



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

# VYSOCE PORÉZNÍ KERAMICKÉ OXIDOVÉ MATERIÁLY PRO ENVIRONMENTÁLNÍ KATALÝZU

HIGHLY POROUS CERAMIC OXIDE MATERIALS FOR ENVIRONMENTAL CATALYSIS

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

**Bc. Miroslav Husfák**

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

**prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.**

**BRNO 2021**

## Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	<b>Bc. Miroslav Husták</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	<b>prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.</b>
Akademický rok:	2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

### **Vysoce porézní keramické oxidové materiály pro environmentální katalýzu**

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Cílem diplomové práce studia vysoce porézních keramických materiálů (aerogelů) s velmi velkým povrchem na bázi anorganických oxidů přechodných prvků a lanthanoidů vhodných pro environmentální katalýzu jako je například transformace skleníkových plynů na vodík a syngas. Experimentální část práce bude zaměřena především na přípravu, superkritické sušení a slinování zejména perovskitových keramik a na studium jejich struktury a katalytických vlastností.

#### **Cíle diplomové práce:**

Cíle bude dosaženo, prostuduje-li student nejvýznamnější odborné publikace na dané téma, vypracuje formou přehledu dosažených výsledků úvodní část práce, experimentálně prostuduje metody přípravy porézních keramických materiálů, jejich strukturu a vlastností, vyhodnotí výsledky a sepiše diplomovou práci. Práce by měla přinést nové poznatky o přípravě a vlastnostech vícesložkových aerogelových katalyzátorů vhodných pro produkci plynného vodíku reformací skleníkových plynů (metanu, oxidu uhličitého).

#### **Seznam doporučené literatury:**

KENDALL, K. Materials science and technology, volume 11: Structure and properties of ceramics. Powder Technology [online]. 1994, 81 (1), 99-100 [cit. 2020-11-24]. ISSN 00325910. Dostupné z: doi:10.1016/0032-5910(94)80002-2

TILLEY, R. J. D. Perovskites - Structure–Property Relationships, John Wiley & Sons, Chichester 2016. ISBN: 9781118935668.

AEGERTER, M. A. Aerogels Handbook , Springer, New York 2011, ISBN 978-1-4419-7477-8, DOI 10.1007/978-1-4419-7589-8.

MISONO, M. Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides Perovskite and Heteropoly Catalysts, Elsevier, Oxford 2013, ISBN: 978-0-444-53833-8.

Termin odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku.

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## ABSTRAKT

Vodík je považován za nejnadějnější surovinu pro náhradu fosilních paliv. Většina vodíku se v současné době vyrábí reformací metanu, pro kterou je potřeba používat katalyzátory z drahých kovů. Tato diplomová práce proto zkoumá perovskitové materiály  $\text{SmCoO}_3$ ,  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$ ,  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  a  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ , které by mohly sloužit jako katalyzátory při výrobě vodíku pomocí reformace metanu. K reformaci metanu dochází na povrchu katalyzátoru, a proto je žádoucí dosáhnout co největšího specifického povrchu materiálu. Z toho důvodu byly tyto materiály připravovány dvěma typy sol-gel procesu, u kterých se očekává, že umožní připravit tyto materiály s velkým specifickým měrným povrchem. V průběhu práce bylo následně sledováno, jak způsob syntézy ovlivňuje strukturu a katalytické vlastnosti u jednotlivých materiálů. Nejlepší výsledky vykazoval materiál  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  připravený propylenoxidem řízenou sol-gel syntézou, který při měření katalytické aktivity vykazoval 99% konverzi metanu.

## KLÍČOVÁ SLOVA

sol-gel syntéza, perovskit, reformace metanu, propylenoxid

## ABSTRACT

As far as the replacement of fossil fuels with more environmentally friendly options is concerned, hydrogen is considered as the most promising source of energy. Currently, hydrogen is mainly produced through the method of methane reforming. This method requires the utilisation of catalysts made of precious metals. This master's degree thesis therefore investigates perovskite materials  $\text{SmCoO}_3$ ,  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$ ,  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  and  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ , which could be utilised as catalysts in the production of hydrogen by methane reforming. Methane reformation occurs on the surface of a catalyst. Therefore, it is desirable to ensure that the specific surface area of a catalyst material is as large as possible. For that reason, the aforementioned perovskite materials were prepared by two sol-gel methods, which are expected to create perovskites with large specific surface areas. It was investigated in the course of the work how the method of synthesis affects the structure and catalytic properties of individual materials. The  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  material prepared by a sol-gel synthesis with propylene oxide as a gelation agent demonstrated the best results - the measurement of catalytic activity showed that the methane conversion had achieved the value of 99%.

