

Univerzita Pardubice
Fakulta Chemicko-technologická

Posouzení vlastností a využití NiMgAl hydrotalcitů a směsných oxidů
Bakalářská práce

2025

Jan Kryštof Šmehlík

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jan Kryštof Šmehlík**
Osobní číslo: **C22084**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Posouzení vlastností a využití NiMgAl hydrotalcitů a směsných oxidů**
Téma práce anglicky: **The assessment of properties and uses of NiMgAl hydrotalcites and mixed oxides**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

Vypracujte literární rešerši o vlastnostech a využití NiMgAl hydrotalcitů a z nich vzniklých směsných oxidů. V této oblasti se rovněž zaměřte na tzv. core-shell katalyzátory na bázi NiMgAl hydrotalcitů nebo směsných oxidů. Zhodnoťte i potenciál využití těchto typů materiálů v různých aplikacích.

V rámci experimentální části se pokuste připravit core-shell katalyzátor, a to NiMgAl hydrotalcit a případně jeho směsný oxid. Vyhodnoťte vlastnosti daného materiálu a porovnejte s katalyzátorem bez core-shell struktury.

Bakalářskou 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 bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Lada Dubnová, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 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 Posouzení vlastností a využití NiMgAl hydrotalcitů a směsných oxidů 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 25. 6. 2025

Jan Kryštof Šmehlík v.r.

Děkuji své rodině, která mě nesmírně podporovala po celou dobu studia, svým přátelům a spolužákům, se kterými jsme drželi pospolu, a zvláště děkuji Ing. Ladě Dubnové, PhD. za vedení a pomoc při psaní téhle práce.

ANOTACE

Bakalářská práce se zabývá vlastnostmi a využitím NiMgAl hydrotalcitů a směsných oxidů včetně jejich speciálních struktur typu core-shell. Teoretická část práce pojednává o struktuře, základních vlastnostech a výhodách hydrotalcitů a z nich příslušných směsných oxidů se zaměřením na NiMgAl hydrotalcity, jejich aplikaci v heterogenní katalýze a jejich speciální typ struktury core-shell.

Experimentální část se zabývá přípravou core-shell materiálu s jádrem oxidu křemičitého a na něm orientovaném NiMgAl hydrotalcitu a zároveň postupným vymýváním jádra za účelem vzniku NiMgAl hydrotalcitu typu shell. Struktura, povrchové a texturní vlastnosti a prvkové složení daných materiálů jsou zkoumány rentgenovou difrakční analýzou, skenovací elektronovou mikroskopií s energiově-disperzní spektroskopií a adsorpcí dusíku. Vedle toho je tato část zaměřena i na přípravu NiMgAl hydrotalcitem bez core-shell struktury a porovnání jejich vlastností.

KLÍČOVÁ SLOVA

NiMgAl hydrotalcity a směsné oxidy, core-shell struktura, Stöber proces přípravy oxidu křemičitého a jeho odstranění

TITLE

The assessment of properties and uses of NiMgAl hydrotalcites and mixed oxides

ANNOTATION

The bachelor's thesis focuses on the properties and application of NiMgAl hydrotalcite and its mixed oxides, including a special structure type of core-shell. The theoretical part of the thesis discusses the structure, basic properties, and benefits of hydrotalcite and its derived mixed oxides with a focus on NiMgAl hydrotalcite and its application in heterogenic catalysis and its special type of structure, core-shell.

The experimental part focuses on the preparation of core-shell material with a silicon dioxide core topped by oriented NiMgAl hydrotalcite with progressive removal of the core to create shell-type NiMgAl hydrotalcite. Its structure, surface, and texture properties are analyzed with X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, and nitrogen adsorption. Next, this part focuses on the preparation of NiMgAl hydrotalcite without core-shell structure and the comparison of its properties.

KEYWORDS

NiMgAl hydrotalcites and mixed oxides, core-shell structure, Stöber process for the preparation of silica and silica removal

Obsah

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	9
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	10
ÚVOD	11
1 Hydrotalcity	12
1.2 Metody přípravy hydrotalcitů	13
1.3 NiMgAl hydrotalcity.....	14
1.3.1 NiMgAl katalyzátory v dehydratačních a kondenzačních reakcích	14
1.3.2 NiMgAl katalyzátory v redoxních reakcích.....	16
1.4 Hydrotalcity typu core-shell	18
1.4.1 Příklady výzkumu hydrotalcitů typu core-shell.....	19
1.4.2 Výzkum core-shell NiMgAl hydrotalcitů	19
2 Experimentální část.....	21
2.1 Příprava NiMgAl hydrotalcitu	21
2.1.1 Seznam použitých chemikálií	21
2.1.2 Příprava SiO ₂ Stöber procesem.....	21
2.1.3 Příprava SiO ₂ @NiMgAl	21
2.1.4 Příprava @NiMgAl – pomocí vyluhování SiO ₂	22
2.1.5 Příprava NiMgAl HT	22
2.2 Charakterizace připravených NiMgAl materiálů.....	23
3 Výsledky a diskuse	25
3.1 Strukturní vlastnosti NiMgAl materiálů	25
3.2 Morfologie a složení NiMgAl materiálů	28
3.3 Texturní vlastnosti NiMgAl materiálů.....	33
4. Zhodnocení vlastností připravených NiMgAl materiálů	35
ZÁVĚR	37
POUŽITÁ LITERATURA	39

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Obecné schéma nitro-aldolová kondenzace	15
Obrázek 2: Reakční schéma reakce glycerolu na hydroxyaceton a akrolein.....	15
Obrázek 3: Difraktogramy $\text{SiO}_2@ \text{NiMgAl}$ a $@ \text{NiMgAl}$	27
Obrázek 4: Difraktogram $\text{NiMgAl} - \text{HT}$	27
Obrázek 5: Difraktogramy $@ \text{NiMgAl} - \text{SO}$ a $\text{NiMgAl} - \text{SO}$	28
Obrázek 6: Snímky SEM jádra SiO_2 ve větším (A) a menším (B) měřítku	29
Obrázek 7: Snímky SEM jádra SiO_2 s měřením velikosti jednotlivých jader	29
Obrázek 8: Snímky SEM $\text{SiO}_2@ \text{NiMgAl}$, (A) menší a (B) větší měřítko	30
Obrázek 9: Snímky SEM $@ \text{NiMgAl} - 3\text{h}$	30
Obrázek 10: Snímky SEM $@ \text{NiMgAl} - 4\text{h}$	31
Obrázek 11: Snímky SEM $@ \text{NiMgAl} - 5\text{h}$	31
Obrázek 12: Snímky SEM $@ \text{NiMgAl} - 6\text{h}$	32
Obrázek 13: Snímky SEM NiMgAl HT	32
Obrázek 14: Adsorpční izotermy (A) $@ \text{NiMgAl} - 3\text{h}$ a (B) NiMgAl HT	35
Obrázek 15: Adsorpční izotermy (A) $@ \text{NiMgAl SO}$ a (B) NiMgAl SO	35
Tabulka 1: Iontové poloměry některých kationtů v Å (10^{-10} m).	12
Tabulka 2: Velikost krystalitů a mřížkové parametry NiMgAl hydrotalcitů a směsných oxidů	26
Tabulka 3: Chemické složení $\text{SiO}_2@ \text{NiMgAl}$, $@ \text{NiMgAl}$ z EDX.....	33
Tabulka 4: Měrné povrch a velikosti pórů podle BET	34

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

Å	angstrom, jednotka délky 10^{-10} m
a, b, c	mřížkové parametry stanovené pomocí rentgenové difrakční analýzy
AMOST	aqueous miscible organic solvent treatment
BET	Metoda Brunauer-Emmett-Teller
CAS	jedinečné numerické identifikační číslo přidělené chemické látce
D	velikost krystalitu
EDX	Energiově-disperzní spektroskopie
HT	hydrotalcit
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
LDH	Podvojně vrstevnaté hydroxidy (z anglického layered double hydroxide)
M(II)	Kov v oxidačním stavu II
M(III)	Kov v oxidačním stavu III
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SO	Směsný oxid
TEOS	tetraethylorthosilikát
XRD	Rentgenová difrakční analýza

ÚVOD

Na poli heterogenní katalýzy je stálým zájmem inovovat a vyvíjet nové účinné a ekonomicky dostupné katalytické materiály. Vývoj nových katalytických materiálů se soustředí na zlepšení charakteristických vlastností katalyzátorů, které mohou ovlivnit jejich výsledné katalytické chování. Příkladem těchto vlastností je struktura a morfologie, měrný povrch, stabilita, katalytická účinnost a možnost jejich recyklace. Mezi perspektivní a zkoumané katalyzátory patří vrstevnaté podvojně hydroxidy, skupina látek strukturně odvozené od minerálu hydrotalcitu.

Vrstevnaté podvojně hydroxidy neboli hydrotalcity se nabízejí jako látky s vysokým povrchem, dostupnou a ekonomickou přípravou a charakteristickým strukturním paměťovým efektem, kterým je hydrotalcitová struktura schopná obnovy při kontaktu s vodou nebo roztokem i po kalcinaci daného materiálu. Tento efekt je zajímavý a prakticky využitelný například při regeneraci nebo modifikacích složení hydrotalcitových struktur. Navíc, vrstevnaté podvojně hydroxidy a z nich připravené směsné oxidy mohou katalyzovat široké spektrum chemických reakcí pomocí laditelnosti redoxních a acidobazických vlastností pomocí chemického složení.

Zástupcem těchto látek v zájmu výzkumu je NiMgAl hydrotalcit, který kombinuje redoxní Ni a bazické Mg částice. NiMgAl hydrotalcity mohou sloužit jako katalyzátory nebo katalytické prekurzory, které pomocí kalcinace mohou přejít na NiMgAl směsné oxidy a případně i dále na jejich rehydratované formy pomocí paměťového efektu. Dosud byly tyto typy materiálů zkoumány v katalýze dehydratačních reakcí. Působením redukčními činidly, lze uvolnit částice kovové niklu a katalyzovat tím reakce redoxní.

NiMgAl hydrotalcity nebyly detailně prostudovány ve speciálně orientovaných strukturách jako je orientovaná imobilizace na povrchu pevných částic a vytváření struktur „core-shell“, v překladu jádro-schránka. Existuje pouze několik prací na materiály pro reformování methanu, kdy NiMgAl hydrotalcit byl studován jako jádro. Pomocí těchto speciálních struktur lze dosáhnout speciální morfologie s lepší orientovaností hydrotalcitové struktury a zvýšení měrného nebo specifického povrchu materiálu, což může zlepšit jeho vlastnosti i po tepelné úpravě a v katalytických procesech. Konkrétní použití „core“ - jader SiO₂ syntetizované pomocí Stöber procesu dává možnost vytvářet dobře geometricky definovatelné a nastavitelné částice, které lze snadno alkalicky vyluhovat.

1 Hydrotalcity

Hydrotalcity (HT, též nazývány aniontové jíly) patří mezi skupinu přirozeně vyskytujících se látek vrstevnatých podvojných hydroxidů (z anglického Layered Double Hydroxides – LDH). V literatuře se tím mohou označovat i látky syntetické.

Pro vysvětlení struktury je třeba pochopit analogii k přírodnímu hydrotalcitu. Její struktura je vrstevnaté uspořádání kladně nabitých vrstev podobné brucitu (1) (2). Brucit má základní jednotku oktaedrické struktury s centrálním kationtem hořečnatým Mg^{2+} s koordinačním číslem 6, ten je obklopený hydroxidovými anionty OH^- , tyto jednotky sdílí hranu oktaedru a vytváří tak souvislou vrstvu. Tyhle vrstvy pak mezi sebou drží vodíkové můstky. U hydrotalcitu jsou dvojmocné hořečnaté Mg^{2+} kationty nahrazeny trojmocnými hliníkovými Al^{3+} kationty a náboj tedy musí být kompenzovaný záporně nabitými anionty.

U přírodních hydrotalcitů se jedná nejčastěji jedná o uhličitanové $(CO_3)^{2-}$ anionty, které vytvářejí zápornou vrstvu mezi vrstvami kladnými. Ve volném prostoru mezi kladnými vrstvami se též objevuje místo pro krystalickou vodu. Obecně platí, že anionty a voda jsou náhodně bez preferované pozice rozesety v mezivrstvě a jsou schopny snadně se rozbíjet a vytvářet nové vazby (3) (4). Ve výsledné struktuře se tedy střídají vrstvy kladné a záporné.

Veškeré LDH látky jsou strukturně analogické k hydrotalcitu a platí pro ně obecný vzorec $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$, kde M^{2+} je dvojmocný kation a M^{3+} je trojmocný kation, x je poměr odpovídající $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ a A^{n-} je aniont s nábojem n (1). Možnosti kationtů jsou omezené na ty, které mají poloměr blízký se k poloměru kationtu hořečnatému Mg^{2+} (Tabulka 1), aby udrželi brucitu podobnou strukturu. Nalézáme struktury od všech bivalentních kovů od hořečnatých Mg^{2+} po manganaté Mn^{2+} . Dvojmocný M^{2+} lze nahradit též jednomocným lithným Li^+ kationtem, jedná se o jediný možný jednomocný kationt, neboť je jediný s iontovým poměrem blízký ke hořečnatým Mg^{2+} . Strukturní vzorec by poté odpovídal $[M^{+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{(2x-1)}[A^{n-}_{(2x-1)/n}] \cdot mH_2O$, kde platí obdobné značení jako u předchozího vzorce. (1)

Tabulka 1: Iontové poloměry některých kationtů v Å (10^{-10} m). (4)

M (II)	Be 0,30	Mg 0,65	Cu 0,69	Ni 0,72	Co 0,74	Zn 0,74	Fe 0,76	Mn 0,80	Cd 0,97	Ca 0,98
M(III)	Al 0,50	Ga 0,62	Ni 0,62	Co 0,63	Fe 0,64	Mn 0,66	Cr 0,69	V 0,74	Ti 0,76	In 0,82

Poměr $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$, kterou jsme značili ve vzorci x nalézáme v pomezí 0,1 – 0,5. Při pokusech mimo pomezí těchto hodnot vzniká tendence tvoření volných hydroxidů či jiných sloučenin. V případě přítomnosti hlinitých Al^{3+} se pro $x < 0,33$ její jednotky oktaedru nezúčastní tvoření kladně nabitě vrstvy, pro vysoké hodnoty x zvýšené množství oktaedrů vede k tvorbě volného $Al(OH)_3$. (1) (5)

V případě kompenzujících aniontů nenalézáme moc omezení pro možnosti výběru, ale jejich syntéza je omezená například kvůli kontaminaci CO_2 , neboť vznikající $(CO_3)^{2-}$ aniont má vysokou afinitu k LDH struktuře (1). V rámci výzkumu byly vytvořeny sloučeniny s těmihle anionty:

1. anionty anorganické: F^- (6) (7), Cl^- (7) (8), Br^- (7) (8), I^- (7) (8), $(ClO_4)^-$ (7), $(NO_3)^-$ (7) (8), $(ClO_3)^-$ (7), OH^- , $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$ (7) (8) (9), $(CrO_4)^{2-}$ (9), $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (10) (11), $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (11), $[SiO(OH)_3]^-$ (12),
2. anionty heteropolykyselin $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(SiW_{12}O_{40})^{3-}$ (13),
3. anionty organických kyselin (octová (8), tereftalová (14) (15), adipová (10), šťavelová (10), jantarová (10), malonová (10), sebaková (10), alifatické sulfonáty (7))
4. Metalorganické komplexy ($[Ru(4,7\text{-difenyl-1,10-fenantrolindisulfonát})_3]^{4-}$) (16))
5. Jednovrstvé látky (chlority (17))

1.2 Metody přípravy hydrotalcitů

Hydrotalcity lze připravit vícero metodami. Nabízí se: metoda precipitace, hydrotermální syntéza, metoda zrání, metoda se záměnou iontů. (1) (18)

Nejdominantněji používaná metoda je metoda precipitace, respektive koprecipitace, kde obecný postup je roztok kovových iontů (nejčastěji soli dusičnanů) dostat do stavu přesycení a nechat je vylučovat z roztoku ve formě hydroxidů. To lze dosáhnout změnou pH nebo vypařováním rozpouštědla. Při změně pH je podmínka, že nesmí klesnou pod úroveň rozpustnosti vznikajících hydroxidů. Roztok žádaných kationtů se převádí do roztoků roztoku kompenzujícího aniontu. Nejčastěji se provádí změna pH pomocí roztoku alkalických hydroxidů. Při tomto procesu vzniká sraženina, kterou je třeba vymýt od zbytkové alkality, Promytá sraženina se nechává poté sušit.

