlO_x and ZnAlO_x Porous Mixed-Oxides for Conversion of Bioethanol via Guerbet Coupling Reaction. *Catalysts* [online]. 2022, **12**(10), 1170. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal12101170
- [139] YUAN, Liyuan, Ming ZHANG, Guoli FAN a Feng LI. Remarkably boosting ethanol upgrading to higher alcohols through cooperative catalysis of surface-interface multiple-active sites on nitrogen-doped carbon decorated copper-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2024, **343**, 123488. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2023.123488
- [140] THIEL, J. P., C. K. CHIANG a K. R. POEPELMEIER. Structure of lithium aluminum hydroxide dihydrate (LiAl₂(OH)₇·2H₂O). *Chemistry of Materials* [online]. 1993, **5**(3), 297–304. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm00027a011
- [141] SERNA, Carlos J., Jose L. RENDON a Juan E. IGLESIAS. Crystal-Chemical Study of Layered [Al₂Li(OH)₆]^{+X-}·nH₂O. *Clays and Clay Minerals* [online]. 1982, **30**(3), 180–184. ISSN 0009-8604, 1552-8367. Dostupné z: doi:10.1346/CCMN.1982.0300303
- [142] THOMAS, Grace S. a P. Vishnu KAMATH. The double hydroxide of Al with Li: mechanism of formation and reversible thermal behavior. *Materials Research Bulletin*

- [online]. 2002, **37**(4), 705–713. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:10.1016/S0025-5408(02)00687-6
- [143] FOGG, Andrew M., Amal J. FREIJ a Gordon M. PARKINSON. Synthesis and Anion Exchange Chemistry of Rhombohedral Li/Al Layered Double Hydroxides. *Chemistry of Materials* [online]. 2002, **14**(1), 232–234. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm0105099
- [144] HERNANDEZ, M. J., M. A. ULIBARRI, J. CORNEJO, M. J. PEÑA a C. J. SERNA. Thermal stability of aluminium hydroxycarbonates with monovalent cations. *Thermochimica Acta* [online]. 1985, **94**(2), 257–266. ISSN 0040-6031. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6031(85)85269-2
- [145] JIMENEZ-BECERRIL, Jaime a Irma GARCÍA-SOSA. Synthesis of lithium aluminate by thermal decomposition of a lithium dawsonite-type precursor. *Journal of Ceramic Processing Research* [online]. 2011, **12**(1), 52–56. ISSN 1229-9162. Dostupné z: doi:10.36410/jcpr.2011.12.1.52
- [146] MICHELE, Alessandro Di, Elisa BOCCALON, Ferdinando COSTANTINO, Maria BASTIANINI, Riccardo VIVANI a Morena NOCCHETTI. Insight into the synthesis of LDH using the urea method: morphology and intercalated anion control. *Dalton Transactions* [online]. 2024, **53**(30), 12543–12553. ISSN 1477-9234. Dostupné z: doi:10.1039/D4DT01529K
- [147] FAMERY, Roger, Francine QUEYROUX, Jean-Claude GILLES a Paulette HERPIN. Etude structurale de la forme ordonnée de LiAl₅O₈. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 1979, **30**(2), 257–263. ISSN 0022-4596. Dostupné z: doi:10.1016/0022-4596(79)90107-5
- [148] SMRČOK, L, V. LANGER a J. KŘEŠŤAN. γ -Alumina: a single-crystal X-ray diffraction study. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* [online]. 2006, **62**(9), i83–i84. ISSN 0108-2701. Dostupné z: doi:10.1107/S0108270106026850
- [149] BIN MOBARAK, Mashrafi, Md. Sahadat HOSSAIN, Fariha CHOWDHURY a Samina AHMED. Synthesis and characterization of CuO nanoparticles utilizing waste fish scale and exploitation of XRD peak profile analysis for approximating the

structural parameters. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2022, **15**(10), 104117. ISSN 1878-5352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2022.104117

[150] VOLANTI, Diogo P., Marcelo O. ORLANDI, Juan ANDRÉS a Elson LONGO. Efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO sea urchin-like architectures via a mesoscale self-assembly. *CrystEngComm* [online]. 2010, **12**(6), 1696–1699. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/B922978G

[151] SAHU, Sibananda, Subhankar PATI a Niharbala DEVI. A Detailed Kinetic Analysis of the Environmentally Friendly Leaching of Spent Lithium-Ion Batteries Using Monocarboxylic Acid. *Metals* [online]. 2023, **13**(5), 947. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met13050947

[152] KHOSRAVI, Javad. *Production of lithium peroxide and lithium oxide in an alcohol medium* [online]. Canada, 2007 [vid. 2025-05-03]. Thesis. McGill University. Dostupné z: <https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/6108vg687>

[153] GWON, Hyeokjo, Sung-Wook KIM, Young-Uk PARK, Jihyun HONG, Gerbrand CEDER, Seokwoo JEON a Kisuk KANG. Ion-Exchange Mechanism of Layered Transition-Metal Oxides: Case Study of LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂. *Inorganic Chemistry* [online]. 2014, **53**(15), 8083–8087. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/ic501069x

[154] RIZESCU, Claudiu-Eduard, Chao SUN, Florica PAPA, Paul MEREUȚĂ, Constantin Cătălin NEGRILĂ, Ionel POPESCU, Patrick DA COSTA, Adriana URDĂ a Ioan-Cezar MARCU. Effect of Mg/Al Molar Ratio on the Catalytic Performance of Cu-MgAlO Mixed Oxide Catalysts in the Hydrodeoxygenation of Benzyl Alcohol. *Energy & Fuels* [online]. 2025, **39**(16), 7790–7804. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/acs.energyfuels.5c00292