## KEYWORDS

sol-gel synthesis, perovskite, methane reformation, propylene-oxide

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

HUŠŤÁK, Miroslav. *Vysoce porézní keramické oxidové materiály pro environmentální katalýzu*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132919>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Vysoce porézní keramické oxidové materiály pro environmentální katalýzu** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne 12.8.2021

Podpis:

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval svému vedoucímu prof. RNDr. Jaroslavu Cihláři, CSc. za cenné rady, vedení a trpělivost při zpracovávání této diplomové práce. Dále bych rád poděkoval kolegům a kolegyním Ing. Vendule Bednaříkové, Ing. Ondřeji Manovi, Ph.D., Serhiji Tkačenkovi, Ph.D., Mgr. Janu Čuperovi, Mgr. Stanislavu Kurdíkovi a dalším pracovníkům CEITEC za jejich ochotu, rady a asistenci při provádění experimentů této práce.

## Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíl práce .....	2
3	Materiály s perovskitovou strukturou .....	3
3.1	Piezoelektrické perovskitové materiály .....	4
3.2	Solární články s perovskitovou strukturou .....	5
3.3	Palivové články s tuhým elektrolytem.....	6
3.4	Perovskitové materiály pro reformaci metanu.....	9
4	Vysoce porézní keramika.....	10
4.1	Metody přípravy .....	11
4.1.1	Částečné slinování .....	11
4.1.2	Pěnění.....	12
4.1.3	Sol-gel syntézy.....	14
5	Experimentální část.....	18
5.1	Glycinová spalovací sol-gel syntéza.....	18
5.2	Propylenoxidem řízená sol-gel syntéza .....	19
5.3	Analýzy výsledných materiálů .....	23
6	Výsledky .....	26
6.1	Výsledky zkušebních PO-SG syntéz .....	26
6.2	Finální vzorky .....	28
7	Diskuse.....	48
8	Závěr .....	57
9	Použitá literatura .....	59
10	Seznam použitých zkratk a symbolů .....	67
11	Seznam obrázků .....	69
12	Seznam tabulek .....	71
13	Seznam grafů.....	72



# 1 Úvod

Rozvoj lidstva se ve 20. století posunul vysoce kupředu díky fosilním palivům, kdy spalování uhlí nebo zemního plynu přineslo ohromné množství energie potřebné pro tento rozvoj. Zásadní nevýhodou tohoto čerpání energie je ovšem produkování a vypouštění ohromného množství skleníkových plynů jako jsou  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  do atmosféry, jejichž následky jsou s rostoucím časem stále více citelné.

V posledních dvou dekadách bylo proto vynaloženo velké úsilí pro nalezení jiného, ekologičtějšího zdroje energie, než je uhlí nebo zemní plyn. Jednou z nejslibnějších alternativ se stal vodík. Vodík je látka, která má výborný výtěžek energie na jednotku hmotnosti, a při jeho spalování je jediným odpadním produktem vodní pára. Do nedávna byly s vodíkem jakožto surovinou pro výrobu energie spojeny dva hlavní problémy: výroba a skladování. Skladování vodíku se do značné míry již podařilo vyřešit např. pomocí organo-kovových pěn. Současným problémem zůstává jeho výroba. Většina vyprodukovaného vodíku v současné době je pomocí metody nazývané reformace metanu. Tato metoda vyžaduje pro efektivní průběh reakce katalyzátory s co největším měrným povrchem obsahující drahé kovy a vysoké teploty v rozmezí 800 – 1000 °C. [1; 2]

Pro zefektivnění výroby vodíku pomocí reformace metanu probíhá vývoj řady nových materiálů, které jsou levnější na výrobu a zároveň jsou schopny katalyzovat reformaci metanu při nižších teplotách. Velmi nadějnou skupinou materiálů, které by mohly nahradit drahé kovy v této aplikaci jsou keramické materiály s perovskitovou strukturou. Tato diplomová práce se proto zabývá přípravou a sledováním katalytické aktivity perovskitových materiálů  $\text{SmCoO}_3$ ,  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$ ,  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  a  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ . Pozornost je v této práci také věnována přehledu využití a současného výzkumu prováděného na perovskitových materiálech.

## 2 Cíl práce

Cílem teoretické části této diplomové práce bylo na základě odborných publikací vytvořit rešerši v oblasti perovskitů, porézních materiálů a metod jejich přípravy.

Cílem experimentální části této práce bylo připravit vysoce porézní keramické oxidové materiály pomocí glycinové spalovací sol-gel syntézy a propylenoxidem řízené sol-gel syntézy. Dále pak vyhodnotit chemické složení, strukturu a katalytické vlastnosti těchto materiálů a následně porovnat vliv způsobu syntézy na tyto vlastnosti.