Hydrotermální syntéza se zakládá na působení přehřáté vodní páry za vysokých tlaků na mechanicky smíšené oxidy. Příbuzná metoda je metoda zrání, kde mechanicky smíchané oxidy

se nechávají zrát pod vodním roztokem kompenzujících aniontů. Těmito metodami lze zapříčinit růst krystalů a zlepšit krystalitu produktu.

Další metoda je záměna iontů. Máme-li připravený LDH materiál s kompenzujícím aniontem CO_3^- , tak působením dostatečně ředěné anorganické kyseliny (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) lze zaměnit CO_3^- anionty za anionty odpovídající kyseliny bez porušení struktury LDH. Obdobně lze vzít syntetizovaný LDH materiál a nechat v roztoku žádaného kationu a dosáhnout tím změny kationtu.

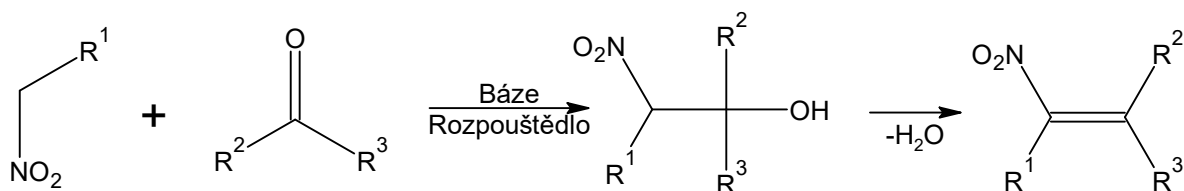
1.3 NiMgAl hydrotalcity

NiMgAl hydrotalcit je hydrotalcit obdobné LDH struktury jako MgAl hydrotalcit, kde Mg^{2+} je z části nahrazen Ni^{2+} , což je možné na základě podobných atomových poloměrů Mg 0,65 Å a Ni 0,72 Å (Tabulka 1). Zájem pro přípravu NiMgAl hydrotalcitů je zejména vzhledem k možnosti kalcinace na příslušné směsné oxidy, které mají obdobnou strukturu k LDH. Mimo možného užití těchto materiálů pro elektrody vysokokapacitních kondenzátorů (19) a pro DIR-MCFC (20) baterie, jsou primárním zájmem výzkumu NiMgAl HT a jejich směsných oxidů katalytické účinky zejména v organických reakcích.

NiMgAl hydrotalcit a jeho příslušný směsný oxid může být studován pro acidobazické vlastnosti MgO a Al_2O_3 , které mu dávají uplatnění v hydratačních a dehydratačních reakcích. Přítomnost Ni v NiMgAl hydrotalcitu dodává materiálu navíc vlastnosti redoxní. Podmínky reaktivity pro redoxní vlastnosti obecně závisí na obsahu niklu a teplotě reakce. Acidobazické a redoxní vlastnosti lze kombinovat u reakcí, kde je zapotřebí průběh obou druhů reakcí. Katalyzátor má tedy široké uplatnění v organických reakcích jako alternativa ke klasickým acidobazickým katalyzátorům nebo k redoxním katalyzátorům na bázi přechodných kovů.

1.3.1 NiMgAl katalyzátory v dehydratačních a kondenzačních reakcích

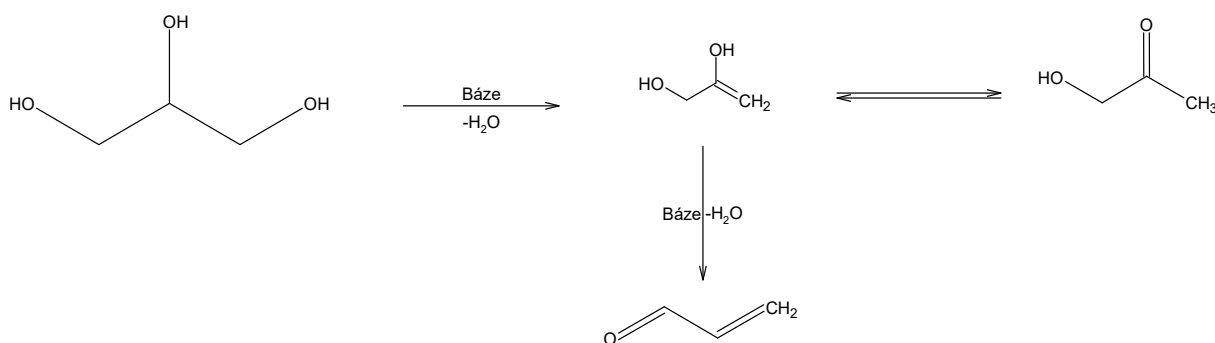
NiMgAl katalyzátory byly zkoumány v dehydratačních a kondenzačních reakcích jako nitroaldolové kondenzace (21), glycerolové dehydratace (22), 4-methylpentan-2-ol dehydratace (23). Bharali a kol. (21) studovali NiMgAl katalyzátory připravené koprecipitační metodou v nitroaldolové kondenzaci (Obrázek 1). Reakce je známá též jako Henryho reakce. Jedná se o významnou reakci na poli syntéz se vznikem vazeb uhlík-uhlík (24). Žádaný produkt této reakce je 2-nitroalkanol. Běžně využívané bazické látky pro reakci jako uhličitany a hydrogenuhličitany mají nevýhodu vzniku následné reakce eliminace vody a vzniku nitroalkenu (25).



Obrázek 1: Obecné schéma nitro-aldolová kondenzace

Katalytické vlastnosti NiMgAl hydrotalcitů i směsných oxidů byly studovány ve směsi 4-nitrobenzaldehyd a nitromethanu v molární poměru 1:10 za pokojové teploty. Bharali a kol. (21) zjistili, že částečné substituování Mg^{+2} za Ni^{+2} výrazně zvyšuje výtěžek za kratší čas. Kalcinací byla zajištěna ještě vyšší konverze za výrazně kratší čas. U kalcinovaných NiMgAl bylo dosaženo 100% selektivity a až 99% konverze za 2 h, zvýšením teploty čas potřebný pro 99 % konverzi ještě dál klesal.

Mészáros a kol. (22) studovali MgAl a NiMgAl hydrotalcity a směsné oxidy připravené koprecipitací v glycerolové dehydrataci (Obrázek 2). Vyrůstajícím spotřebou biopaliv vzniká jako odpadní produkt glycerol. Katalytickou dehydrogenací lze přetvořit glycerol na akrolein s vedlejším produktem hydroxyacetone.



Obrázek 2: Reakční schéma reakce glycerolu na hydroxyacetone a akrolein

NiMgAl materiál dosahoval vyšší konverze než MgAl i po rehydrataci a opětovné kalcinaci. Bylo dosaženo konverze přes 50 %, která po rehydrataci materiálu lehce poklesla. (22)

Meloni a kol. (23) studovali NiMgAl hydrotalcity a směsné oxidy připravené koprecipitací se stejným poměrem $(Mg^{2+} + Ni^{2+})/Al^{3+} = 2$ a různým poměrem Ni^{2+}/Mg^{2+} v 4-methylpentan-2-ol dehydrataci za atmosférického tlaku v mikroreaktoru s katalytickou lóží. 4-methylpentan-2-ol je látka využívaná v separaci flotací, aditivum pro lubrikanty a reaktant pro změkčovadlo plastů (26). Jeho dehydratace lze získat produkty jako 4-methylpent-1-ene, 4-methylpent-2-ene a izomery C6 alkenů. Dehydrogenací lze získat 4-methylpentan-2-on a vyšší ketony. NiMgAl katalyzátory (23) za teploty 623 K s kontaktním časem $0,52 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{alkohol}}$ Ni^{2+}/Mg^{2+}

=0,22 dosáhla konverze 95 % a po 8 hod klesla na 80 %. U zbylých poměrů dosáhla 100 % a klesla na 95 mol%. Dále byl pozorován rozdíl v produktech, kde u $\text{Ni}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = 0,22$ byly produkty 4-methylpent-2-en (41-44 mol%) a 4-methylpent-1-en (18-22 mol%), ale dehydrogenační produkty ketonů (15-20 mol%). U zbylých produktů byly dehydratační produkty marginální a vznikala primárně 4-methylpentan-2-on, která prochází kondenzačními reakcemi na vyšší ketony.

1.3.2 NiMgAl katalyzátory v redoxních reakcích

NiMgAl katalyzátory byly zkoumány v redoxních reakcích, kde se působením vodíku, který se může též uvolnit z katalyzované reakce, redukuje Ni^{2+} částice na kovový Ni. Katalytické účinky kovového Ni jsou podporované maticí směsných oxidů. Ve výzkumu nalzáme dalekosáhlé aplikace redoxních organických reakcí: reformování methanu (27), parní reformování naftalenové frakce (28), hydrogenace a kondenzace acetonu (29), příprava aromátů z oxidovaného ligninu (30), záchyt a metanizace CO_2 (31), parciální oxidace s dehydrogenací n-butanolu (32), oxidativní dehydrogenace propanu (14).

Abdelsadek a kol. (27) studovali NiAl a NiMgAl katalyzátory připravené koprecipitací s následnou redukcí Ni částic v suchém reformování methanu (směs CH_4 a CO_2) pro výrobu syntézního plynu ($\text{CO} + \text{H}_2$) v průtokovém reaktoru na katalytickém loži. Při teplotě 500 °C dosahoval NiMgAl katalyzátor vyšší konverze a zároveň lepší stability po 72 hodinách reakce než NiAl katalyzátor. Rozdíl byl způsobený vyšší odolností NiMgAl katalyzátoru proti koksování než NiAl katalyzátor.

Melo a kol. (28) studovali NiMgAl katalyzátory s variací Al/ (Al + Mg) poměru připravené koprecipitací s následnou redukcí v parní reformování lehké petrolejové frakce, a to v downflow reaktoru s katalytickou lóží, kde byl katalyzátor smíchán s inertním SiC proti nežádoucím termickým jevům. Působením horké vodní páry na lehkou petrolejovou frakci u směsi CO_2 , CO, CH_4 a H_2 stejně jako u reformování methanu vzniká elementární uhlík, který se usazuje na kovovém niku a dochází k deaktivaci katalyzátoru. NiMgAl katalyzátory (28) byly studovány ve směsi n-heptanu s n-hexanem v poměru $\text{C}_7/\text{C}_6 = 2$ a obsahující dusík a vodík. Bylo zjištěno, že vyšší obsahu niklu zvyšuje katalytickou činnost a snižuje míru koksování. Poměr Al/Mg má vliv na vlastnosti katalyzátoru, kde obsah Al zvyšuje jeho měrný povrch, ale vyšší obsah Mg má rovněž kladný vliv na snižování koksování.

Shen a kol. (29) studovali NiMgAl katalyzátory s různým Ni:Mg:Al poměrem připravené koprecipitací v reakce s in-situ redukcí Ni částic následovanou hydrogenací a kondenzací

acetonu. Aceton se využívá pro získání methyl-isobutyl ketonu, který slouží jako rozpouštědlo pro barviva, laky, adhesiva či pesticidy, jako extrakční činidlo ve farmacii a pro separaci kovů (Zr a Hf). Reakční mechanismus probíhá v prvním kroku hydrogenací acetonů, kde vzniká alkohol, který v druhém kroku kondenzuje s acetonem a vzniká meziproduct diacetonalkohol, který v dalších krocích dehydratuje a dehydrogenuje na methyl-izobutyl keton. V atmosféře vodíků však vzniká i řada vedlejších produktů a meziproductů: isopropanol, mesityloxid, 2,6-dimethyl-4-heptanon, 2,6-dimethyl-4-heptanol, foron (Diisopropylidenaceton), izofororon (3,5,5-trimethylcyklohex-2-en-1-on), 3,5,5-trimethylcyklohex-2-en-1-on, 3,5,5-trimethylcyklohex-2-en-1-on. Studium NiMgAl katalyzátorů (29) zjistilo, že selektivita na žádaný methyl-isobutyl keton závisí na schopnosti katalyzátoru přeměnit aceton na izopropylalkohol. Nejlepším NiMgAl katalyzátorem byl materiál s poměrem Ni:Mg:Al = 0,2:2:1, který dosáhl konverze acetonu 53,10% a selektivity methyl-izobutyl keton 47,38 %.

Wang a kol. (30) studovali NiMgAl připravený koprecipitací urotropinem za přítomnosti lignosulfátu sodného s následující karbonizací, kterou doprovází i kalcinace. Poté následovala redukce Ni částic následovanou hydrogenací aromátů v autoklávu z oxidovaného ligninu, který byl extrahovaný z břízy. Depolymerací skrze hydrogenolýzu může sloužit lignin jako zdroj aromatických látek, však stabilita jeho C-O a C-C vazeb omezuje možnosti depolymerace bez nežádoucí hydrogenace aromatických jader. Bylo prokázáno, že uhlíkem upravený NiMgAl katalyzátor (30) selektivně štěpí polymerní vazby C-O a že dosahoval vyššího výtěžku aromátů (22 %) než obdobně připraveného NiMgAl kalcinovaného na vzduchu (5 %)

Zhou a kol. (31) studovali NiMgAl katalyzátory připravené koprecipitací s následnou redukcí v trubkovém reaktoru pro záchyt a metanizaci CO₂, který byl cyklicky s vodíkem pouštěn do reaktoru. Výsledkem byla kompletní konverze CO₂ za vzniku methanu. Technologie záchytu CO₂ je klíčová ve snaze zmírnit nebo obrátit efekty klimatických změn, ale snahy záchytu ve velkém měřítku selhávají a jsou často energeticky nevýhodné. Záchyt a přeměna CO₂ na methan působením vodíku by mohl být jeden z efektivních způsobů technologie.