[155] HATTORI, Masatomo, Takato HATTORI a Masakuni OZAWA. The chemical state and Cu⁺ stability for three-way catalytic performance of Cu-added Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2024, **670**, 119515. ISSN 0926-860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2023.119515

[156] HUANG, Yi, Xinguo XI, Xiaowei CHEN, Jiancheng ZHOU, Shi CHEN, Shuai GAO, Ying WANG, Shoucheng HE a Qi XU. *Performance Evaluation and Mechanism Research of CuO-Al₂O₃ Catalysts Prepared Using Different Methods in CO₂ Hydrogenation for Methanol Production* [online]. SSRN Scholarly Paper. Rochester, NY: Social Science

Research Network. 23. srpen 2023 [vid. 2025-05-02]. Dostupné z: doi:10.2139/ssrn.4549149

[157] LUO, Meng-Fei, Ping FANG, Mai HE a Yun-Long XIE. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2005, **239**(1), 243–248. ISSN 1381-1169. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2005.06.029

[158] JRABA, Nawel, Thabet MAKHLOUF, Gerard DELAHAY a Hassib TOUNSI. Catalytic activity of Cu/ η -Al₂O₃ catalysts prepared from aluminum scraps in the NH₃-SCO and in the NH₃-SCR of NO. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2022, **29**(6), 9053–9064. ISSN 1614-7499. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-021-16206-1

[159] WANG, Zhipeng, Zhuzhu NIU, Quantai HAO, Lijun BAN, Haitao LI, Yongxiang ZHAO a Zheng JIANG. Enhancing the Ethynylation Performance of CuO-Bi₂O₃ Nanocatalysts by Tuning Cu-Bi Interactions and Phase Structures. *Catalysts* [online]. 2019, **9**(1), 35. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal9010035

[160] SUN, Chuanzhi, Jie ZHU, Yuanyuan LV, Lei QI, Bin LIU, Fei GAO, Keqin SUN, Lin DONG a Yi CHEN. Dispersion, reduction and catalytic performance of CuO supported on ZrO₂-doped TiO₂ for NO removal by CO. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2011, **103**(1), 206–220. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2011.01.028

[161] WAN, Haiqin, Zhe WANG, Jie ZHU, Xiaowei LI, Bin LIU, Fei GAO, Lin DONG a Yi CHEN. Influence of CO pretreatment on the activities of CuO/ γ -Al₂O₃ catalysts in CO + O₂ reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2008, **79**(3), 254–261. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2007.10.025

[162] TU, Yao-Jen a Yu-Wen CHEN. Effects of Alkali Metal Oxide Additives on Cu/SiO₂ Catalyst in the Dehydrogenation of Ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2001, **40**(25), 5889–5893. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie010272q

[163] LIU, Xiu, Jianwei HAO a Sabyasachi GAAN. Recent studies on the decomposition and strategies of smoke and toxicity suppression for polyurethane

based materials. *RSC Advances* [online]. 2016, **6**(78), 74742–74756. ISSN 2046-2069.

Dostupné z: [doi:10.1039/C6RA14345H](https://doi.org/10.1039/C6RA14345H)

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 Vzhled připravených Li-Al MMOs.....	174
Příloha 2 Vzhled vzorků impregnovaných melaminem před pyrolýzou.....	174
Příloha 3 Vzhled vzorků bez melaminu před pyrolýzou.....	175
Příloha 4 Vzhled vzorků impregnovaných melaminem po pyrolýze	175
Příloha 5 TPD-CO ₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=5:1	176
Příloha 6 TPD-CO ₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1	176
Příloha 7 TPD-CO ₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=2:1	177
Příloha 8 TPD-CO ₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:1	177
Příloha 9 TPD-CO ₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:2	178
Příloha 10 TPD-CO ₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:5	178
Příloha 11 Chemické složení mědí modifikovaných Li-Al MMOs i se směrodatnými odchyškami	179
Příloha 12 TPD-CO ₂ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1 s 10 % Cu a melaminem	179
Příloha 13 TPD-CO ₂ záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1 s 10 % Cu bez melaminu	180
Příloha 14 TPR-H ₂ záznamy Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem (po oxidaci N ₂ O)	180
Příloha 15 TPR-H ₂ záznamy Li-Al MMOs s 2 % Cu a melaminem (po oxidaci N ₂ O)	181
Příloha 16 TPR-H ₂ záznamy Li-Al MMOs s 0,6 % Cu a melaminem (po oxidaci N ₂ O)	181
Příloha 17 TPR-H ₂ záznamy Li-Al MMOs s 10 % Cu (po oxidaci N ₂ O).....	182

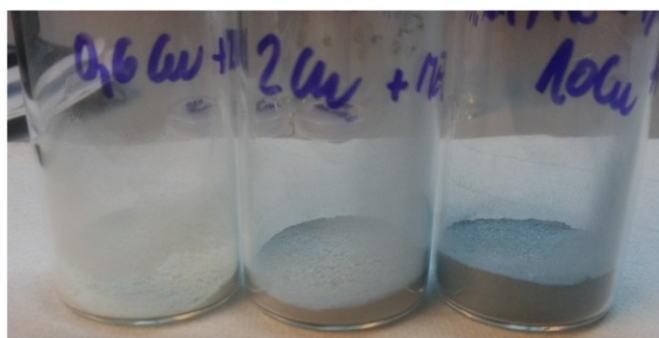
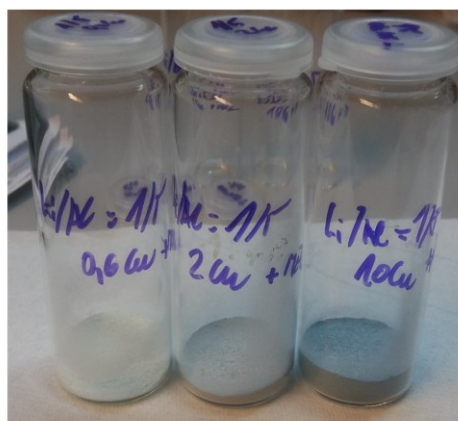
PŘÍLOHY