### 3 Materiály s perovskitovou strukturou

Pod perovskity se řadí široká škála materiálů s obecným chemickým vzorcem  $ABX_3$ . Na pozici A se vyskytuje atom (nebo i molekula v případě halogenidových perovskitů), jehož kationt má větší iontový poloměr než kationt atomu B. Na pozicích X se nachází anionty kyslíku nebo halogenidů. Hodnoty oxidačních čísel, které mohou jednotlivé ionty nabývat, jsou uvedeny v tabulce 1. [3; 4]

Obecně se na pozici A a B může vyskytovat prakticky jakýkoliv prvek (nebo molekula), je-li splněno kritérium Goldschmidta tolerančního faktoru  $t$ . Toto kritérium říká, že atomy, jejichž ionty budou mít hodnotu Goldschmidta tolerančního faktoru v rozmezí  $t \approx 0,7 \div 1,1$ , mohou spolu vytvořit perovskitovou strukturu. Výpočet Goldschmidta tolerančního faktoru je uveden v rovnici 1. [4; 5]

*Tabulka 1 :oxidační čísla iontů v perovskitové struktuře. V závorce jsou uvedeny oxidační čísla iontů, kterých nabývají v případě, že se nejedná o oxidický perovskit, nýbrž halogenidový perovskit. [5; 6]*

Iont	Oxidační čísla
A	+1, +2, +3
B	(+2), +3, +4, +5
X	(-1), -2

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \times (r_B + r_X)}, \text{ kde} \quad (1)$$

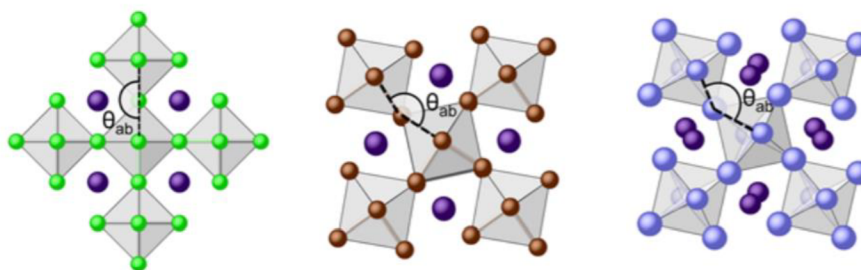
$r_A$  je iontový poloměr atomu A

$r_B$  je iontový poloměr atomu B

$r_X$  je iontový poloměr atomu X

Perovskitová krystalová struktura bývá nejčastěji tvořena kubickou, tetragonální nebo ortorombickou Bravaisovou mřížkou – tyto struktury jsou k vidění na obrázcích 1 a 2. V rozích mřížky se vyskytují kationty  $A^+$ , ve stěnách mřížky se nachází anionty X, které koordinují kationt B uprostřed mříže. Pro hodnoty tolerančního faktoru  $t = 0,7 \div 0,89$  bude docházet ke tvorbě perovskitů s ortorombickou mřížkou. Ke tvorbě ideální, tedy kubické, krystalové mřížky bude docházet pouze při hodnotách tolerančního faktoru blízcích se číslu 1 a to konkrétně v rozmezích hodnot  $t = 0,9 \div 1,03$ . Při hodnotách tolerančního faktoru větších než jedna bude vznikat tetragonální mřížka. [3; 5]

### Kubický perovskit    Tetragonální perovskit    Ortorombický perovskit



Obr. 1: Přehled možných variant perovskitové struktury. [6]

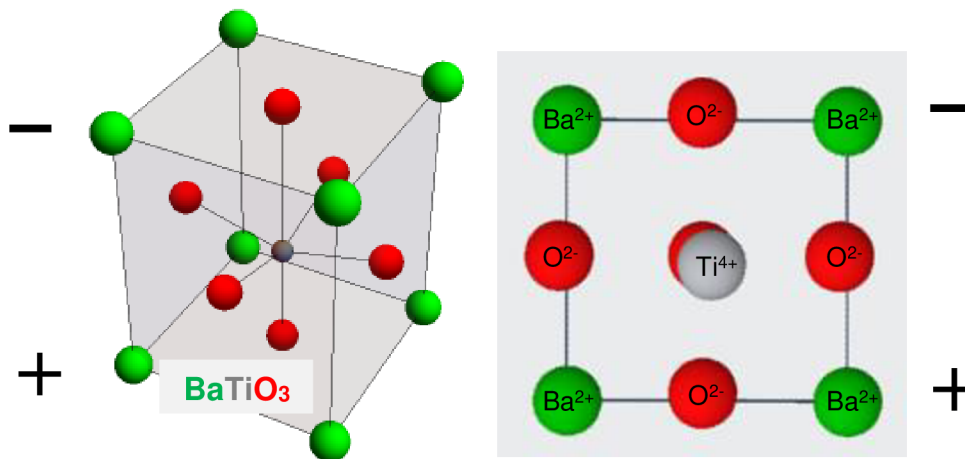
Vzhledem k tomu, že perovskity mohou vznikat z velkého počtu různých prvků, materiály s perovskitovou strukturou mají v dnešní době ohromné množství využití. Mezi hlavní oblasti použití perovskitů v dnešní době patří piezokeramika, solární články, palivové články s tuhým elektrolytem a katalyzátory pro reformaci metanu. Následující podkapitoly se proto zabývají přehledem použití perovskitových materiálů v těchto aplikacích a v případě použití i jiných materiálů pro dané aplikace zároveň přináší porovnání s těmito materiály. [5]