Huang a kol. (32) studovali NiMgAl katalyzátory připravené koprecipitací s následnou redukcí v reaktoru s katalytickým ložem v parciální oxidaci s dehydrogenací n-butanolu, což je jeden z možných zdrojů vodíků. V tomhle ohledu byl již intenzivně zkoumán ethanol jakožto produkt fermentace biomasy. Vývojem ve zpracování biomasy by však mohl být vyvinut výhodný zdroj butanolu, který by mohl být dále zpracován na vodík. Ze studie (32) byla zjištěna 100% konverze butanolu, avšak bylo zjištěno, že selektivita na vodíku klesá se zvyšující se

selektivitou na ethylen a propylen. Tento pokles vodíku byl přiřazen ke slinování kovových částic Ni.

De Lima Rodrigues a kol. (14) studovali NiMgAl katalyzátory připravené koprecipitací v trubkovém reaktoru s katalytickým ložem v oxidativní dehydrogenaci propanu. Bylo zjištěno, že konverze propanu a výtěžek propenu roste s teplotou reakce. Optimální kombinace selektivity a konverze ležela mezi reálným molárním poměrem $2,65 < \text{Ni/Mg} < 2,71$. Optimum souviselo se vznikem vodíku, který redukuje nikl, ale jeho schopnost se redukovat je ovlivněna množstvím hořčíku v látce.

1.4 Hydrotalcity typu core-shell

Materiálům typu core-shell neboli „jádro-schránka“ říkáme takovým materiálům, jejichž strukturní systém se skládá z jádra z jednoho materiálu a na něm je nanesený materiál druhý (33). V rámci výzkumu core-shell HT materiálů byla zkoumány uplatnění medicínské (34), dále uplatnění v adsorpci látek (35), pomocný materiál pro kondenzátory (36) (37), antikorozi aditivum (38), elektrodový materiál pro elektrolýzu (39), heterogenní katalýzu (40) i fotokatalýzu (41).

Uplatnění těchto struktur v kombinaci s hydrotalcitu souvisí s chybami v morfologii v klasických metodách výroby. Při sušení těchto látek dochází skládání vrstev a snížení specifického povrchu (42). Jako řešení lze HT dispergovat na tenké nanovrstvy metodou AMOST (aqueous miscible organic solvent treatment) (43) čili působením ve vodě rozpustnými organickými rozpouštědly. Navýšení porozity lze dosáhnout modifikací vyrobených LDH skrze alkalickým naleptáním amfoterních Al^{3+} iontů v LDH krystalech (44) nebo přidávkem cizorodé látky ve fázi vývoje HT. Syntézy mohou být modifikované přidáním směsi $\text{H}_2\text{O}_2/\text{I}^-$ pro vývoj plynu (45) nebo vytváření uhlíkové platformy jako v prostředí aktivního uhlí (46), odpadní biomasy (47), v organických iontových (48) i neiontových (49) povrchně aktivních látkách.

Další metodou řešení, které je základem hydrotalcitu v podobě core-shell materiálů, je imobilizace na podpůrné struktuře. Specificky s pevnými látkami s dobře definovanou geometrií lze připravit tříosovou hierarchickou strukturu HT. Tímto je možné dosáhnout lepších vlastností materiálu jako přístup k aktivním centrum, eliminaci nepravidelné geometrie částic a snížení difúzních limitací. (50) (51) (52) Jako podpůrný materiál sloužící jako jádro Core-shell HT byly ve výzkumu použity látky jako neporézní SiO_2 (40), mezoporezní SiO_2 (MCM-41 (53), MCM-48 (54), SBA-15 (55)), Fe_xO_y (56), TiO_2 (57), Zeolity (58) nebo MOF materiály (59). Byli připravené i materiály kde HT a z nich odvozené oxidy sloužili jako podpůrné jádro

a na nich byly naneseny další materiály jako například speciální amorfni materiál pro elektrody (60) nebo grafen (61). Úprava tohoto typu přípravy pro zlepšení vlastností materiálů navazující na core-shell je odstranění jejich jádra. Jádro nemusí mít v chemické mechanismu žádnou funkci, tudíž lze navrhnout syntézu, kde jádro core-shell slouží pouze jako obětní předloha pro přípravu žádaného materiál, který se následně chemicky nebo fyzikálně odstraní. Ve výzkumu byly zkoumány syntézy jako: NiCo-HT s obětní šablonou ZIF-67 (62); CuMgAl-HT s obětní šablonou SiO₂ (40); MgAl-HT s obětní šablonou uhlíkové nanosféry (63).

1.4.1 Příklady výzkumu hydrotalcitů typu core-shell

Ve výzkumu můžeme nalézt příklady core-shell HT nebo HT sloužících jako prekurzor katalyzátoru. Byly zkoumány příklady aplikací jako: mSiO₂@CuZnAl – HT pro hydrogenaci CO₂ na methanol (64); SrTiO₃@NiFe – HT pro fotokatalytickou konverzi CO₂ (65); Co₃O₄@NiCo – HT pro elektrokatalytické štěpení vody (66).

Lyu a kol. (64) studovali mSiO₂@CuZnAl – HT s různou silikou a CuZnAl nanesen koprecipitací pro hydrogenaci CO₂ na methanol, která lze uplatnit ve vývoji bezemisních technologiích. Nejvyšších konverzí 23 % dosahoval materiál s mezoporézní silikou a selektivity na methanol 48 %.

Zhu a kol. (65) studovali SrTiO₃@NiFe, kde SrTiO₃ bylo připravenou mikrovlnnou syntézou a na něj hydrotermálně v autoklávu připraven NiFe, ve fotokatalytické redukci CO₂ na CO. Připravený SrTiO₃@NiFe dosáhl 25.7x a 8.8x vyššího výtěžku při srovnání se samostatnými komponentami SrTiO₃ a NiFe – HT.

Que a kol. (66) studovali Co₃O₄@NiCo HT. Na niklovou pěnu s nanovláknny Co₃O₄ bylo v koprecipitací močovinou v autoklávu nanesen NiCo. Ten byl zkoumán v elektrokatalytickém štěpení vody pro výrobu vodíku jako alternativního paliva. Voltametrická měření ukázala, že pro dosáhnutí hustoty 10 mAcm⁻² je zapotřebí nižšího napětí (113 mV) než u samotných komponent (Co₃O₄ - 208 mV, NiCo LDH - 204 mV). Navíc po 20 h testu nedošlo k degradaci materiálu ani výrazné změny ve struktuře.

1.4.2 Výzkum core-shell NiMgAl hydrotalcitů

Ve výzkumu core-shell NiMgAl – LDH nalézáme primárně výzkumy, které se zabývají nanesením materiálu na jádra NiMgAl – LDH pro zlepšení jeho vlastností, které byly již v téhle práci probírané. Téměř dominantní téma je úprava NiMgAl pro reformování methanu nanesením porézního oxidu. Příklady výzkumu jsou: NiMgAl-LDH@m-SiO₂ pro reformování methanu (67) a NiMgAl-LDH@MgSiO₃ pro reformování methanu (68)

Du a kol. (67) studovali NiMgAl-LDH@m-SiO₂ hydrotalcity a z nich směsné oxidy jako vhodný katalyzátor pro reformování methanu. Problém daných typů katalyzátorů je usazování uhlíku, které snižuje efektivitu katalyzátoru, a spékání jejich kovových částic. Nanesením inertního materiálu by mohlo dojít ke zvýšení termální stability katalyzátoru. Příslušný HT byl připraven hydrotermální metodou poté byla nanesena mezoporézní silika, která byla připravena sol-gel polymerací tetraethylorthosilikátu (TEOS) a cytyltrimethylammonium bromidu. Vyšší termickou stabilitu a odolnost proti koksování vykazoval katalyzátor, na který byl nanesený mesoporézní SiO₂ než katalyzátor bez SiO₂, nebo katalyzátor připravený impregnací.

Bian a kol. (68) studovali NiMgAl-LDH@MgSiO₃ katalyzátor pro snížení deformace vodní parou během reformování methanu, kde byla z tohoto důvodu zkoumaná MgSiO₃ schránka. Hydrotalcit byl připraven hydrotermální syntézou a na něm byla připravena schránka pomocí autoklávu. Katalytické testy probíhaly v reaktoru s upevněným katalytickým ložem, kdy v prvním kroku probíhala in-situ redukce katalyzátoru a poté následovalo reformování methanu ze směsi CH₄ a CO₂ v N₂. Bylo zjištěno, že LDH@MgSiO₃ vykazují vyšší konverzi CH₄ a CO₂ (17 a 21 %) než LDH@SiO₂ (24 a 28 %) a zároveň i výrazně vyšší selektivitu.

2 Experimentální část

2.1 Příprava NiMgAl hydrotalcitu

2.1.1 Seznam použitých chemikálií

- NaOH pecky p.a (Penta s.r.o) – CAS: 1310-73-2
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ p.a (Lach:ner s.r.o) – CAS: 7784-27-2
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a (Penta s.r.o) – CAS 13378-00-7
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a (Lach:ner s.r.o) – CAS:13446-18-9
- Tetraethyl orthosilikát (TEOS) reagent grade, 98% (Sigma-Aldrich) – CAS:78-10-4
- Ethanol 96% p.a (Penta s.r.o) – CAS: 64-17-5
- NH_3 vodný roztok 24%+ p.a (Penta s.r.o) – CAS: 1336-21-6

2.1.2 Příprava SiO_2 Stöber procesem

Pro syntézu bylo naváženo 128 g 96% ethanolu na předvážkách do baňky s kulatým dnem. Syntéza probíhala v digestoři, kde byla baňka upevněna a bylo do ní vloženo magnetické míchadlo. Do baňky k ethanolu bylo nalito 54 ml 30% roztoku amoniaku. Následně bylo dosaženo ohřevem teploty 30 °C a poté bylo vloženo 8,4 ml 98% TEOS. Reakční směs byla za míchání ponechána 1 hodinu. Ze vzniklého pevného SiO_2 bylo poté potřeba odstranit přebytečný amoniak. To bylo provedeno rovnoměrným přelitím obsahu do zkumavek, centrifugováním při 6000 otáček/min, výměnou kapaliny nad pevnou látkou za destilovanou vodu, rozemletím pevné látky na spodku zkumavky špachtlí a znovu centrifugováním. Tento proces byl opakován do odstranění zápachu amoniaku, a to 5 až 6x. Po posledním vylití kapaliny nad pevnou látkou byly zkumavky dány přes noc do sušárny vyhřátou na 60°C. Následujícího dne byl vysušený obsah rozemlet v třecí misce a opět byl nechán sušen 1 hodinu.

2.1.3 Příprava $\text{SiO}_2@ \text{NiMgAl}$

Pro získání $\text{SiO}_2@ \text{NiMgAl}$ byla využita modifikovaná metoda koprecipitace (40). Z připraveného SiO_2 bylo naváženo 100 mg do 100 ml kádinky. Bylo do ní nalito 20 ml destilované vody a byla ponechána na ultrazvuku 1 hodinu při 25°C. Kvůli ohřevu vody vibracemi bylo třeba v polovině procesu vyměnit vodu za studenou. Zároveň byl připraven roztok kovů pro výsledný molární poměr $\text{Ni}/\text{Mg} = 0.20$ a $(\text{Ni} + \text{Mg})/\text{Al} = 2$ na základě

předchozího výzkumu (40) s navážkami: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,2327 g, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 1,0256 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 0,9003 g a 95 ml destilované H_2O .

Dále byla připravena navážka 0,1015 g Na_2CO_3 a 1 mol/l roztok NaOH. Po dokončení ultrazvuku byl ještě navážený Na_2CO_3 nasypán do kádinky s SiO_2 a ještě dalších 5 min ponechán na ultrazvuku. Dále byla nachystaná sestava pH metru a peristaltického čerpadla. Sonda pH metru byla vložena do kádinky s SiO_2 po ultrazvuku a obsah kádinky byl dále rozmíchán magnetickým míchadlem na 300 otáček/min. Pro započnutí reakce bylo 19 ml nachystaného roztoků kovů přečerpáno peristaltickým čerpadlem, tak aby kapky nestékaly po stěnách kádinky, ale padali přímo do míchaného obsahu, a to rychlostí 1 ml/min. Elektrodu pH metru bylo kontrolováno, aby během přečerpání hodnota pH neklesla pod 10, to bylo docíleno přikapáváním roztoku NaOH z pipety způsobem, že kapky padaly mezi kapkami z čerpadla, aby se zabránilo přímé reakci s roztokem kovů. Po dočerpání roztoků kovů byla nově vzniklá sraženina dále míchána 2 hodiny. Produkt byl poté filtrován a promyt 2 l destilované vody. Produkt byl poté nechán sušen v přehřáté sušárně na 60 °C přes noc. Produkt byl poté odebrán z filtračního papíru a zvážen. Tímto postupem bylo připraveno přibližně 0,150-0,200 g vzorku. Pro větší množství vzorku bylo nutné syntézu několikrát opakovat.

2.1.4 Příprava @NiMgAl – pomocí vyluhování SiO_2

Jádra SiO_2 jsou v reakcích inertní, a tedy i nepotřebné, jejich vymytí probíhalo pomocí alkalického vyluhování. Bylo ohřáto 0,5 l destilované vody na 25°C. Zároveň bylo 4x naváženo 0,4 g vzorku SiO_2 @NiMgAl do kádinek. Z ohřáté vody byl nachystán roztok 0,25 mol/l NaOH a tenhle roztok byl v objemu 50 ml nalitý do každé kádinky. Kádinky byly nechány v sušárně na 30 °C a každou hodinu byly promíchány magnetickým míchadlem na přibližně 10 s. Po 3 h luhování byl obsah jedné kádinky vakuově vyfiltrován a vymyt destilovanou vodou, dokud nevytéká filtrát neutrálního pH. Další kádinky byly obdobně vyfiltrovány a vymyty s luhováním po čase 4, 5, a 6 hodin. Materiál byl podle času luhování označen jako @NiMgAl – x h, kde x je čas luhování. Vyfiltrovaný materiál byl dán do sušárny na 60 °C přes noc. Nakonec byl vzorek @NiMgAl – 5 h zkalcinován na teplotu 450 °C s teplotní rampou 5 °C/min na 4 hodiny. Takhle upravený vzorek byl označen @NiMgAl – SO.