Li-Al MMOs



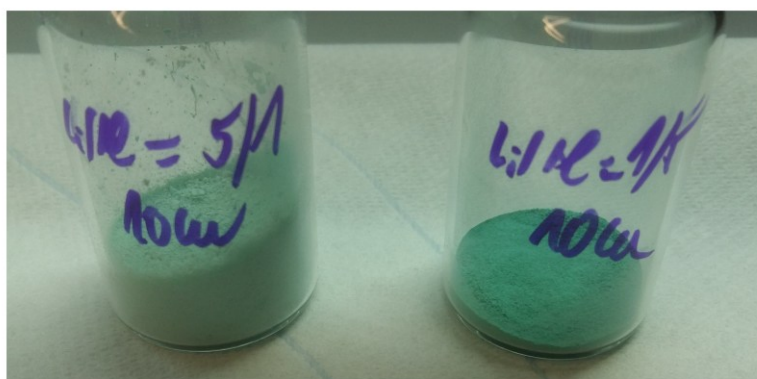
Příloha 1 Vzhled připravených Li-Al MMOs

Vzorky impregnované melaminem před pyrolýzou



Příloha 2 Vzhled vzorků impregnovaných melaminem před pyrolýzou

Vzorky bez melaminu před pyrolýzou

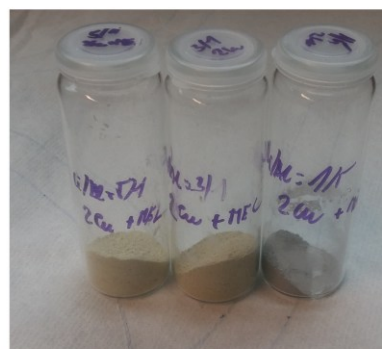


Příloha 3 Vzhled vzorků bez melaminu před pyrolýzou

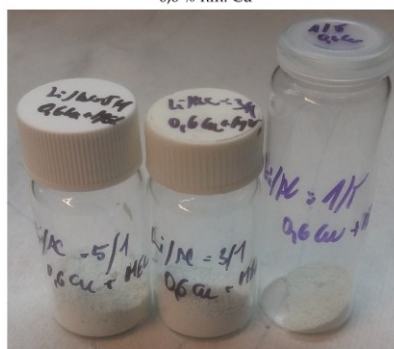
10 % hm. Cu



2 % hm. Cu

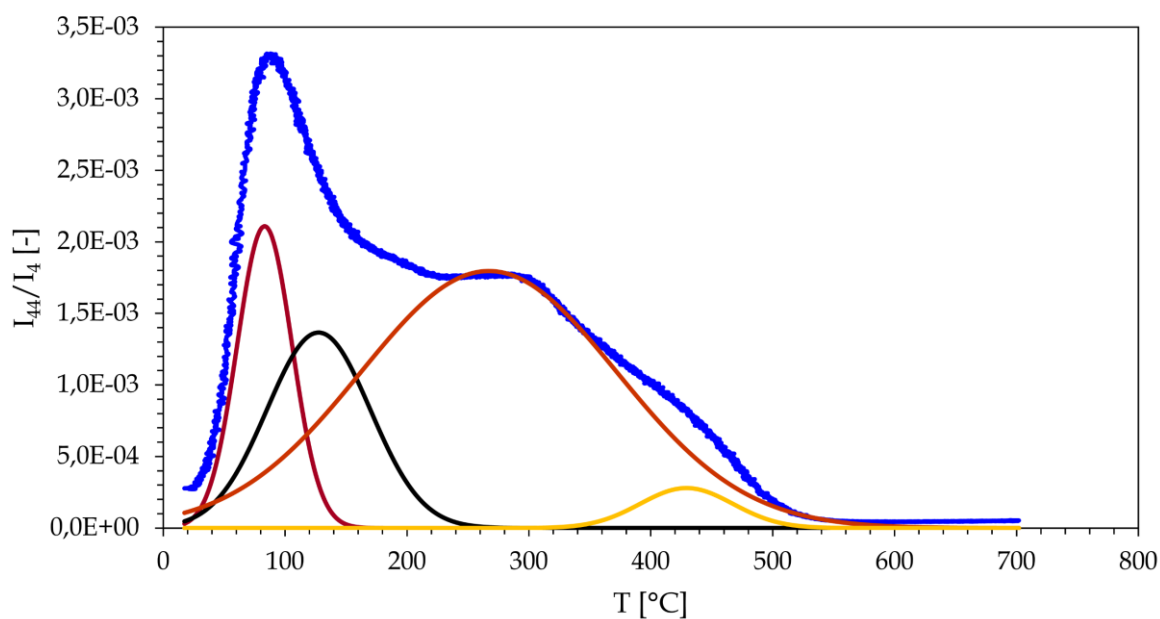


0,6 % hm. Cu