### 3.1 Piezoelektrické perovskitové materiály

Piezoelectricita je jev, při kterém v materiálu při jeho mechanické deformaci dochází k tvorbě elektrického pole. Tento jev je umožněn tehdy, nemá-li krystalová struktura daného materiálu středovou symetrii. Materiály s perovskitovou strukturou mají zásadní postavení mezi piezo materiály, neboť právě vychýlení centrálního B atomu zapříčiňuje piezoelectricitu u těchto materiálů. [7; 8; 9; 10]

Typickým příkladem piezo materiálu s perovskitovou strukturou je  $\text{BaTiO}_3$ . Krystalová struktura tohoto materiálu je za pokojové teploty tetragonální a kationt  $\text{Ti}^{4+}$  je mírně vychýlen ze středu tetragonální mřížky. Důsledkem tohoto vychýlení je mírně vyšší hustota kladného náboje na jedné polovině mřížky než na druhé a vzniká tedy rozdíl elektrických potenciálů. [7; 8; 9; 10]

Ve reálném materiálu je pak po jeho výrobě velké množství náhodně orientovaných domén s elektrickou polarizací. Po vystavení takového materiálu působení vnějšímu elektrickému poli dochází k natočení polarizovaných domén ve stejném směru a aplikováním mechanického napětí se v materiálu indukuje elektrické napětí. [7; 8; 9; 10]



Obr. 2: Krystalová struktura perovskitového piezomateriálu  $\text{BaTiO}_3$ . Kationt titanu je mírně vychýlený ze středové polohy v krystalové mřížce, což způsobuje vznik elektrického pole mezi dolní a vrchní částí krystalové mřížky. [7; 8; 9; 10; 11; 12]

Mezi nejvyužívanější perovskitové piezomateriály patří materiály na bázi zirkonátu olovnato-titaničitého,  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT). V současné době probíhá intenzivní výzkum nových piezomateriálů za účelem nalezení materiálů s lepšími piezoelektrickými vlastnostmi – zejména za účelem nahrazení PZT z důvodu toxicity olova. Jedním z nadějných materiálů je již zmíněný  $\text{BaTiO}_3$  – přesněji jeho různé modifikace – Maurya a spol. pozorovali materiály  $0,97\text{BaTiO}_3-0,03\text{Ca}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $0,985\text{BaTiO}_3-0,015\text{Sr}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  a  $0,975\text{BaTiO}_3-0,025\text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , u kterých naměřili Curieovu teplotu  $52\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $97\text{ }^\circ\text{C}$  a  $96\text{ }^\circ\text{C}$  a koeficient piezoelektrický koeficient  $260\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ,  $333\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$  a  $333\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$  respektive. Tyto hodnoty ovšem zatím nedosahují vlastností PZT keramik, které mají  $T_c$  v rozsahu  $225\text{ }^\circ\text{C} - 350\text{ }^\circ\text{C}$  a  $d_{33}$  v rozsahu  $390\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1} - 1285\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ . Navzdory toxicitě olova se nadále zkoumají i olovnaté piezo keramiky díky jejich výborným vlastnostem. Pan a spol. studovali smíšenou keramiku se sníženým obsahem olova  $0,38(\text{Bi}(\text{Mg}_{0,75}\text{W}_{0,25})\text{O}_3)-0,62(\text{PbTiO}_3)$ , která vykazovala piezoelektrický koeficient  $d_{33} = 446\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ , což je vyšší než u některých současných PZT keramik. [13; 14; 15; 16]

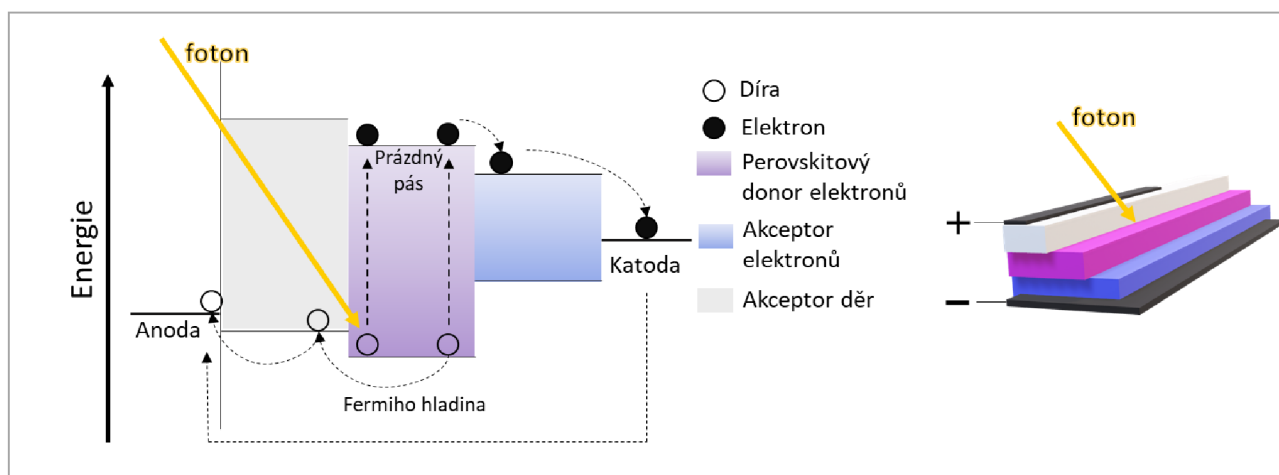
### 3.2 Solární články s perovskitovou strukturou