2.1.5 Příprava NiMgAl HT

Pro srovnání materiálů byl připraven NiMgAl HT klasickou metodou koprecipitace. Byl připravený roztok 3,5 mol/l NaOH a Na_2CO_3 v navážkách 48,0025 g a 21,2071 g, tyhle navážky

byly rozpuštěny v 400 ml destilované vody. Dále byl nachystán 1 mol/l roztok kovu smíchání solí $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 3,9013 g, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 14,5053 g a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 12,7293 g, ty byly rozpuštěny v 101.8 ml destilované vody. Syntéza probíhala ve vsádkovém reaktoru s duplikátorem, do kterého bylo nalito 150 ml destilované vody předehřáté na 70°C. Reaktanty byly postupně po kapkách nalévány za mechanického míchání 1300 ot/min, roztok $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ byl regulovaně dávkován z dělicí nádoby, směs solí kovů byla dávkována pomocí čerpadla rychlostí 8 ml/min, rychlosti toků byly regulována podle potřeby. Během reakce bylo třeba regulovat pH, které bylo kontrolováno pomocí pH metru, aby se pohybovalo okolo hodnoty 10, dále se kontrolovalo, že kapky alkálií padají mezi kapkami roztoků solí. Po nadávkování roztoků solí kovů byla směs ponechána na míchání další 2 h stále při 70 °C. Vzniklá suspenze byla přefiltrována na Büchenrově nálevce přes filtrační papír KA4. Pevný filtrát byl promýván destilovanou vodou do změny pH filtrátu na neutrálních 7. Tenhle produkt byl sušen na 60 °C po 24 h. Nakonec byl vzorek kalcinován na teplotu 450 °C s teplotní rampou 5 °C/min na 4 hodiny. Kalcinovaný vzorek byl označen NiMgAl - SO

2.2 Charakterizace připravených NiMgAl materiálů

Rentgenová difrakční analýza (XRD) vzorků $\text{SiO}_2@\text{NiMgAl}$, $@\text{NiMgAl} - x \text{ h}$ a NiMgAl HT byla měřena na stolním rentgenovém difraktometru Rigaku MiniFlex600 s rentgenovou Cu-lampou s automatickým 6-pozicovým měničem vzorků s funkcí otáčení vzorku a polovodičový 1D detektorem D/teX. Parametry měření byly pro všechny vzorky stejná, úhel otáčená byl v rozmezí 5°-70° po krocích velikosti 0,01°. Vyhodnocení bylo provedeno v programu PDXL2 a databázi PDF2, kde byly stanoveny velikosti krystalitů pomocí standartu LaB_6 a mřížkových parametrů.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a energiově-disperzní analýza (EDX) SiO_2 a NiMgAl HT vzorků byla měřena stolním SEM – Hitachi TM 4000 II SEM s EDX analyzátozem (Quantax 75 EDS) s vysoce citlivým 4-segmentovým polovodičový detektor zpětně odražených elektronů (BSE). Na nanesení 10 nm zlata pro pozorování v SEM a 10 nm uhlíku na EDX měření bylo využito naprašovací zařízení DSR1 Low Vacuum Sputter Coater and Carbon Coating option (DSCR). Pro mikroskopii bylo využito softwarového automatického zaostření na vzorek a automatického kontrastu, měření bylo při urychlovacím napětí 10kV. Na EDX měření bylo urychlovací napětí 20kV, pro zpracování EDX byl využit software Espirite Compact.

Ke studování změn po různých časech louhování $\text{SiO}_2@\text{NiMgAl}$ byl využit přístroj LYRA3, Tescan při urychlovací napětí 10kV, kde byly vzorky upravené nanesením 20 nm zlata pomocí naprašovače Leica EM ACE200.

Na získání N_2 izoterm adsorpce-desorpce a informací o povrchových vlastnostech jako měrný povrch a velikost pórů byl využit přístroj Micromeritics TriStar II. Vzorky SiO_2 , $\text{SiO}_2@\text{NiMgAl}$, $@\text{NiMgAl}$, NiMgAl HT , $@\text{NiMgAl} - \text{SO}$ a $\text{NiMgAl} - \text{SO}$ byly upraveny odplyněním, kdy předúprava SO vzorků byly při teplotě 150°C na 6 hodin a zbylé vzorky při teplotě 130°C též na 6 hodin. Hodnoty měrných povrchů a velikosti pórů byly hodnoceny metodou BET.

3 Výsledky a diskuse

Experimentální část bakalářské práce se zabývá přípravou a charakterizací NiMgAl hydrotalcitů v core-shell struktuře jako obalu orientovaném na SiO₂ materiálu připraveným Stöber procesem jako jádro (SiO₂@NiMgAl). Celá tato core-shell struktura je pak zkoumána za účelem možnosti vymývání jádra SiO₂ (@NiMgAl). Vedle toho se práce zabývá i NiMgAl hydrotalcitem připraveným běžnou koprecipitací pro získání odpovídající struktury a zhodnocení vlastností obou typů NiMgAl hydrotalcitů (NiMgAl HT) a případně jejich příslušných směsných oxidů (@NiMgAl SO, NiMgAl SO).

V rámci studia struktury, složení, morfologie a texturních vlastností připravených NiMgAl materiálů je využita řada instrumentálních metod. Pro získání informací o krystalické struktuře, velikosti krystalitu a hodnot mřížkových parametrů SiO₂@NiMgAl, @NiMgAl – x h a NiMgAl HT je využita rentgenová difrakční analýza (XRD). Pro pozorování morfologie a ověření požadované struktury připraveného SiO₂, SiO₂@NiMgAl a @NiMgAl a pozorování změn ve struktuře v různých časech luhování @NiMgAl spolu se srovnáním struktur s NiMgAl HT je využita skenovací elektronová mikroskopie a zároveň pro prvkovou analýzu vzorků využita Energiově-disperzní spektroskopie (EDX). Pro zhodnocení texturních vlastností NiMgAl hydrotalcitů a směsných oxidů je využita fyzisorpce dusíku.

3.1 Strukturní vlastnosti NiMgAl materiálů

Na obrázku 3 vidíme difraktogramy SiO₂@NiMgAl a @NiMgAl v různých časech luhování. SiO₂@NiMgAl a všechny @NiMgAl mají difrakční linie při úhlech 11,5°; 23,2°; 34,7°; 39,0°; 46,3°; 60,9°; 62,1°; 66,0° odpovídající rovinám (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113), (116) odpovídající hexagonální struktuře MgAl i NiAl hydrotalcitu (databáze PDF2, č. 01-089-5434). Rozdíl mezi SiO₂@NiMgAl a jednotlivým @NiMgAl s rostoucím časem vymývání vidíme hlavně mezi úhly 15° a 25°, kde je vidět amorfni pozadí odpovídající SiO₂ (databáze PDF2, č. 01-088-1535), jehož intenzita klesá postupně s časem vymývání. Tento trend lze přisoudit k odstraňování amorfniho SiO₂.

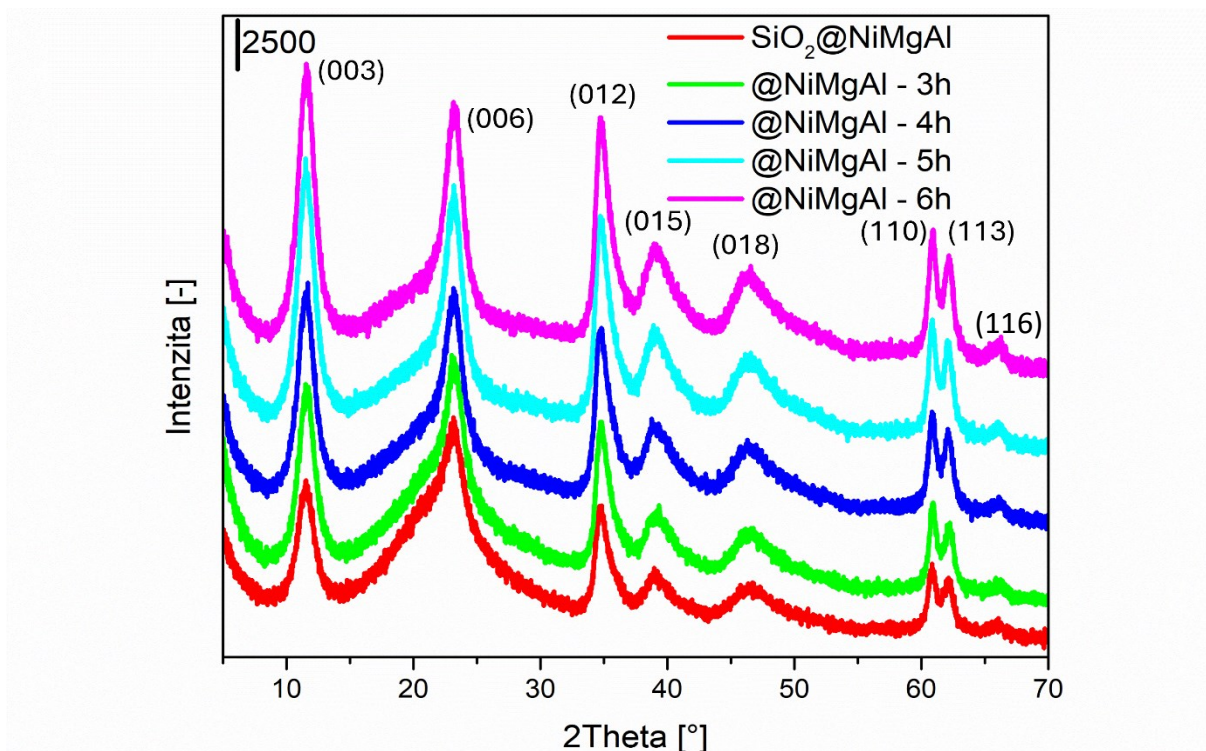
Na obrázku 4 je difraktogram z měření NiMgAl – HT, u kterého rovněž shodně všechny difrakční linie souhlasí s MgAl i NiAl hydrotalcovou krystalickou strukturou (databáze PDF2, č. 01-089-5434), shodnou se všemi ostatními NiMgAl hydrotalcity. NiMgAl - HT pouze nevykazuje amorfni pozadí odpovídající SiO₂ a z hlediska absence tohoto pozadí je navíc téměř totožný s @NiMgAl – 6h (Obrázek 3), s nejdelší dobou vymývání a odstraňování amorfniho SiO₂.

Obrázek 5 ukazuje @NiMgAl - 5h a NiMgAl – HT po tepelné úpravě s cílem získání příslušného směšného oxidu @NiMgAl – SO a NiMgAl -SO. @NiMgAl – SO i NiMgAl -SO vykazují stejné difrakční linie 22,3°; 35,7°; 43,2°; 62,8° odpovídající rovinám (110), (210), (220), (321) příslušející MgO (databáze DF2, č. 01-080-4192) a 37,3°; 43,3°; 62,9° odpovídající rovinám (111), (200), (220) příslušející NiO (databáze PDF2, č. 00-004-0835). Z odpovídajících difrakčních linií je jasné, že nelze kvantifikovat množství jednotlivých oxidů, jelikož většina viditelných difrakčních linií je pro oba tyto oxidy shodná, a navíc jsou málo krystalické. Při srovnání @NiMgAl - 5h a NiMgAl – HT je vidět, že @NiMgAl - 5h má nižší intenzitu difrakčních linií než NiMgAl – HT, což poukazuje na jeho nižší krystaličnost.

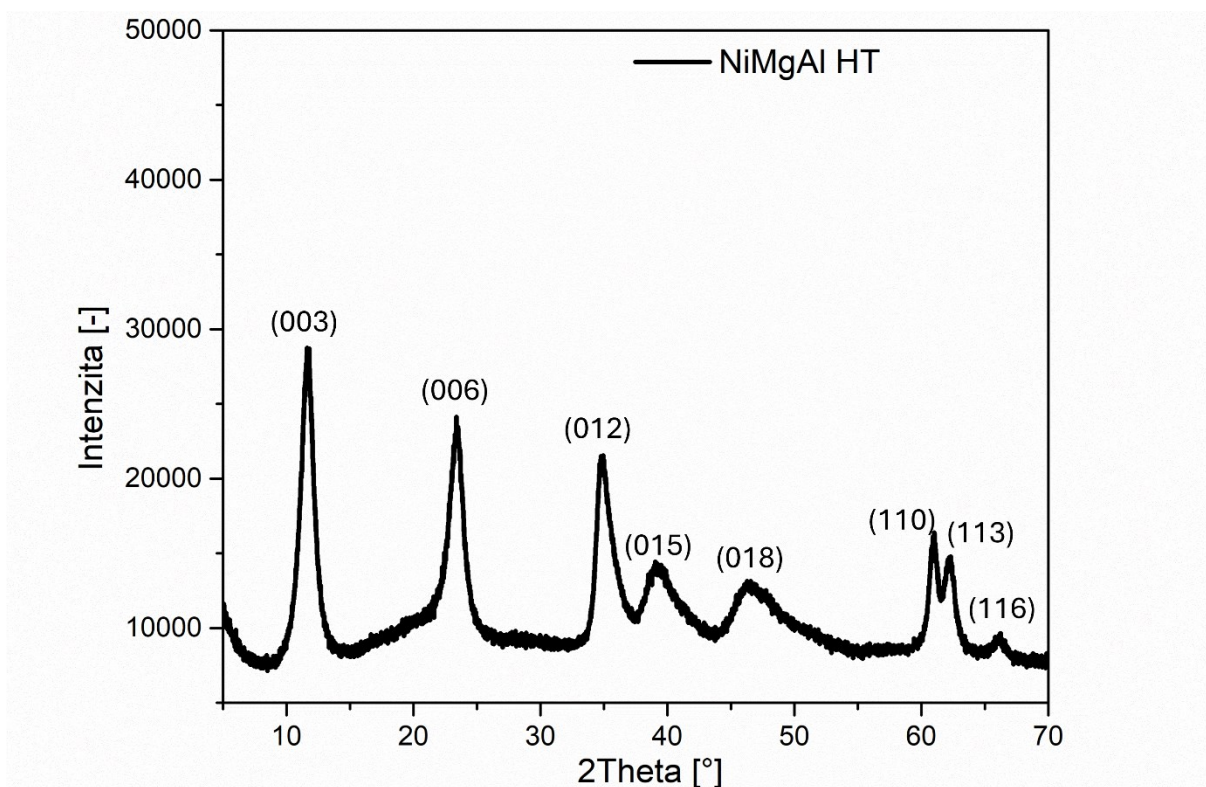
Tabulka 2 zaznamenává velikosti krystalitů SiO₂@NiMgAl, @NiMgAl s postupným vymýváním jádra a NiMgAl – HT . Ve trendu velikosti krystalitu vidíme, že s rostoucím časem vymývání jader roste velikost krystalitu daného materiálu, kde nevyuhovaný SiO₂@NiMgAl materiál (22 Å) má více jak 2krát menší hodnotu velikosti krystalitu než @NiMgAl – 6h (48 Å). Hodnoty velikosti krystalitu se v nejvyšším čase luhování blíží k velikosti krystalitu připraveného NiMgAl – HT bez core-shell struktury, který má velikost krystalitu nejvyšší 59 Å. Příslušné hodnoty pro směšné oxidy ukazují velikosti krystalitu menší u @NiMgAl SO 10,1 Å než u NiMgAl SO 14,3 Å. Nižší hodnota velikosti krystalitu odpovídá nízké krystalitě po kalcinaci příslušného hydrotalcitu, což je viditelné i z obrázku 5. Dále v tabulce 2 jsou rozměry mřížkových parametrů SiO₂@NiMgAl, @NiMgAl s postupným vymýváním jádra v rozsahu a = b = 3,0475 - 3,0664 Å; c = 23,0730 - 23,266 Å, kdy není evidentní žádný trend s časem vymývání. Mřížkové parametry a, b jsou lehce vyšší pro NiMgAl – HT (3,0528 Å) a parametr c naopak nižší (22,8943 Å).