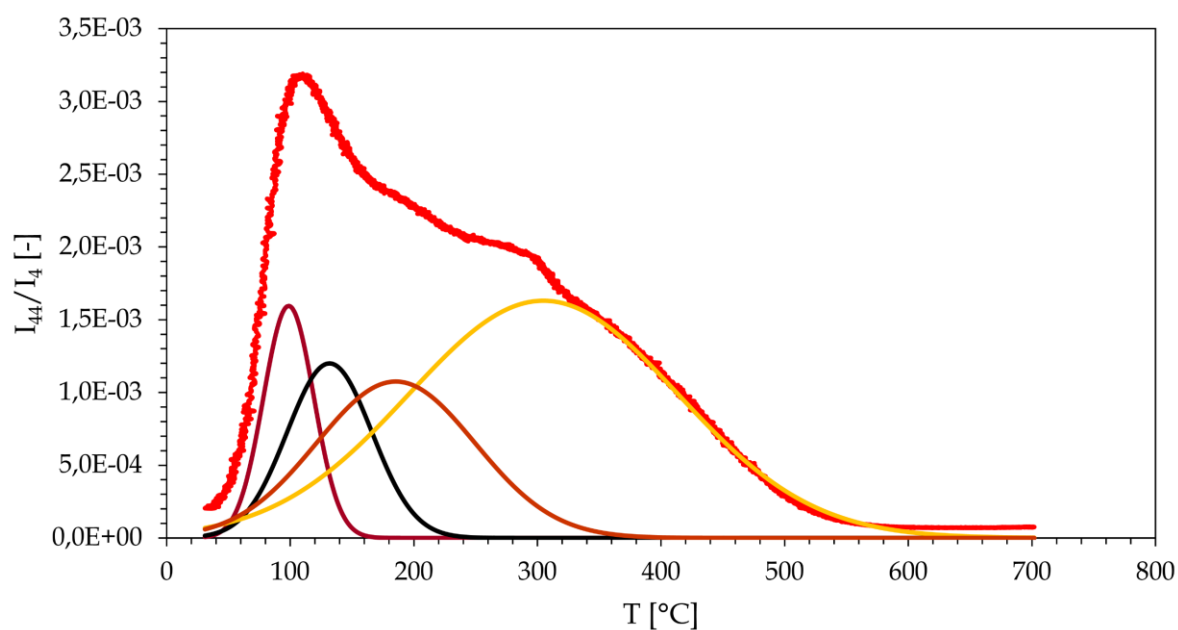
Příloha 4 Vzhled vzorků impregnovaných melaminem po pyrolýze

TPD-CO₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=5:1



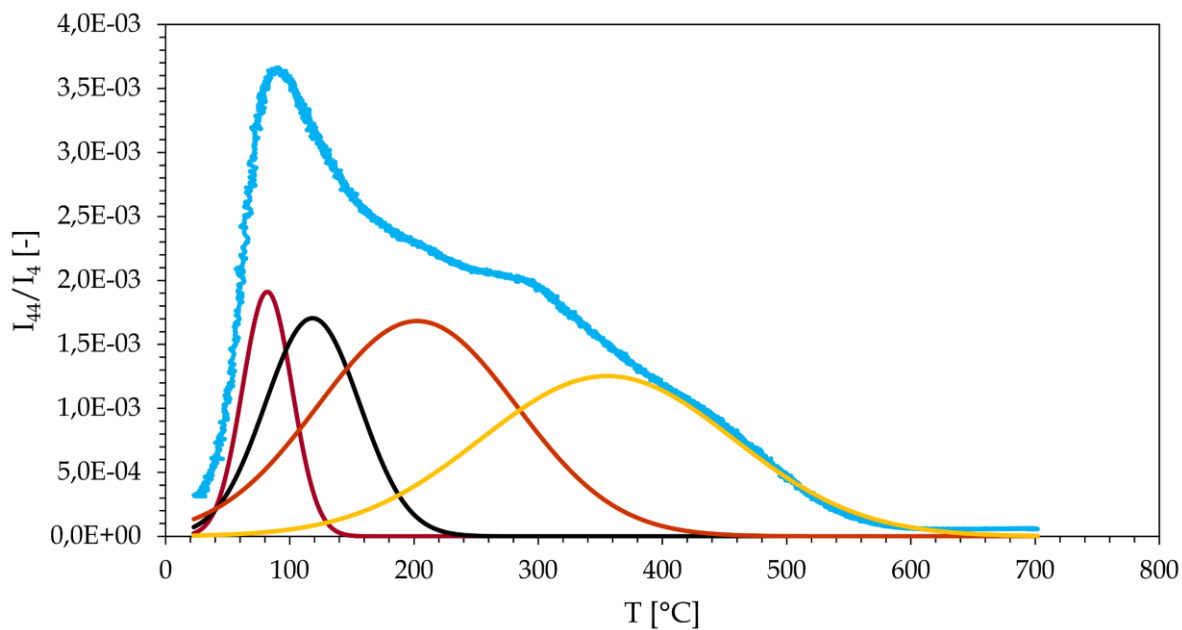
Příloha 5 TPD-CO₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=5:1

TPD-CO₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1



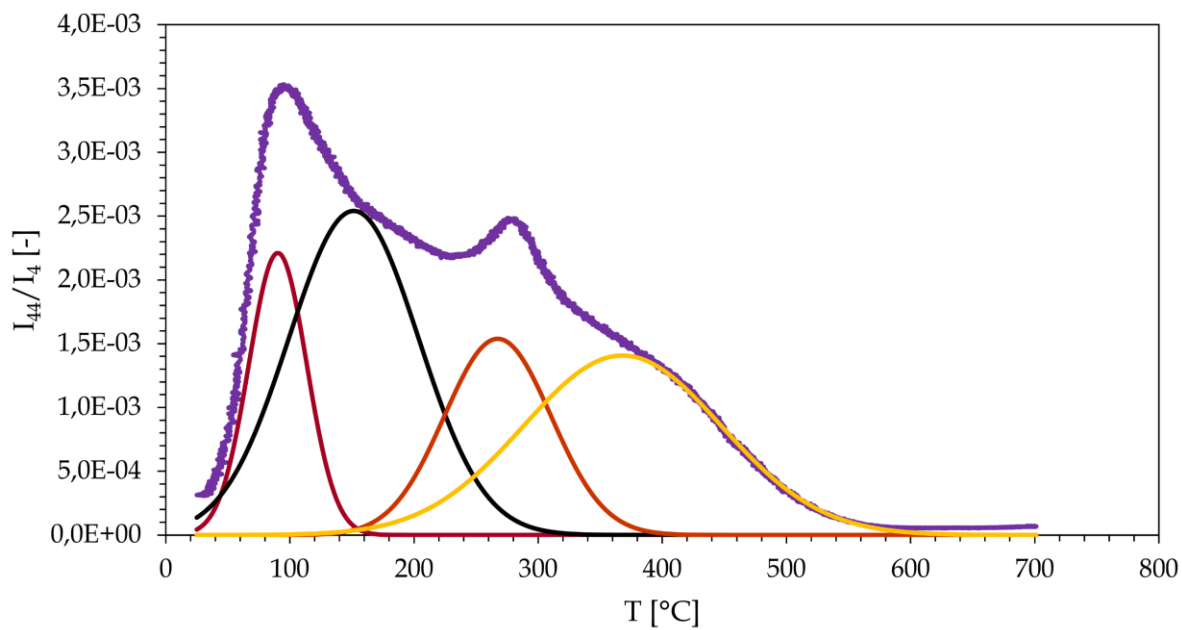
Příloha 6 TPD-CO₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1