Velmi rychle rozvíjející se oblastí perovskitových materiálů jsou perovskitové solární články. U těchto perovskitových materiálů ( $\text{ABX}_3$ ) se na pozici A nachází organická sloučenina – nejčastěji kationt metylu amonného  $\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$  (MA) nebo formamidinu  $\text{NH}_3^+\text{-CH-NH}_2$  (FA). Na pozici B se nachází kovový kationt, nejčastěji  $\text{Sn}^{2+}$  nebo  $\text{Pb}^{2+}$ , a pozici X zabírá halogenidový aniont. [17; 18]

Perovskitové solární články fungují na principu donoru a akceptoru elektronu. Donorem bývá perovskitový materiál, kde vlivem fotoelektrického jevu dochází k excitaci elektronů z valenčního pásu do vodivostního. Tyto elektrony jsou poté odebrány akceptorem (často se jedná o deriváty fullerenu), odkud putují skrz elektrickou síť opět do donoru. [18; 19]

Aby mohlo docházet k excitaci elektronů v donorovém materiálu, musí být šířka zakázaného pásu menší než energie dopadajícího slunečního záření. Velká část dopadajícího slunečního záření na zemský povrch má energii menší než 1,8 eV, a proto pro praktické využití musí být maximální šířka zakázaného pásu u donorového materiálu menší 1,8 eV. [20]

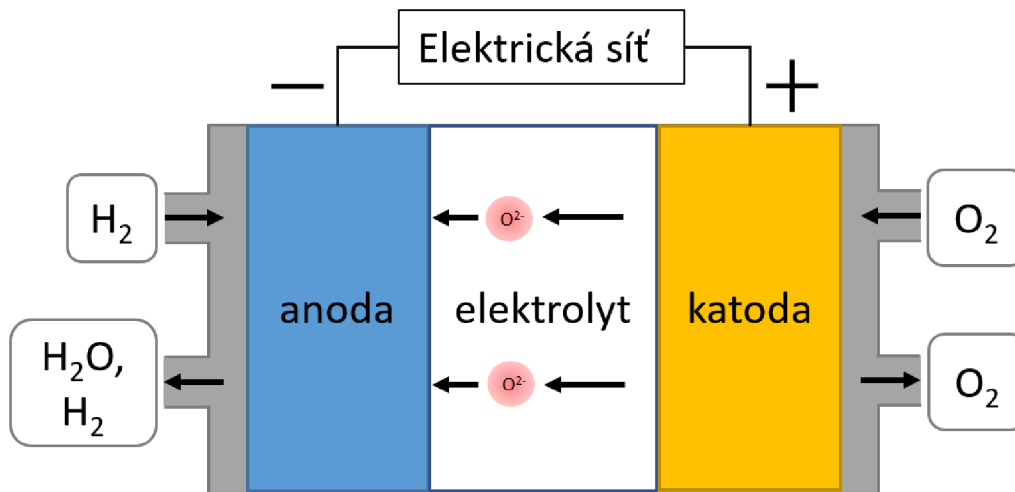
Základním perovskitovým materiálem pro solární články je  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  s účinností mezi 10 – 15 %. V současné době probíhá intenzivní výzkum za účelem zvýšení účinnosti perovskitových solárních článků, které by mohly nahradit současné křemíkové solární články, jejichž výroba a recyklace spotřebovává velké množství energie. Gao a Meng v roce 2020 připravili materiál  $\text{Rb}_{0,2}\text{Cs}_{0,2}\text{MA}_{0,3}\text{FA}_{0,3}\text{PbI}_3$  s efektivitou přeměny energie 22,81 %. Tato efektivita je srovnatelná a v některých případech i lepší než efektivita křemíkových solárních článků. Problémy, které se nyní musí řešit jsou nalezení efektivního způsobu výroby těchto materiálů a udržení vysoké efektivity přeměny energie těchto solárních článků v dlouhodobém časovém měřítku. [18; 21]



Obr. 3: Schématické zobrazení perovskitového solárního článku. Fotony ze slunečního záření excitují elektrony z perovskitového materiálu díky vhodné šířce zakázaného pásu. Elektrony jsou poté odebírány akceptorem (jinak by došlo k rychlé rekombinaci elektronu a díry) jsou odevzdávány do elektrické sítě (skrz kterou putují nazpět do perovskitového materiálu) [18; 19; 20]