Tabulka 2: Velikost krystalitů a mřížkové parametry NiMgAl hydrotalcitů a směšných oxidů

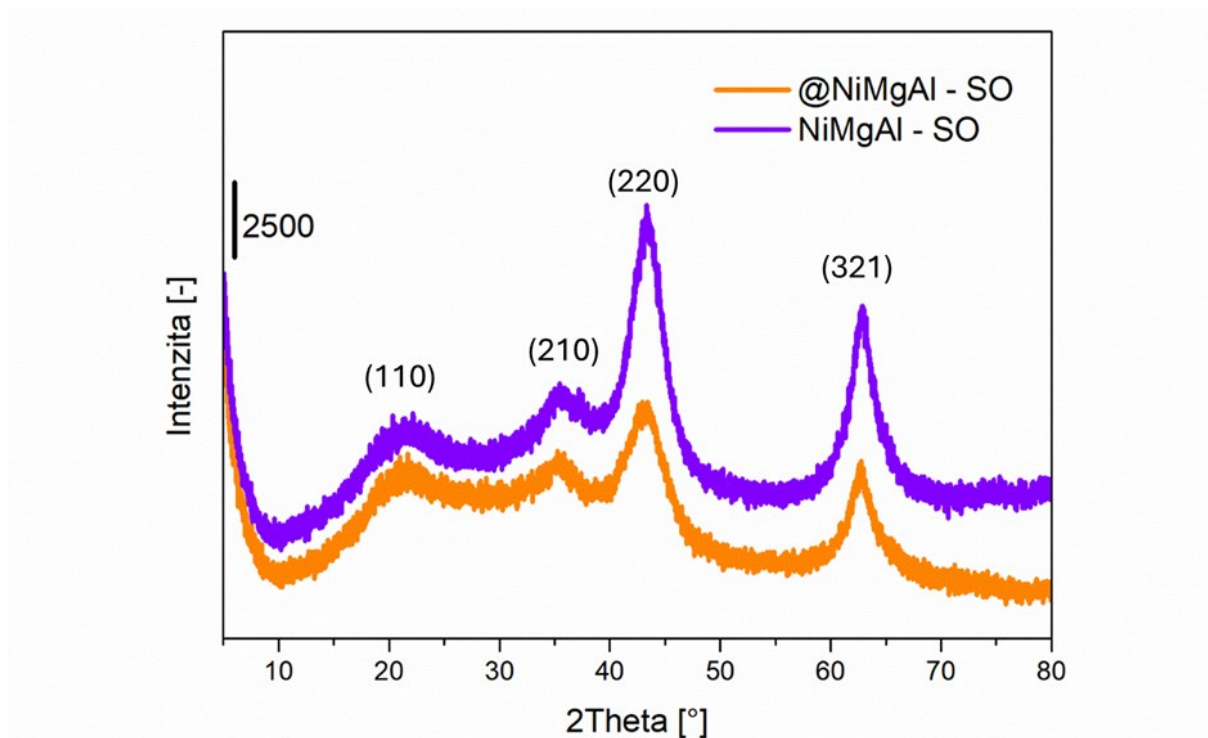
Materiál	D (Å)	Mřížkové parametry (Å)		
		a	b	c
SiO ₂ @NiMgAl	22	3,0522	3,0522	23,2664
@NiMgAl - 3h	38	3,0475	3,0475	23,2262
@NiMgAl - 4h	45	3,0636	3,0636	23,1061
@NiMgAl - 5h	51	3,0664	3,0664	23,0879
@NiMgAl - 6h	48	3,0496	3,0496	23,0730
NiMgAl - HT	59	3,0528	3,0528	22,8943



Obrázek 3: Difraktogramy SiO₂@NiMgAl a @NiMgAl



Obrázek 4: Difraktogram NiMgAl – HT



Obrázek 5: Difraktogramy @NiMgAl - SO a NiMgAl - SO

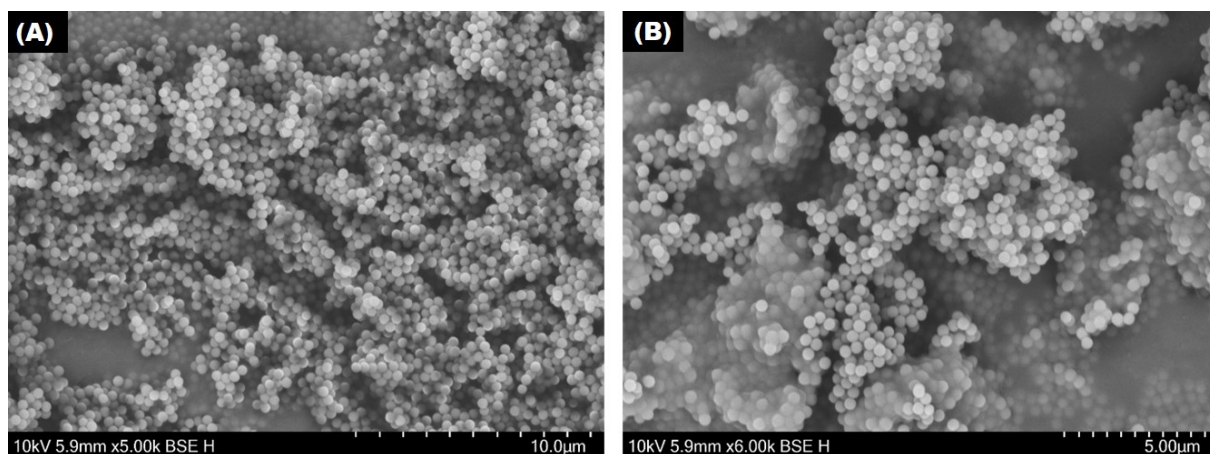
3.2 Morfologie a složení NiMgAl materiálů

Na obrázku 6 a 7 vidíme úspěšný výsledek Stöberovi syntézy jader SiO_2 , které mají pravidelný hladký kulovitý tvar s velikostí částic mezi 420 až 485 nm. Důkazem úspěšné přípravy NiMgAl hydrotalcitové struktury jako obálky (shellu) orientovaného na příslušných SiO_2 jádrech jako jádra (core), tedy žádoucí core-shell struktury v podobě SiO_2 @NiMgAl je viditelný na Obrázek 8, kde jsou nasnímaná jádra SiO_2 obalená vrstvou hydrotalcitové struktury v pravidelné lístkové formaci. Z obrázku je též evidentní, že v SiO_2 @NiMgAl je pouze minimum neobalených jader SiO_2 a občas jsou pouze pozorovány velmi malé volné kuličky vysráženého hydroxidu z přípravy NiMgAl hydrotalcitu. V některých místech jsou viditelné i agregáty daných struktur.

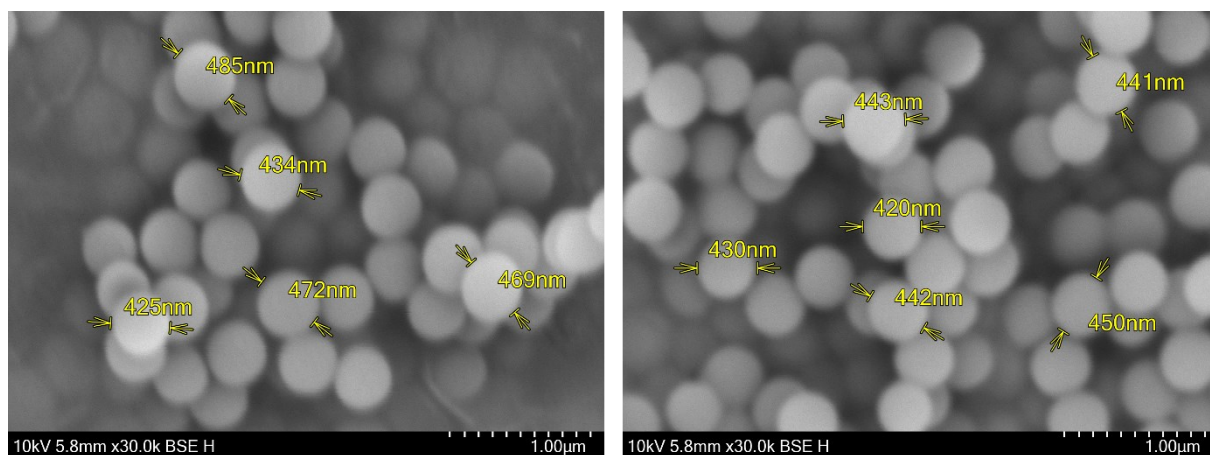
Na Obrázek 9 až Obrázek 12 jsou nasnímány @NiMgAl hydrotalcity v různých časech luhování a odstraňování jádra. Na obrázku 8 čas odstraňování jádra po dobu 3 hodin pro materiál @NiMgAl – 3h není dostačující pro vyluhování většiny jader. Na obrázku 9 u času odstraňování jádra po dobu 4 hodin pro materiál @NiMgAl – 4h je již vidět větší množství vyluhovaných jader, však proces je stále nekompletní. Na obrázku 10 a 11 postupně v čase 5 a 6 hodin odstraňování jádra @NiMgAl – 5h a @NiMgAl – 6h je vyzorované kompletní a úspěšné vyluhování jader.

Čas luhování nemá zásadní vliv na topografii materiálu, jelikož struktura se zdá být stále zachována až do 6 hodin vymývání, kde je občas viditelné poškození sfér. Vymývání jádra SiO_2 z materiálu probíhá rychle, ale uzavřený obal a agregáty nedovolí odstranění jádra, delší čas zřejmě dovolí rozrušování agregátů a porušení obalu, odhalení jádra, a tím přístup alkalického roztoku k jádru SiO_2 . Rozrušené agregáty a porušené obaly jsou právě více zřejmé na Obrázek 11 a Obrázek 12, kdy je doba vymývání jádra 5 a 6 hodin. Čas 5 hodin pro vymývání sfér SiO_2 je tedy dostatečný pro to, aby již byla větší část sfér dutá a nedocházelo k výraznějšímu poškození sférické struktury.

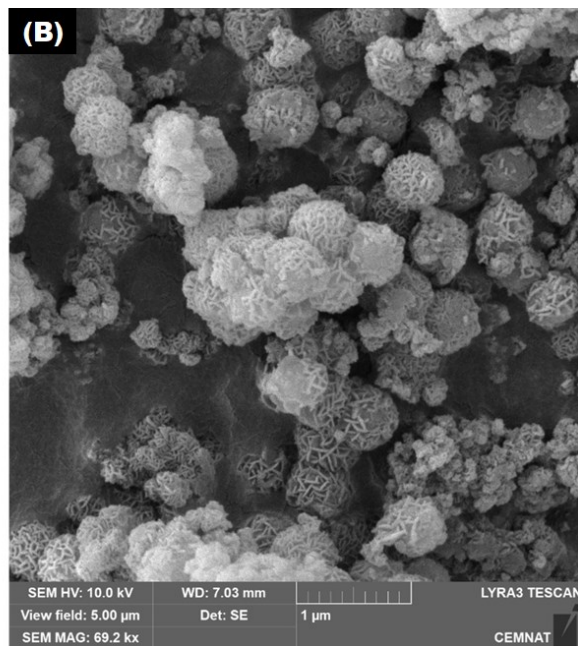
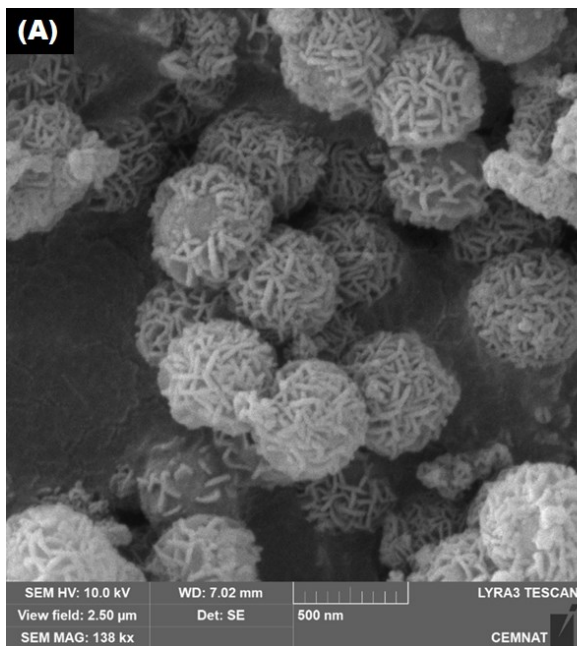
Na Obrázek 13 vidíme NiMgAl HT tedy hydrotalcit bez podpůrné struktury SiO_2 . Na první pohled je evidentní zcela odlišná morfologie oproti core-shell struktuře. Výsledkem přípravy hydrotalcitu pomocí běžné koprecipitace bez podpůrné struktury jsou velké nepravidelné kusy vrstevnatého materiálu s výraznějším množstvím fragmentovaných krystalů napovídající o velké rozlišnosti v morfologických vlastnostech.



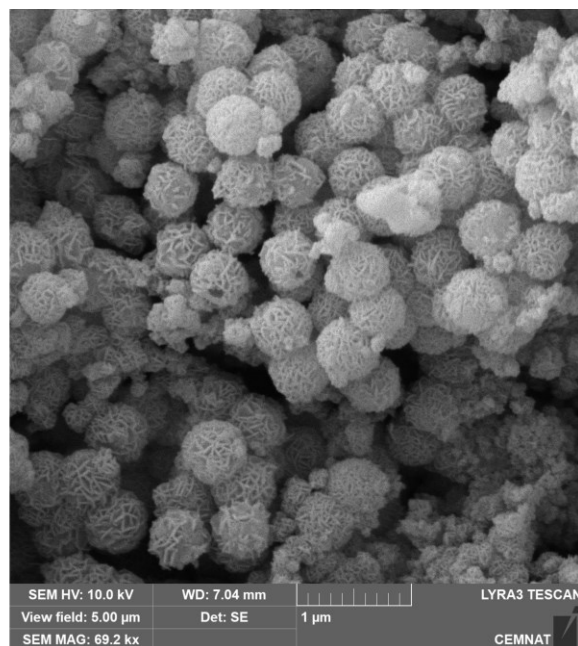
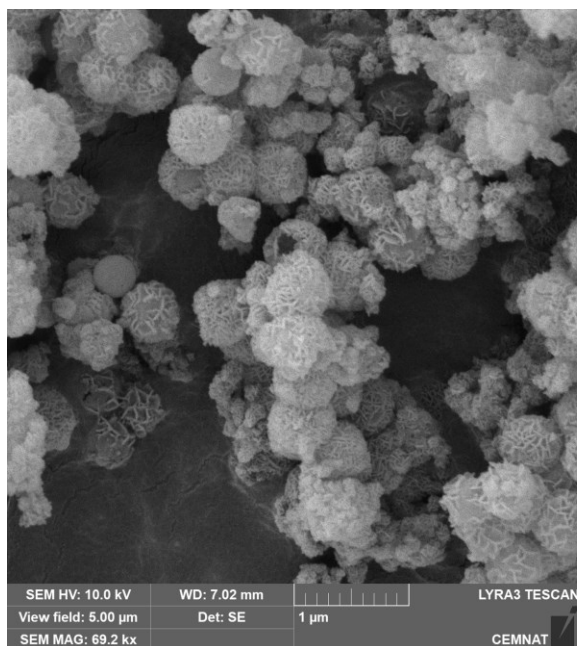
Obrázek 6: Snímky SEM jádra SiO_2 ve větším (A) a menším (B) měřítku