TPD-CO₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=2:1



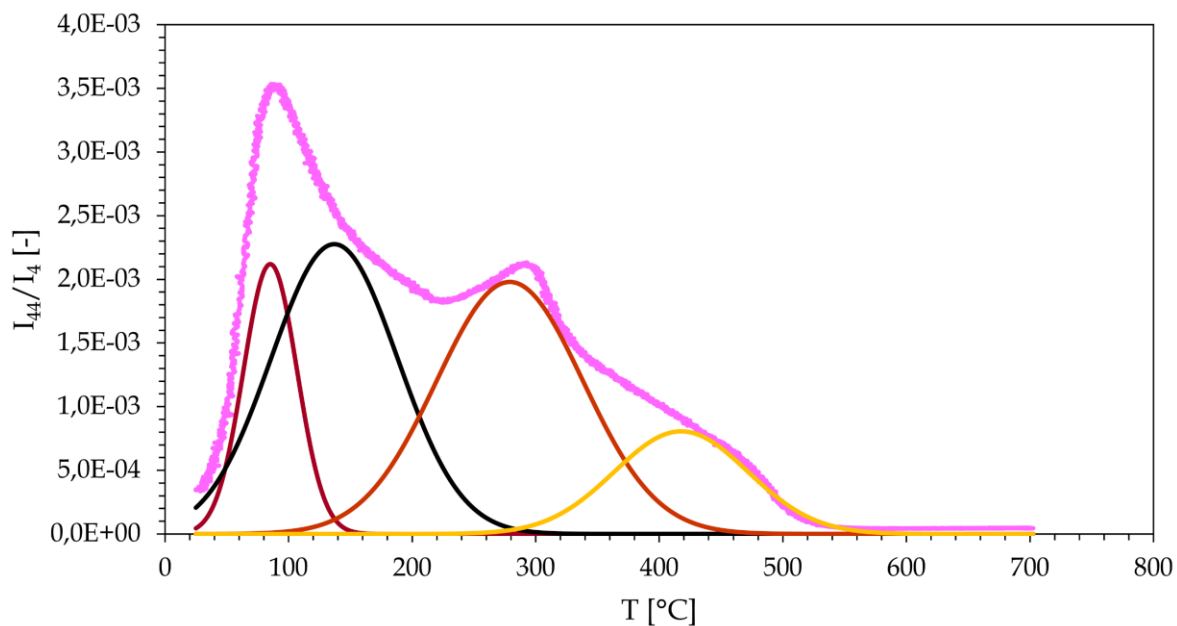
Příloha 7 TPD-CO₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=2:1

TPD-CO₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:1



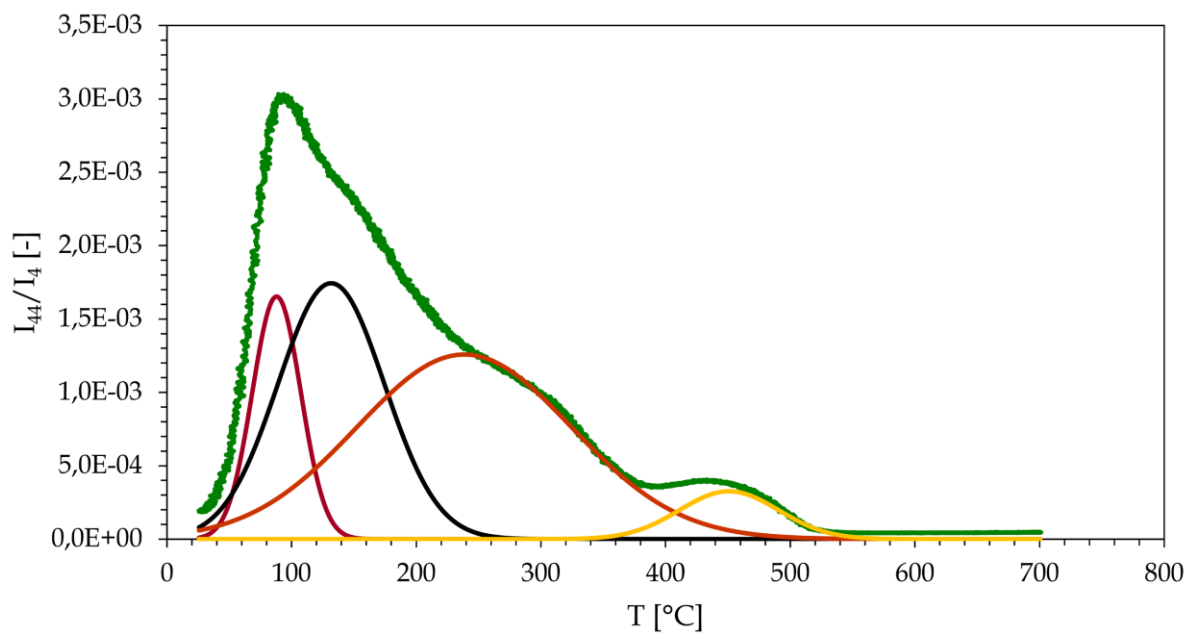
Příloha 8 TPD-CO₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:1