### 3.3 Palivové články s tuhým elektrolytem

Velmi důležitou oblastí využití perovskitových materiálů, včetně samaritých kobaltitů studovaných v této diplomové práci, jsou palivové články s tuhým elektrolytem, též známé jako SOFC (solid oxide fuel cell). Palivový článek je zařízení, ve kterém dochází k přeměně chemické energie na elektrickou. Jako palivo pro palivové články se používá plynný kyslík a vodík, případně jednoduché uhlovodíky v kombinaci s oxidem uhličitým nebo uhelnatým. Výhodou palivových článků oproti běžným spalovacím generátorům na výrobu el. energie je absence pohyblivých částí, vysoká efektivita přeměny energie a nízké emise. Schéma palivového článku s tuhým elektrolytem je na obr. 4. [22]



Obr. 4: Schéma palivového článku s tuhým elektrolytem. Na anodu je přiváděn vodík (případně jednoduché uhlovodíky) a odpadem je voda, případně nespotřebovaný vodík (a oxid uhličitý, pokud je jako palivo použit uhlovodík). Na katodu je přiváděn plynný kyslík, který přijme elektrony a putuje skrz elektrolyt na anodu. [22]

Dílčí chemické reakce probíhající na anodě a katodě popisují rovnice 2 až 4. Na anodě (2) odevzdává vodík své elektrony a slučuje se s aniontem kyslíku za vzniku vody (3). Elektrony z anody putují skrz elektrický obvod na katodu, kde se váží na kyslík za vzniku aniontu kyslíku (4). Aniont kyslíku pak putuje z katody skrz tuhý elektrolyt k anodě, kde se slučuje s kationtem vodíku. [22; 23]



V současné době se vyvíjí řada nových materiálů pro palivové články s tuhým elektrolytem. Každá část palivového článku má své specifické požadavky na materiál (anoda – katalytická aktivita, vysoká iontová i elektronová vodivost; elektrolyt – vysoká iontová vodivost a ideálně nulová elektronová vodivost; katoda – vysoká iontová i elektronová vodivost). Následuje stručný přehled současného výzkumu a použití materiálu pro jednotlivé součásti. [22; 23]

### Anodové materiály

V současné době je nejčastěji používaným anodovým materiálem Ni/8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 92 % ZrO<sub>2</sub> (Ni-YSZ). Zásadní nevýhodou tohoto materiálu je jeho degradace při použití paliv na bázi uhlovodíků. Dalším problémem u tohoto materiálu je také spékání niklových částic, čímž klesá povrch katalyticky aktivního prvku a klesá účinnost anody. Měrný výkon Ni-YSZ se pohybuje kolem 0,5 Wcm<sup>-2</sup>. Jako alternativa k Ni-YSZ se nabízí široká škála materiálů, přičemž značná pozornost byla věnována materiálům s perovskitovou strukturou. Tao a Irwin na kompozitu perovskitového materiálu (La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>)<sub>0,9</sub>Cr<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> a YSZ podkladu při teplotě 900 °C naměřili maximální měrný výkon P<sub>O</sub> = 0,47 Wcm<sup>-2</sup>. Lay a spol. testovali na materiálu LSCM vliv částečné substituce lantanu cérem, s mírně zlepšenými elektrickými vlastnostmi. Marina a

spol. připravili perovskit  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$  s měrným výkonem  $P_0 = 0,2 \text{ Wcm}^{-2}$  při teplotě  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Xu a spol. zkoumali kompozit složený z  $\text{CeO}_2$  a perovskitového materiálu  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$  a naměřili měrný výkon  $P_0 = 0,815 \text{ Wcm}^{-2}$  při teplotě  $850^\circ\text{C}$ . Jako potenciální materiál se také jeví perovskitový  $\text{La}_{0,08}\text{Sr}_{0,92}\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  zkoumaný Yoonem a spol. se slibnými katalytickými a elektrickými vlastnostmi při teplotě  $900^\circ\text{C}$ . [24; 22; 25; 26; 27; 28; 29; 30]

Značný výzkum je také prováděn na neperovskitových materiálech obsahující nikel. Kan a Lee připravili cermet  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$  (NiFe/GDC), u kterého byl naměřen měrný výkon  $P_0 = 0,34 \text{ Wcm}^{-2}$  při teplotě  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . NiFe/GDC byl v prostředí metanu stabilní po celou dobu testování (50 h) a na povrchu materiálu nedocházelo k ukládání uhlíku. [31]