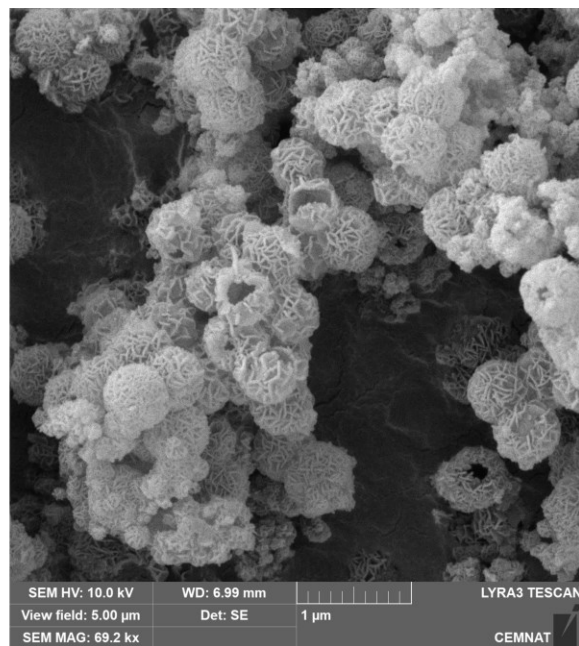
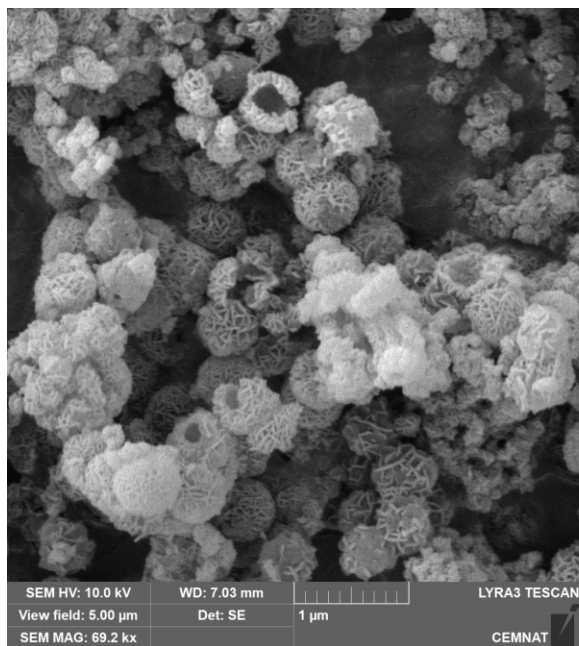
Obrázek 7: Snímky SEM jádra SiO_2 s měřením velikosti jednotlivých jader



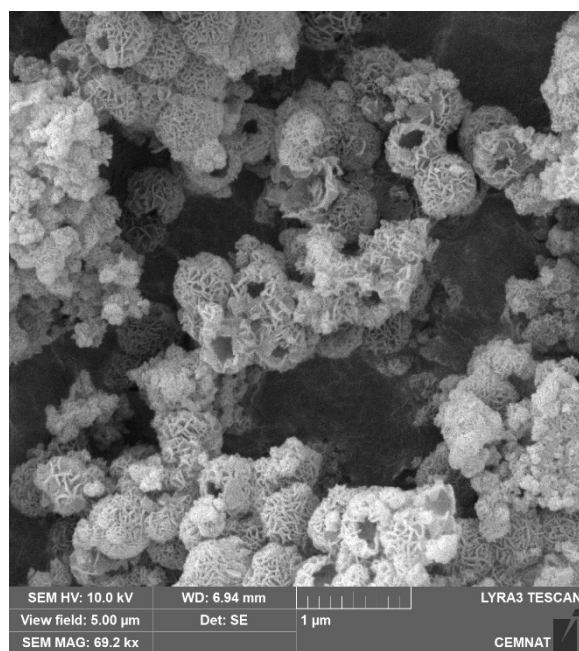
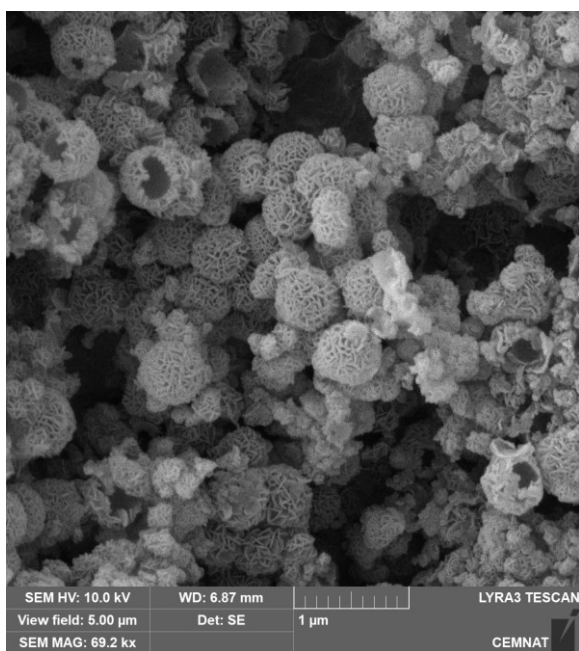
Obrázek 8: Snímky SEM $\text{SiO}_2@NiMgAl$, (A) menší a (B) větší měřítko



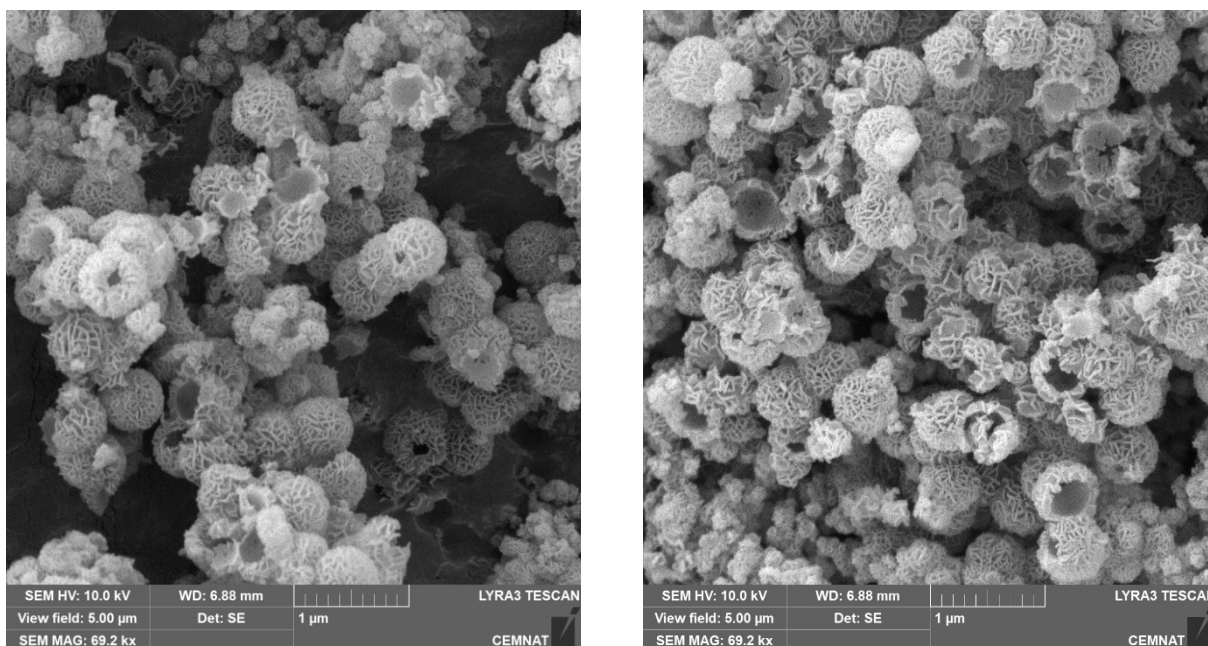
Obrázek 9: Snímky SEM @NiMgAl - 3h



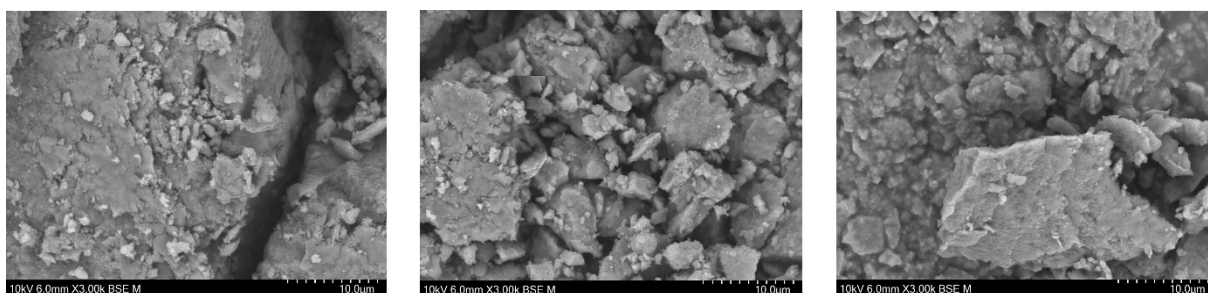
Obrázek 10: Snímky SEM @NiMgAl - 4h



Obrázek 11: Snímky SEM @NiMgAl - 5h



Obrázek 12: Snímky SEM @NiMgAl – 6h



Obrázek 13: Snímky SEM NiMgAl HT

V tabulce 3 vidíme prvkové složení měřené EDX pro $\text{SiO}_2@NiMgAl$, $@NiMgAl$ s postupným vymýváním jádra, $NiMgAl - HT$ a připraveného SiO_2 . Ve sloupci Si vidíme, že s rostoucím časem pro odstranění jádra klesá naměřený obsah křemíku, které odpovídá klesajícímu obsahu SiO_2 jader. Klesající obsah Si je ve prospěch rostoucímu obsahu ostatních měřených prvků, které se v čase blíží hodnotě srovnávacího $NiMgAl - HT$. Obsah prvků připraveného SiO_2 odpovídá tomu, že se molekuly řetězí a je tedy obsah Si nižší než teoretický poměr 1:2 vycházející se stechiometrie. Při přepočtu vychází poměr kovů u $\text{SiO}_2@NiMgAl$ $Mg:Al:Ni = 4,93:2:97:1$ pro $@NiMgAl$ v různých časech se hodnota pohybuje mezi $Mg:Al:Ni = (3,91 - 4,65):(2,66 - 2,97):1$ oproti teoretickému předpokladu 5:3:1. Pro $NiMgAl - HT$ vychází poměr $Mg:Al:Ni = 3:59:2,37:1$. Tedy z poměrů vychází, že hořčík má v $NiMgAl - HT$ menší relativní zastoupení než hydroxalcity s core-shell strukturou. Dle teoretické navázky by měly vycházet poměry molární $Ni/Mg = 0.20$ a $(Ni + Mg)/Al = 2$. Z přepočtu vychází, že reálný poměr Ni/Mg

poměr je u všech materiálu lehce vyšší a poměr (Ni + Mg)/Al vychází lehce nižší, mimo SiO₂@NiMgAl, který vykazuje tyto hodnoty zcela srovnatelné s teoretickou navázkou.

Tabulka 3: Chemické složení SiO₂@NiMgAl, @NiMgAl z EDX

Atomové %	O	Mg	Al	Ni	Si	Ni/Mg	(Ni + Mg)/Al
SiO ₂ @NiMgAl	75,26	7,50	4,52	1,52	11,21	0,20	2,00
@NiMgAl - 3h	70,54	9,91	6,55	2,32	10,69	0,23	1,87
@NiMgAl - 4h	70,34	12,32	8,38	3,15	5,82	0,26	1,85
@NiMgAl - 5h	70,68	14,20	9,15	3,29	2,67	0,23	1,91
@NiMgAl - 6h	72,49	14,05	8,76	3,02	1,68	0,21	1,95
NiMgAl - HT	72,75	14,20	9,40	3,96	0	0,28	1,93
SiO ₂	72,33	0	0	0	27,67	-	-

3.3 Texturní vlastnosti NiMgAl materiálů

V tabulce 4 vidíme naměřené specifické povrchy SiO₂@NiMgAl, @NiMgAl s postupným vymýváním jádra, NiMgAl – HT, kalcinované NiMgAl SO, @NiMgAl SO a SiO₂ stanovené podle metody BET. Z dat vychází, že vymytí jader ze SiO₂@NiMgAl zcela jednoznačně zvyšuje povrch materiálu. Vymývání má vytvořit více odhaleného povrchu, ten ještě vidíme u @NiMgAl - 3h (338 m²/g), však s rostoucím časem vymývání dochází dále k poklesu velikosti naměřeného specifického povrchu až na 130 m²/g pro @NiMgAl - 6h. Vysvětlení může spočívat v termální stabilitě struktury s a bez jader SiO₂. Jádra SiO₂ byt' částečně vymytá zřejmě dodávají odolnost vůči teplu při odplynění a udržuje stabilní strukturu s velkým povrchem. Při vymývání jádra delší než 4 hodiny se tato stabilita výrazně snižuje a materiál se zřejmě působením tepla hrouť nebo deformuje, a tím se snižuje jeho povrch. Rozdíl jde vidět i při srovnání se NiMgAl – HT bez core-shell struktury (163 m²/g), který je poloviční v případě @NiMgAl - 3h a ve srovnání s delším časem vymývání je srovnatelný až větší.

Při srovnání velikostí specifických povrchů @NiMgAl – 5h a NiMgAl – HT a z nich připravených kalcinovaných forem @NiMgAl SO a NiMgAl SO nevidíme větší rozdíl v povrchu mezi velikostí povrchu pro hydrotalcit a pro příslušný směsný oxid. Měrný povrch tedy v daném případě i po kalcinaci zachovává svou velikost. To v případě core-shell struktury značí, že i přes snížení stability dutin @NiMgAl s rostoucím časem vymývání během měření adsorpce dusíku, udržení struktury během kalcinace. Pro další zhodnocení by bylo žádoucí srovnat tyto experimenty i pro všechny časy vymývání jádra SiO₂ z SiO₂@NiMgAl.