TPD-CO₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:2



Příloha 9 TPD-CO₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:2

TPD-CO₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:5

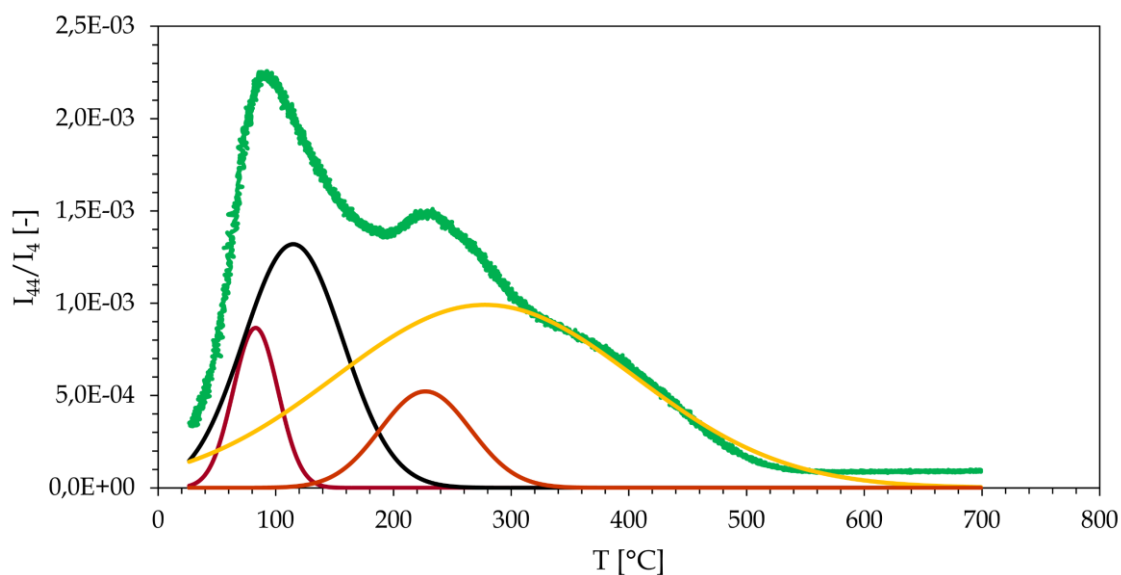


Příloha 10 TPD-CO₂ záznam pro Li-Al MMOs s Li/Al=1:5

$\left(\frac{n_{Li}}{n_{Al}}\right)_{vst.}$ (-)	$w_{Cu-T}, \%$	$w_{Cu}, \%$	Složení
S melaminem			
5:1	9,94	$9,86 \pm 0,35$	$Li_{0,384 \pm 0,025} Cu_{0,095 \pm 0,006} Al_1$
3:1	9,99	$9,97 \pm 0,36$	$Li_{0,332 \pm 0,018} Cu_{0,098 \pm 0,005} Al_1$
1:5	9,99	$8,57 \pm 0,30$	$Li_{0,093 \pm 0,004} Cu_{0,081 \pm 0,004} Al_1$
5:1	1,99	$1,95 \pm 0,08$	$Li_{0,440 \pm 0,027} Cu_{0,019 \pm 0,001} Al_1$
3:1	2,00	$1,84 \pm 0,09$	$Li_{0,348 \pm 0,020} Cu_{0,018 \pm 0,001} Al_1$
1:5	2,04	$1,83 \pm 0,08$	$Li_{0,114 \pm 0,005} Cu_{0,017 \pm 0,001} Al_1$
5:1	0,63	$0,60 \pm 0,02$	$Li_{0,406 \pm 0,028} Cu_{0,006 \pm 0,000} Al_1$
3:1	0,62	$0,64 \pm 0,02$	$Li_{0,361 \pm 0,023} Cu_{0,006 \pm 0,000} Al_1$
1:5	0,61	$0,61 \pm 0,02$	$Li_{0,024 \pm 0,001} Cu_{0,006 \pm 0,000} Al_1$
Bez melaminu			
5:1	9,95	$9,08 \pm 0,29$	$Li_{0,372 \pm 0,019} Cu_{0,092 \pm 0,005} Al_1$
3:1	9,97	$8,20 \pm 0,34$	$Li_{0,329 \pm 0,018} Cu_{0,083 \pm 0,004} Al_1$
1:5	10,00	$8,44 \pm 0,27$	$Li_{0,095 \pm 0,005} Cu_{0,083 \pm 0,004} Al_1$