### Elektrolytové materiály

Na rozdíl od anod a katod, perovskitové materiály u elektrolytů pro palivové články s tuhým elektrolytem příliš velké uplatnění zatím nenacházejí. Základní materiál používaný pro vysokoteplotní ( $800 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) palivové články s tuhým elektrolytem je yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý. Vodivost tohoto materiálu s převažující iontovou složkou vodivosti je  $\sigma_i = 0,105 \text{ Scm}^{-1}$  při teplotě  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Značnou pozornost také získává skandiem dopovaný  $\text{ZrO}_2$  (8 %  $\text{Sc}_2\text{O}_3 - 92 \text{ } \%$   $\text{ZrO}_2$ ), který má dobrou iontovou vodivost  $\sigma_i = 0,01 \div 0,02 \text{ S/cm}$  při teplotách  $600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Velkou pozornost mezi kandidáty pro elektrolyt s dobrou iontovou vodivostí v oblasti teplot  $600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$  získal také gadoliniem dopovaný oxid ceričitý  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  (GDC). Wang a spol. u tohoto materiálu naměřili iontovou vodivost  $\sigma_i = 0,01 \text{ Scm}^{-1}$  při teplotě  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ramesh a Raju zkoumali gadoliniem a praseodymem dopovaný oxid ceričitý  $\text{Ce}_{1-x}(\text{Gd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_x\text{O}_2$ , u kterého naměřili iontovou vodivost  $0,019 \text{ Scm}^{-1}$  při teplotě  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zhou a Zhou dále zkoumali možnosti tohoto materiálu a vytvořili kompozit GDC s perovskitovým materiálem  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  (LSTF), jehož vlastnosti zkoumali při různých poměrech LSTF a GDC. Nejlepší výsledky vykazoval kompozitní materiál s poměrem GDC:LSTF = 1:1, který měl vodivost  $\sigma_i = 0,07 \text{ Scm}^{-1}$  při teplotách  $500 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . [22; 32; 33; 34; 35; 36; 37]

### Katodové materiály

Často používaným katodovým materiálem s perovskitovou strukturou je  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MoO}_{3-\delta}$  (LSM). Tento materiál má při teplotách  $700 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$  vodivost  $\sigma_e = 110 - 130 \text{ Scm}^{-1}$ . Vysokou vodivost vykazují perovskitové látky na bázi kobaltitu lantanitého  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , kde  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  a  $0 < x \leq 4$ . Tyto látky vykazují jedny z nejvyšších vodivostí mezi keramickými materiály, kdy byla u materiálu  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$  naměřena vodivost  $4000 \text{ Scm}^{-1}$  při pokojové teplotě a  $1650 \text{ Scm}^{-1}$  při teplotě  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Jedná se tak o velmi slibné materiály pro katodové materiály. Nevýhoda těchto materiálů spočívá ve vysoké reaktivitě kobaltitů s elektrolytem YSZ. Toto se do určité míry dá vyřešit mezivrstvou z GDC mezi elektrolytem a katodou, nicméně při vysokých teplotách kationty kobaltu po dostatečně dlouhé době prodifundují do elektrolytu navzdory GDC zábraně. Choi a spol. zkoumali perovskitový materiál  $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ , kde  $x = 0; 0,5; 1$ , u kterého naměřili při  $x = 0$  a  $0,5$  vodivost až  $400 \text{ Scm}^{-1}$  při teplotě  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . [22; 38; 39; 32; 40]



### 3.4 Perovskitové materiály pro reformaci metanu

Reformace metanu je děj, při kterém se z metanu získává vodík (a vedlejší produkty). Reformace metanu se dělí dle dvou použitých paliv na parní reformaci a suchou reformaci. Pro parní reformaci (rovnice 5) je potřeba spolu s metanem dodávat do reakce vodní páru. Pro suchou reformaci (rovnice 6) je pak potřeba do reakce dodávat spolu s metanem oxid uhličitý. K reformaci metanu dochází na katalyzátoru a může být prováděna buď samostatně za účelem skladování a pozdější použití produktů, nebo je předstupněm v palivových článcích s tuhým elektrolytem, kde se vzniklý vodík použije jako palivo. [2]



Během procesu reformace také může docházet k několika vedlejším reakcím – přímá pyrolýza metanu (7), Boudardova reakce (8) a zpětný vodný posun (9). Všechny tyto reakce mají za důsledek vznik uhlíku, který se může ukládat na katalyzátoru. Tomuto procesu se také říká „koksování“ nebo „uhlíkové otrávení“. [2; 41; 42; 43; 44]



Materiál, který účinkuje jako katalyzátor, může být katalyticky aktivní na celém svém povrchu, anebo je katalyticky aktivní pouze jeho část – v takovém případě se jedná o kompozit katalyticky aktivní částice a nosného média. Ačkoliv hlavní vliv na katalytickou aktivitu u kompozitních katalyzátorů mají katalyticky aktivní částice, nosné médium může mít také vliv na výslednou katalytickou aktivitu materiálu. [2; 41; 42; 43; 44]