Tabulka 4 ukazuje i nejčtetnějšího zastoupení velikosti pórů desorpce, ve vymytých @NiMgAl není pozorován žádný zřejmý trend, všechny nejčtetnější zastoupení velikosti pórů se pohybují kolem 3,3 až 4,3 nm pro SiO₂@NiMgAl, @NiMgAl i NiMgAl - HT. Rozdíl vidíme až u

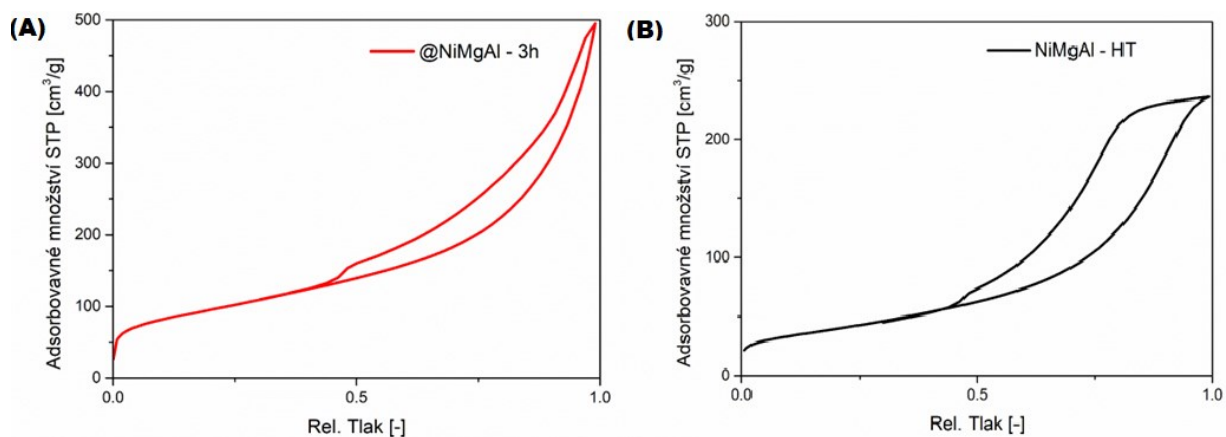
velikosti pórů u NiMgAl SO, kde po kalcinaci pozorujeme, že nejčtenější zastoupení pórů náleží velikostem 9,0 až 10 nm tedy více jak 3x než u nekalciového NiMgAl – HT a rovněž než u materiálu s core-shell strukturou. Kalcinace u hydrotalcitu bez core-shell struktury má zřejmě daleko větší dopad než u hydrotalcitů připravený s podpůrnou strukturou typu core-shell. Navíc shodná velikost pórů před a po kalcinaci core-shell materiálu rovněž vypovídá o udržení struktury během teplotní úpravy.

Tabulka 4: Měrný povrch a velikosti pórů podle BET

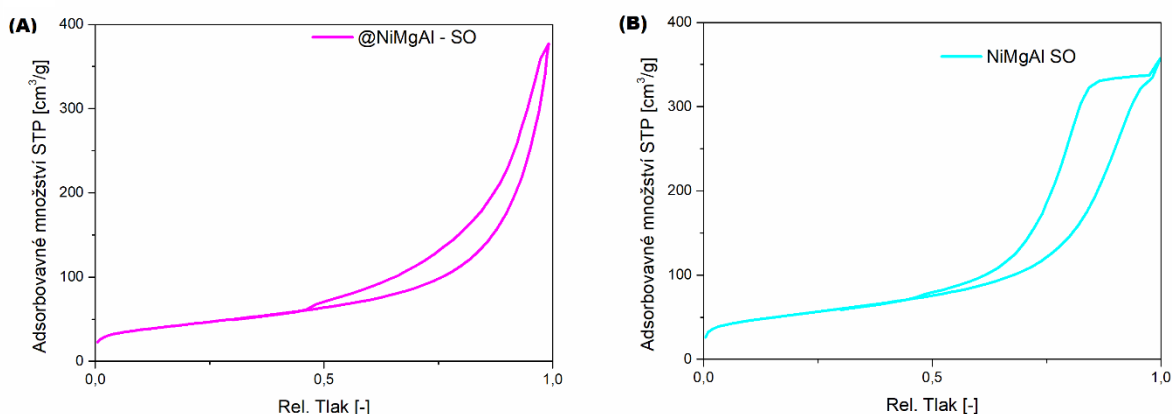
	Měrný povrch [m ² /g]	Velikost pórů desorpce [nm]
SiO ₂ @NiMgAl	69,9332 ± 0,0875	3,3 – 4,0
@NiMgAl - 3h	338,1617 ± 1,4991	3,6 – 4,3
@NiMgAl - 4h	181,0546 ± 0,5146	3,4 – 4,1
@NiMgAl - 5h	155,1217 ± 0,4511	3,3 – 4,1
@NiMgAl - 6h	129,5658 ± 0,3599	3,3 – 3,9
NiMgAl - HT	162,7565 ± 1,4991	3,3 – 3,6
NiMgAl SO	187,5302 ± 0,6492	9,0 – 10
@NiMgAl SO	155,1528 ± 0,5620	3,5 – 4

Na Obrázku 14 vidíme adsorpční izotermy pro NiMgAl – 3h (A) a NiMgAl HT (B). Na obou jsou zřetelné hysterezní smyčky, typické pro mezoporezní materiály. Hystereze je však výraznější u @NiMgAl - 3h a hodnoty při vyšších relativních tlacích značí přítomnost větších mezopórů až makropórů, zřejmě vznikající z vymytých jader. Dle IUPAC systému lze tuto hysterezi přiřadit k typu H3 nebo H4. Tyhle typy odpovídají lamelárnímu a šterbinovitému tvaru pórů. Adsorbované množství při vyšších relativních tlacích značí větší měrný povrch. Všechny tyto pozorování odpovídají se strukturou po vymytí, kde jsou první dostupná makroskopické dutiny po vymytí, následně mezoporezní dutiny ve vnějších stěnách a až následně vnitřní dutiny uvnitř duté schránky. Pro NiMgAl – HT je typ hystereze více blízký typu H2, tedy typický pro neuspořádané materiál se širokou distribucí a velikosti pórů, však hystereze je zde nevýrazná, a tedy vypovídá o menším množství a velikosti mezopórů a pravděpodobně i užší distribucí pórů. Též menší adsorbované množství při vyšších relativních tlacích značí menší povrch. Na obrázku 15 vidíme izotermy směsných oxidů kalcinovaných z odpovídajících hydrotalcitů @NiMgAl SO (A) a NiMgAl SO (B). Jejich průběh je tvarově velice obdobný příslušnému hydrotalcitu, ze který daný materiál vznikl teplotní úpravou. Pro @NiMgAl SO lze tedy přisoudit stejné vlastnosti jako pro @NiMgAl - 3h jako lamerní a šterbinovité tvary pórů podle typu tvaru H3 a H4, ale jejich adsorbované množství při vyšších relativních tlacích značí menší povrch, to zřejmě vychází z toho, že materiál byl kalcinován ze

@NiMgAl - 5h, který má též menší povrch. NiMgAl SO má rovněž obdobný průběh k NiMgAl – HT, jeho tvar se více blíží H2. Šel by tedy lépe zařadit jako neuspořádaný materiál se širokou distribucí a velikostí pórů, což odpovídá i nejčtenějšímu zastoupení velikosti pórů.



Obrázek 14: Adsorpční izotermy (A) @NiMgAl - 3h a (B) NiMgAl HT



Obrázek 15: Adsorpční izotermy (A) @NiMgAl SO a (B) NiMgAl SO

4. Zhodnocení vlastností připravených NiMgAl materiálů

Instrumentálními metodami jsou zhodnoceny strukturní, texturní, povrchové vlastnosti a prvkové složení připravených NiMgAl materiálů. Z pohledu struktury je prokázáno úspěšné připravení hydrotalcitové struktury pro oba typy materiálů: SiO₂@NiMgAl i NiMgAl – HT. Alkalickým vymýváním SiO₂@NiMgAl se zachovávají krystalické parametry, produkt je více krystalický a má větší velikost krystalitů. Větší velikost krystalitů vykazuje i NiMgAl – HT bez core-shell struktury oproti materiálu s core-shell strukturou.

Pozorování morfologie dokazuje úspěšnou přípravu struktury typu core-shell u $\text{SiO}_2@ \text{NiMgAl}$, strukturovaný a pravidelný NiMgAl hydrotalcil je specificky orientován na kulovitých částicích SiO_2 . Postupným vymýváním lze vidět, že k odstranění jader a vzniku dutých částic $@ \text{NiMgAl}$ typu shell dojde až od času vymývání 5 hodin a delším. Naproti tomu delší čas luhování vede i k narušení daných obalů, což koresponduje s pozorováním i v literatuře (40) (69).

Měření prvkového složení rovněž potvrdilo úspěšné vymývání SiO_2 s časem luhování. Ukazuje, že u $@ \text{NiMgAl}$ i NiMgAl – HT je obsah Ni ve struktuře lehce vyšší oproti teoretickým navázkám. V literatuře je rovněž většinou relativní zastoupení Ni vyšší než teoretické hodnoty z navážek (14) nebo téměř stejné (29). Je důležité zdůraznit, že v literatuře je čas syntéz vyšší, tedy v rámci našeho pozorování lze říct, že stačí menší čas (2 hodiny) k tomu, aby se všechny kovy zaintegrovaly do brucitové struktury.

Texturní vlastnosti ukazují, že NiMgAl materiál bez podpůrné struktury není konzistentní a teplotní úpravou dojde ke změnám v četnosti a velikosti jeho pórů. Naproti tomu materiál s core-shell strukturou $@ \text{NiMgAl}$ vykazuje stejnou četnost a velikost pórů, jak před kalcinací, tak po této tepelné úpravě. Z tvarů izoterm lze vyvodit přítomnost větších mezopórů až makropórů, což jsou právě duté částice typu shell $@ \text{NiMgAl}$. Kalcinací se tvar izoterm pak u obou typů materiálů, s core-shell strukturou i bez ní, nemění. Avšak během měření adsorpce dusíku je pravděpodobné, že materiál s delším časem luhování více než 3 hodiny je křehčí, a tedy i ještě s částečným obsahem jader, je zřejmě tedy stabilnější při námaze, což je rovněž pozorovaný jev v literatuře v obdobném materiálu MgAl – HT (69). Toto tvrzení je evidentní z nejvyššího hodnoty měrného povrchu $@ \text{NiMgAl}$ s vymýváním jádra po dobu 3 hodiny, která je více než dvojnásobná, jak oproti $@ \text{NiMgAl}$ s delším luhováním jádra SiO_2 , tak oproti NiMgAl hydrotalcitu bez core-shell struktury.

Obecně s delším časem luhování by se měli zlepšit povrchové vlastnosti, zejména v souvislosti se zvýšením specifického povrchu, avšak je důležité dbát na to, že nepřítomnost podpůrné struktury oslabuje jeho odpor proti namáhání. Výzkum zejména pro katalytické testy, je vhodné realizovat pro připravený $@ \text{NiMgAl}$ – 3h a důkladně prozkoumat jeho stabilitu, jak během kalcinace, tak při katalytických testech, a to zejména vzhledem k jemu atraktivnímu a vysokému specifickému povrchu i přes krátký čas luhování.

ZÁVĚR

Cílem práce bylo posoudit vlastnosti, výhody a aplikace hydrotalcitů pro heterogenní katalýzu zkoumané v literatuře s konkrétním zaměřením na NiMgAl hydrotalcity, jeho směsné oxidy a dále vlastnosti a aplikace hydrotalcitu se strukturou core-shell.

V teoretické části lze vyvodit pozitivní vlastnosti NiMgAl hydrotalcitů a jeho odvozených oxidů, jako je jednoduchá a relativně levná příprava, prostá kalcinace a jeho obnova a recyklace, která je snadno uskutečnitelná bez větší ztráty klíčových vlastností výchozího materiálu. Acidobazické vlastnosti MgO a Al₂O₃ dávají NiMgAl materiálům uplatnění v hydratačních a dehydratačních reakcích, ale přítomnost Ni mu dodává vlastnosti redoxní. Při redoxních reakcích acidobazické vlastnosti pozitivně ovlivňují koksování katalyzátoru. Katalyzátor má pak tedy široké uplatnění jako alternativa ke klasickým acidobazickým katalyzátorům nebo k redoxním katalyzátorům na bázi přechodných kovů. Nevýhoda souvisí s potenciálně nežádoucí redukcí částic niklu při vyšších teplotách v reakci s uhlovodíky, vzhledem k možné nežádoucí změně mechanismu reakce z acidobazické na redoxní.

V další části bylo demonstrováno, že vlastnosti LDH katalyzátorů, například texturní, lze dále zlepšit konstrukcí materiálu typu core-shell. Vzhledem k omezenému množství studií zabývajících se core-shell strukturami na bázi NiMgAl hydrotalcitů a dosud zcela neprozkoumané oblasti těchto materiálů tvořených právě obalem NiMgAl hydrotalcitu se dále tato práce zaměřila především na tyto struktury a vedle toho na materiál na bázi NiMgAl hydrotalcitu bez core-shell struktury se stejnými podmínky přípravy pro možnost následovného porovnání.

V experimentální části byla úspěšně připravena pravidelná a kulatá jádra SiO₂ pomocí Stöber procesu, vhodná jako podpůrná struktura pro nanesení orientovaného NiMgAl hydrotalcitu, který byl úspěšně nanesen upravenou metodou koprecipitace na jejich povrch. Působením alkalického roztoku úspěšně docházelo k odstranění jader SiO₂ a vzniku dutého materiálu v podobě pouze NiMgAl hydrotalcitového obalu. Detailní studie strukturních vlastností a prvkové analýzy ukázala, že čas vhodný pro plné odstranění jader je 5 hodin. Avšak naproti tomu studium texturních vlastností za účelem měření měrného povrchu ukázalo, že kompletní vymytí snižuje strukturní odolnost dutého obalu NiMgAl hydrotalcitu proti namáhání. Optimální čas pro vymývání jader SiO₂ byl tedy nakonec stanoven na 3 hodiny, kdy ještě sice nedošlo ke komplexnímu vymytí veškerých jader SiO₂, ale materiál je stabilní a vykazuje dvojnásobné zvýšení měrného povrchu, které je výhodné pro další studium. Tento materiál by

mohl nabízet atraktivní a vhodné vlastnosti pro katalytické aplikace detailně popsané v rámci teoretické části, avšak je nutný další navazující výzkumu, který by dále optimalizoval ostatní klíčové vlastnosti výsledného NiMgAl hydrotalcitu nebo jeho příslušného směsného oxidu, jako je například množství redoxních či acidobazických center cíleně pro zvolenou katalytickou reakci.

POUŽITÁ LITERATURA

1. **CAVANI, F., TRIFIRB, F. a VACCARI, A.** Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*. 1991, Sv. 11, stránky 173-301.
2. **ZHITOVA, Elena S., a další.** Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 5. Single-crystal structure refinement of hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$. *Mineralogical Magazine*. 2019, Sv. 83, 2, stránky 269-280.
3. **ALLMAN, R.** The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallographica Section B*. 1968, Sv. 24, 7, stránky 972-977.
4. **DE ROY, André.** Lamellar Double Hydroxides. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1998, Sv. 311, 1, stránky 173-193.
5. **BRINDLEY, G. W. a KIKKAWA, S.** A crystal-chemical study of Mg_3Al and Ni_3N hydroxy-perchlorates. *American Mineralogist*. 1979, Sv. 64, stránky 836-843.
6. **CARDOSO, Clarissiane Serafim a další.** Layered double hydroxides for controlled fluoride release. *Brazilian Oral Research*. 2021, Sv. 35.
7. **BOEHM, Hanns-Peter, STEINLE, Johann a VIEWEGER, Carmen.** $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, New Layer Compounds Capable of Anion Exchange and Intracrystalline Swelling. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1977, Sv. 16, 4.
8. **BHOJARAJ, a další.** Solvent-Mediated and Mechanochemical Methods for Anion Exchange of Carbonate from Layered Double Hydroxides Using Ammonium Salts. *ACS Omega*. 2019, Sv. 4, 22.
9. **Miyata, Shigeo a Okada, Akira.** Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Physico-Chemical Properties—The Systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}$ and $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-CrO}_4^{2-}$. *Clays and Clay Minerals*. 1977, Sv. 25, 1, stránky 14-18.
10. **MIYATA, Shiegeo a KUMURA, Teruhiko.** Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Chemistry Letters*. 1973, Sv. 2, 9, stránky 843-848.
11. **CAVALCANTI, F.A.P, SHUTZ, A. a BILOEN, P.** Interlayer accessibility in layered double-metal hydroxides. *Preparation of Catalysts IV*. 1986, Sv. 31, stránky 165-174.