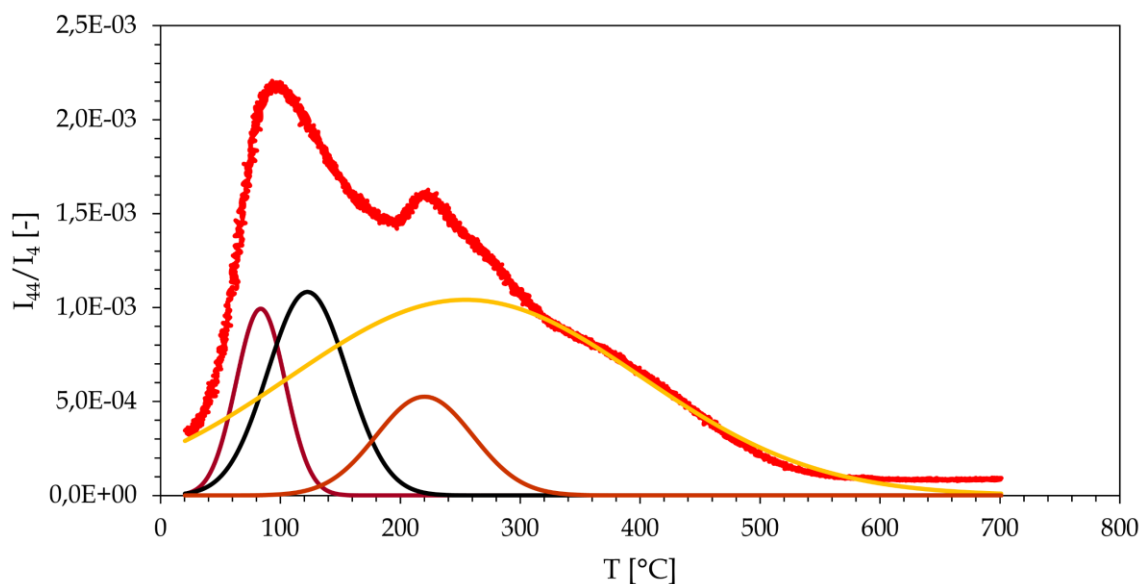
Příloha 11 Chemické složení mědi modifikovaných Li-Al MMOs i se směrodatnými odchylkami

TPD- CO_2 záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1 s 10 % Cu a melaminem



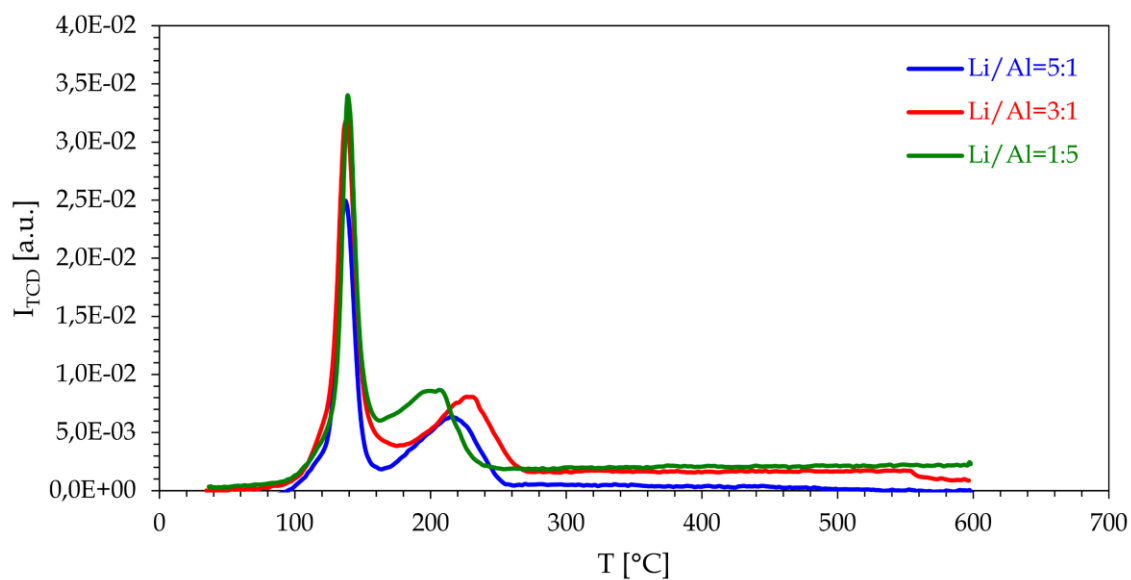
Příloha 12 TPD- CO_2 záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1 s 10 % Cu a melaminem

TPD- CO_2 záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1 s 10 % Cu bez melaminu



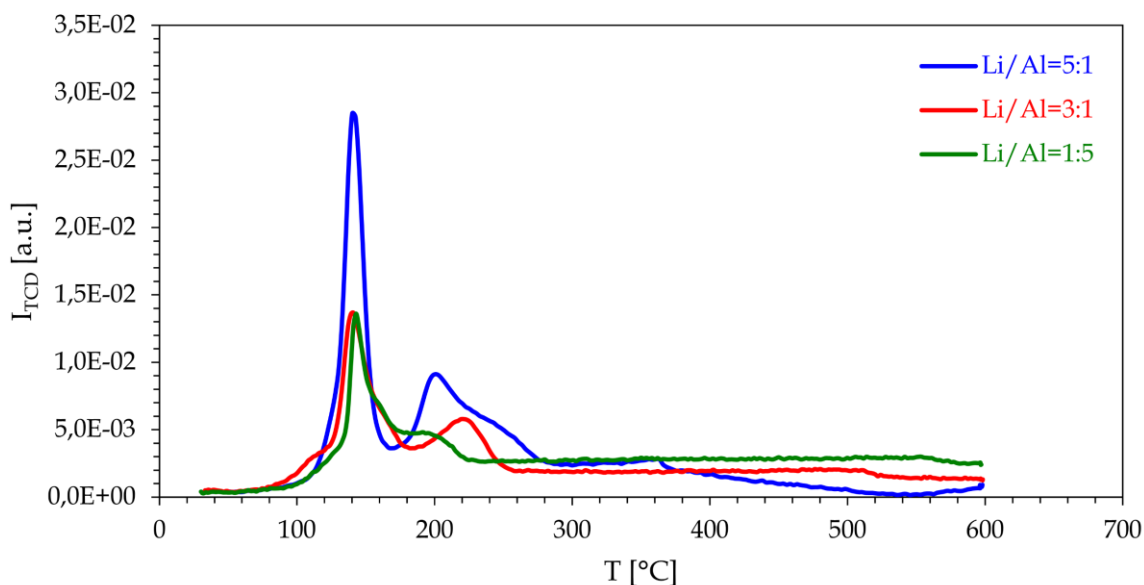
Příloha 13 TPD- CO_2 záznamy pro Li-Al MMOs s Li/Al=3:1 s 10 % Cu bez melaminu