12. **SHUZZT, A. a BILOEN, P.** Interlamellar chemistry of hydrotalcites: I. Polymerization of silicate anions. *Journal of Solid State Chemistry*. 1987, Sv. 68, 2, stránky 360-368.
13. **VAUGHAN, David Evan William.** *Pillared interlayered kandite clay compositions*. CA2055365A1 Kanada, 18. červen 1992. B01J29/049 - Pillared clays.
14. **DE LIMA RODRIGUES, R.M., REIS, C.B., EON, JG. a další.** Oxidative dehydrogenation of propane using Ni–Mg–Al mixed oxide catalysts from hydrotalcite-type precursors. *Brazilian Journal of Chemical engineering*. 2023, Sv. 40, stránky 1055-1065.
15. **DREZDZON, Mark A.** Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors. *Inorganic Chemistry*. 1988, Sv. 27, 25, stránky 4628–4632.
16. **GIANNELIS, Emmanuel P., NOCERA, Dinel G. a PINNAVAIA, Thomas J.** Anionic photocatalysts supported in layered double hydroxides: intercalation and photophysical properties of a ruthenium complex anion in synthetic hydrotalcite. *Inorganic Chemistry*. 1987, Sv. 26, 1, stránky 203-205.
17. **ALLMANN, Von Rudolf.** Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[Mef(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]_{x+}$. *Chimia*. 1970, Sv. 24, 1, str. 99.
18. **RAHEEM, Shahad A. a MOHAMMED, Ahmed A.** Synthesis, characterization, and applications of layered double hydroxides nanocomposites for the adsorption of organic and inorganic contaminants from an aqueous solution: An overview. *Results in Surfaces and Interfaces*. 2025, Sv. 18, 100386.
19. **JING, Chuan, a další.** Design and fabrication of hydrotalcite-like ternary NiMgAl layered double hydroxide nanosheets as battery-type electrodes for high-performance supercapacitors. *RSC Advances*. 2019, Sv. 9, stránky 9604-9612.
20. **LI, ZhenLan, a další.** Electrolyte effect on the catalytic performance of Ni-based catalysts for direct internal reforming molten carbonate fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, Sv. 35, 23, stránky 13041-13047.
21. **BHARALI, Dipshikha, a další.** Synthesis of high surface area mixed metal oxide from the NiMgAl LDH precursor for nitro-aldol condensation reaction. *New Journal of Chemistry*. 2014, Sv. 39, stránky 172-178.

22. **MÉSZÁROS, Szilva, a další.** Reconstruction of calcined MgAl- and NiMgAl-layered double hydroxides during glycerol dehydration and their recycling characteristics. *Applied Clay Science*. 2013, Sv. 80-81, stránky 245-248.
23. **MELONI, D., a další.** Characterization of the active sites in MgNiAl mixed oxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012, Sv. 108, stránky 783–791.
24. **HENRY, Louis.** Formation synthétique d'alcools nitrés. *Comptes rendus*. 1895, Sv. 120, stránky 1265–1268.
25. **KURTI, L. a CZAKO, B.** *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Burlington : Elsevier Academic Press, 2005. stránky 202–203. ISBN: 978-0-12-369483-6.
26. **GPS Safety Summary – 4-Methylpentan-2-ol (MIBC).** Arkema. *www.arkema.com*. [Online] 31. 8 2014. [Citace: 19. Květen 2025.] https://www.arkema.com/files/live/sites/shared_arkema/files/downloads/socialresponsability/safety-summaries/thiochemicals-mibc-4-methylpentan-2-ol-gps-2014-08-31-v0.pdf.
27. **ABDELSADEK, Z., HOLGADO, J.P., HALLICHE, D. a další.** Examination of the Deactivation Cycle of NiAl- and NiMgAl-Hydrotalcite Derived Catalysts in the Dry Reforming of Methane. *Catalysis Letters*. 2021, Sv. 151, stránky 2696–2715.
28. **MELO, F. a MORLANÉS, N.** Synthesis, characterization and catalytic behaviour of NiMgAl mixed oxides as catalysts for hydrogen production by naphtha steam reforming,. *Catalysis Today*. Sv. 133–135, stránky 383-393.
29. **SHEN, Yanming, a další.** Hydrogenation and Condensation of Acetone over Ni/MgO–Al₂O₃ Prepared from Hydrotalcite Precursors. *Chemical Reaction Engineering*. 2016, Sv. 46, 7, stránky 656-662.
30. **WANG, Min, a další.** Carbon Modification of Nickel Catalyst for Depolymerization of Oxidized Lignin to Aromatics. *ACS Catalysis*. 2018, Sv. 8, 2, stránky 1614–1620.
31. **ZHOU, Zhongjin, a další.** 2D-Layered Ni–MgO–Al₂O₃ Nanosheets for Integrated Capture and Methanation of CO₂. *ChemSusChem*. 2019, Sv. 13, 2, stránky 360-398.
32. **HUANG, Lihong, a další.** Catalytic partial oxidation of n-butanol for hydrogen production over LDH-derived Ni-based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, Sv. 38, 34, stránky 14550-14558.

33. **TIWARI, Anju a TRIPATHI, Ankit Kumar, KHARE, Prateek.** A comprehensive study of synthesis and applications of core/shell. *International journal of engineering, science and technology*. 2021, Sv. 13, 1, stránky 153-157.
34. **ZHU, Yanjing, a další.** Anti-Metastatic and Anti-Angiogenic Activities of Core–Shell SiO₂@LDH Loaded with Etoposide in Non-Small Cell Lung Cancer. *Advanced science*. 2016, Sv. 3, 11, str. 1600229.
35. **YAN, Liang-guo, a další.** Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core–shell Fe₃O₄@LDHs composites with easy magnetic separation assistance. *Journal of colloid and interface science*. 2015, Sv. 448, stránky 508-516.
36. **XUE, Ying, a další.** Fabrication of hierarchical NiCo₂S₄ nanotubes@NiMn-LDH nanosheets core-shell hybrid arrays on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of alloys and compounds*. 2022, Sv. 900, 163495.
37. **LI, Weimo, a další.** Synergistic coupling of NiFe layered double hydroxides with Co-C nanofibers for high-efficiency oxygen evolution reaction. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*. 2021, Sv. 415, 128879, str. 128879.
38. **LI, Pu-bo, a další.** Enhanced corrosion protection of magnesium alloy via in situ Mg–Al LDH coating modified by core–shell structured Zn–Al LDH@ZIF-8. *Rare metals*. 2022, Sv. 41, 8, stránky 2745-2758.
39. **WAN, Lei, a další.** Controlled Synthesis of Bifunctional NiCo₂O₄@FeNi LDH Core–Shell Nanoarray Air Electrodes for Rechargeable Zinc–Air Batterie. *ACS sustainable chemistry & engineering*. 2020, Sv. 8, 30, stránky 11079-11087.
40. **KONDRATOWICZ, Tomasz Stanisław, a další.** Hollow @CuMgAl double layered hydroxaltes and mixed oxides with tunable textural and structural properties, and thus enhanced NH₃-NO_x-SCR activity. [Online] 2022. [Citace: 22. Květen 2025.] <https://hdl.handle.net/10195/83586>.
41. **QUAN, Yongkang, WANG, Guorong a LI, Dujuan a JIN, Zhiliang.** CdS Reinforced with CoS_x/NiCo-LDH Core-shell Co-catalyst Demonstrate High Photocatalytic Hydrogen Evolution and Durability in Anhydrous Ethanol. *Chemistry: a European journal*. 2021, Sv. 27, 66, stránky 16448-16460.

42. **SILVA NETO, Luiz D, a další.** Effect of Drying on the Fabrication of MgAl Layered Double Hydroxides. *ACS omega*. 2021, Sv. 6, 33, stránky 21819-21829.
43. **LI, Molly M.-J, a další.** CO₂ Hydrogenation to Methanol over Catalysts Derived from Single Cationic Layer CuZnGa LDH Precursors. *ACS catalysis*. 2018, Sv. 8, 5, stránky 4390-4401.
44. **LI, Yingjie, a další.** Al-etching-induced defect engineering in NiAl LDHs for promoting multifunctional electrocatalytic oxidations: Water oxidation and urea oxidation. *International journal of hydrogen energy*. 2024, Sv. 90, stránky 1041-1050.
45. **GONZALEZ RODRIGUEZ, P., a další.** Porous Layered Double Hydroxides Synthesized using Oxygen Generated by Decomposition of Hydrogen Peroxid. *Scientific reports*. 2017, Sv. 7, 1, stránky 2045-2322.
46. **PAHALAGEDARA, Madhavi N., a další.** Copper aluminum mixed oxide (CuAl MO) catalyst: A green approach for the one-pot synthesis of imines under solvent-free conditions. *Applied catalysis. B, Environmental*. 2016, Sv. 188, C, stránky 227-234.
47. **WANG, Yuchen, a další.** In situ growth of hydrophilic nickel-cobalt layered double hydroxides nanosheets on biomass waste-derived porous carbon for high-performance hybrid supercapacitors. *Green chemical engineering*. 2022, Sv. 3, 1, stránky 55-63.
48. **ZHANG, Xuefen, a další.** Hierarchical layered double hydroxide for the removal of charged dyes: the role of an anionic surfactant. *Clay minerals*. 2021, Sv. 56, 3, stránky 169-177.
49. **ROSELY, C. V. Sijla a JOHN, Honey.** Role of Surfactants on Electrocatalytic Activity of Co/Al Layered Double Hydroxides For Hydrogen and Oxygen Generation. *ChemCatChem*. 2025, Sv. 17, 3.
50. **JI, Xuqianq, a další.** Self-assembly preparation of SiO₂@Ni-Al layered double hydroxide composites and their enhanced electrorheological characteristics. *Scientific Reports*. 2015, Sv. 5, str. 18367.
51. **FAN, Kui, a další.** Layered double hydroxides: next promising materials for energy storage and conversion. *Next materials*. 2023, Sv. 1, 4, str. 100040.

52. **SHAO, Mingfei, a další.** Preparation of Fe₃O₄@SiO₂@Layered Double Hydroxide Core–Shell Microspheres for Magnetic Separation of Proteins. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, Sv. 134, 2, stránky 1071-1077.
53. **BAO, Haifeng, a další.** Synthesis of well-dispersed layered double hydroxide core@ordered mesoporous silica shell nanostructure (LDH@mSiO₂) and its application in drug delivery. *Nanoscale*. 2011, Sv. 3, stránky 4069-4073.
54. **SAYED, Maha R., a další.** Synthesis of advanced MgAl-LDH based geopolymer as a potential catalyst in the conversion of waste sunflower oil into biodiesel: Response surface studies. *Fuel (Guildford)*. 2020, Sv. 282, str. 118865.
55. **WU, Kai, a další.** Polyethyleneimine-modified layered double hydroxide/SBA-15 composites: A novel kind of highly efficient CO₂ adsorbents. *Applied clay science*. 2022, Sv. 229, str. 106660.
56. **SUN, Dapeng, a další.** Magnetic FeO@CoFe-LDH nanocomposite heterogeneously activated peroxymonosulfate for degradation of azo-dye AO7. *RSC advances*. 2021, Sv. 11, 33, stránky 2258-2267.
57. **LAN, Fuyin, a další.** Electrospun Polymer Nanofibers with TiO₂@NiCo-LDH as Efficient Polysulfide Barriers for Wide-Temperature-Range Li–S Batteries. *ACS applied materials & interfaces*. 2021, Sv. 13, 2, stránky 2734-2744.
58. **ELKARTEHI, Mofteh Essa, a další.** LDH Nanocubes Synthesized with Zeolite Templates and Their High Performance as Adsorbents. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*. 2021, Sv. 11, 12, str. 3315.
59. **LIU, Ziqi, a další.** Lattice oxygen-mediated Ni O O M formation for efficient oxygen evolution reaction in MOF@LDH core–shell structures. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*. 2023, Sv. 454, P4, str. 140403.
60. **YANG, Kai, a další.** LDH nanocrystal@amorphousness core–shell structure derived from LDH → LDO transformation: Synergistically enhanced energy stored for LIBs anode. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*. 2024, Sv. 486, str. 150416.
61. **IQBAL, Muhammad Ahsan, a další.** MgAl-LDH/graphene protective film: Insight into LDH-graphene interaction. Online. Surface & coatings technology. *Surface & coatings technology*. 2020, Sv. 401, str. 126253.

62. **LU, Youjun a DU, Yingjie a LI, Haibo.** Template-Sacrificing Synthesis of Ni-Co Layered Double Hydroxides Polyhedron as Advanced Anode for Lithium Ions Battery. *Frontiers in chemistry*. 2020, Sv. 8, stránky 581653-581653.
63. **AISAWA, Sumio, a další.** Preparation of hollow nanosphere of 5-fluorouracil/layered double hydroxide and its cellular cytotoxicity. *Applied clay science*. 2022, Sv. 226, str. 106575.
64. **LYU, Meng, a další.** Core-shell silica@Cu_xZnAl LDH catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol. *Chemical science (Cambridge)*. 2023, Sv. 14, 36, stránky 9814-9819.
65. **ZHU, Lian a QIAO, Zhengping.** SrTiO₃@NiFe LDH core-shell composites for photocatalytic CO₂ conversion. *RSC advances*. 2022, Sv. 12, 17, str. 10592.
66. **QUE, Ronghui, LIU, Sheng a YANG, Yuan a PAN, Yaoyao.** Core-shell structure Co₃O₄@NiCo LDH was used as a high efficiency catalyst for overall water splitting. *Materials letters*. 2021, Sv. 288, str. 129364.
67. **DU, Xianjun, a další.** Design of modular catalysts derived from NiMgAl-LDH@m-SiO₂ with dual confinement effects for dry reforming of methane. *Chemical communications (Cambridge, England)*. 2013, Sv. 49, 60, stránky 6770-6772.
68. **BIAN, Zhoufeng, a další.** LDH@MgSiO₃ multi-core@shell catalyst for dry reforming of methane. *International journal of hydrogen energy*. 2024, Sv. 90, stránky 723-731.
69. **KONDRATOWICZ, Tomasz Stanisław, a další.** Controlled silica core removal from SiO₂@MgAl core-shell system as a tool to prepare well-oriented and highly active catalysts. [Online] [Citace: 2025. 6. 24.] <https://hdl.handle.net/10195/81249>.