TPR- H_2 záznamy Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem (po oxidaci N_2O)



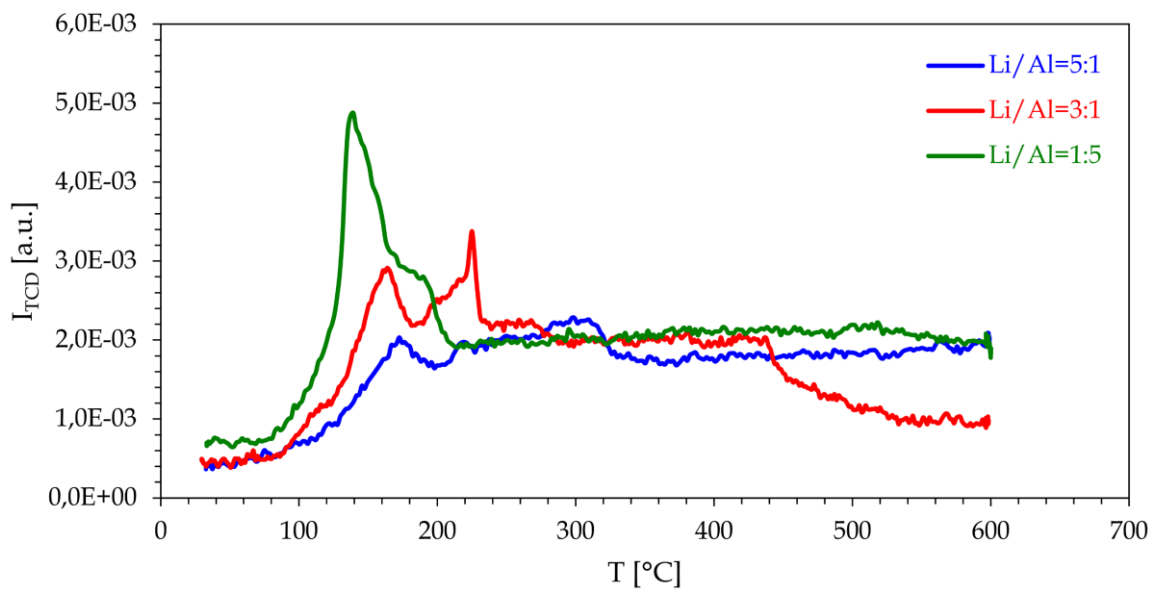
Příloha 14 TPR- H_2 záznamy Li-Al MMOs s 10 % Cu a melaminem (po oxidaci N_2O)

TPR-H₂ záznamy Li-Al MMOs s 2 % Cu a melaminem (po oxidaci N₂O)



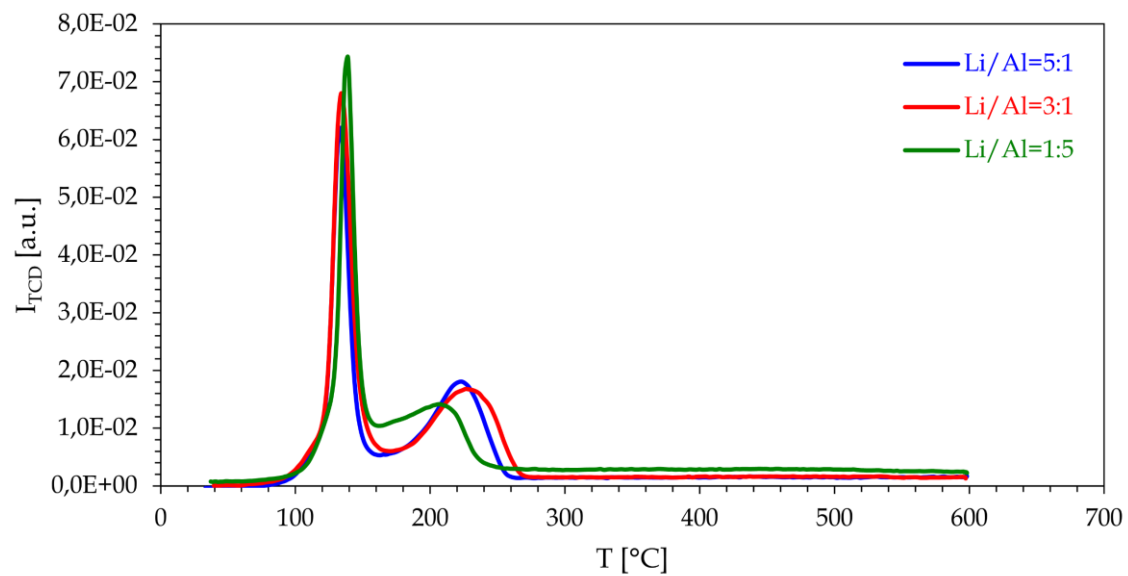
Příloha 15 TPR-H₂ záznamy Li-Al MMOs s 2 % Cu a melaminem (po oxidaci N₂O)

TPR-H₂ záznamy Li-Al MMOs s 0,6 % Cu a melaminem (po oxidaci N₂O)



Příloha 16 TPR-H₂ záznamy Li-Al MMOs s 0,6 % Cu a melaminem (po oxidaci N₂O)

TPR-H₂ záznamy Li-Al MMOs s 10 % Cu (po oxidaci N₂O)



Příloha 17 TPR-H₂ záznamy Li-Al MMOs s 10 % Cu (po oxidaci N₂O)