Nejlepší katalytické vlastnosti pro reformaci metanu vykazují drahé kovy v pořadí  $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ir} > \text{Pt}$ . Tyto prvky mají vysoký výtěžek vodíku a zároveň jsou velmi málo náchylné k uhlíkové depozici. Za účelem snížení ceny katalyzátorů z těchto kovů je snaha o nalezení kompozitu složeného z velmi malého množství drahého kovu a levnějšího nosného materiálu, který by konstantně vykazoval vynikající katalytické vlastnosti. Yentekakis a spol. zkoumali použití tří různých nosných materiálů  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{2-\delta}$  a  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  v kombinaci s iridiem. Všechny tyto kompozity vykazovaly zpočátku vynikající konverzi metanu (nad 90 %), nicméně u kompozitů  $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Ir}/\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{2-\delta}$  došlo po zhruba 2,5 hodinách k výraznému poklesu katalytických vlastností. Tento pokles je vysvětlován tím, že jemně rozptýlené částice irida se začínají spékat a klesá tak velikost katalyticky aktivního povrchu. Kompozit  $\text{Ir}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  zůstal stabilní, což je vysvětlováno značnou pohyblivostí  $\text{O}^{2-}$  iontů na povrchu GDC materiálu, které se mohou akumulovat na okrajích Ir částic a vlivem elektrické repulze bránit sblížení těchto částic. Vliv příměsi  $\text{PrO}_2$  na katalytické chování kompozitu  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  zkoumali Tankov a spol. Zjistili, že malé množství  $\text{PrO}_2$  (6 hm.%) zlepšuje katalytické vlastnosti kompozitu a že materiál vykazuje vyšší přeměnu metanu, která se pohybuje kolem 60 %. U tohoto materiálu bylo nicméně sledováno malé množství uhlíkové

depozice a předpokládá se, že při dlouhodobém působení byl tento materiál náchylný vůči uhlíkové depozici. Konverze metanu kolem 60 % odpovídá předpokladu, že Pt by mělo být obecně méně katalyticky aktivní než Ir. [2; 45; 46; 47]

Jako levnější alternativa k drahým kovům se zkoumá řada dalších materiálů. Katalyticky velmi aktivní je prvek Ni, nicméně u tohoto prvku dochází ke značné uhlíkové depozici a Ni katalyzátory mají proto jen omezenou životnost (v prostředí čistého metanu zůstanou katalyticky aktivní pouze zhruba 120 minut). Významnou skupinou materiálů zkoumaných jako potenciální náhrada jsou perovskitové materiály. [46; 48; 49]

Kationty perovskitových materiálů bývají voleny tak, aby jeden kovový kationt sloužil jako katalyticky aktivní prvek a druhý spolu s kyslíkem jako jeho nosič. Perovskitový materiál se pak většinou stává katalyticky aktivní pomocí redukce katalyticky aktivního prvku na čistý kov. Vzniká tak kompozit čistého (katalyticky aktivního) kovu a keramického nosiče. Použití perovskitové struktury pro tvorbu kompozitních katalyzátorů je velmi výhodné kvůli tomu, že katalyticky aktivní prvek je rovnoměrně rozprostřen po celém objemu katalyzátoru na atomární úrovni a tím při redukci vznikají nanočástice aktivního kovu s velkým povrchem. [49; 5; 50]

Chen a spol. studovali katalytickou aktivitu a stabilitu při reformaci metanu na železem dopovaných perovskitových materiálech  $\text{LaNiO}_3$ , konkrétně na  $\text{LaFe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$  a  $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ . Slibné výsledky vykazoval materiál  $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ , který vykazoval stabilní 85% konverzi metanu po dobu 80 hodin měření. U materiálu  $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$  byla pozorovaná snížená katalytická aktivita mimo jiné i vlivem zpětného vodného posunu.  $\text{LaFe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$  byl naopak stále příliš náchylný k uhlíkové depozici. Dalším perovskitovým materiálem s potenciálem využití jako katalyzátor pro reformaci metanu je  $\text{SmCoO}_3$  a jeho přípravou a vyhodnocováním se zabývá experimentální část této diplomové práce. [51]

Pro maximalizaci katalytické aktivity materiálů na jednotku jejich hmotnosti je důležitá snaha o přípravu těchto materiálů s co největším měrným povrchem. Následující kapitola se zabývá metodami přípravy vysoce porézních keramik s velkým měrným povrchem a porozitou.

## 4 Vysoce porézní keramika

Termín porézní keramika označuje keramické materiály, které mají porozitu větší než 20 %. Porézní keramiky se dají rozdělit podle tvaru pórů do dvou základních skupin – porézní keramiky s pravidelnými póry a porézní keramiky s nepravidelnými póry. Dále se pak dělí podle velikosti pórů – na makro, mezo a mikroporézní keramiky. Makroporézní keramiky mají velikosti pórů větší než 50 nm, mezoporézní keramiky 2 – 50 nm a mikroporézní keramiky mají velikost pórů menší než 2 nm. Póry mohou být uzavřené, otevřené nebo kanálkovité. Uzavřené póry jsou takové, které nemají přístup k vnějšímu prostředí a jsou tedy vyplněny buď vakuem nebo plynem, který se do nich dostal při jejich vzniku. Otevřené a kanálkovité póry naopak mají přístup k vnějšímu prostředí a jsou tedy vyplněny okolní atmosférou. [52; 53; 54]

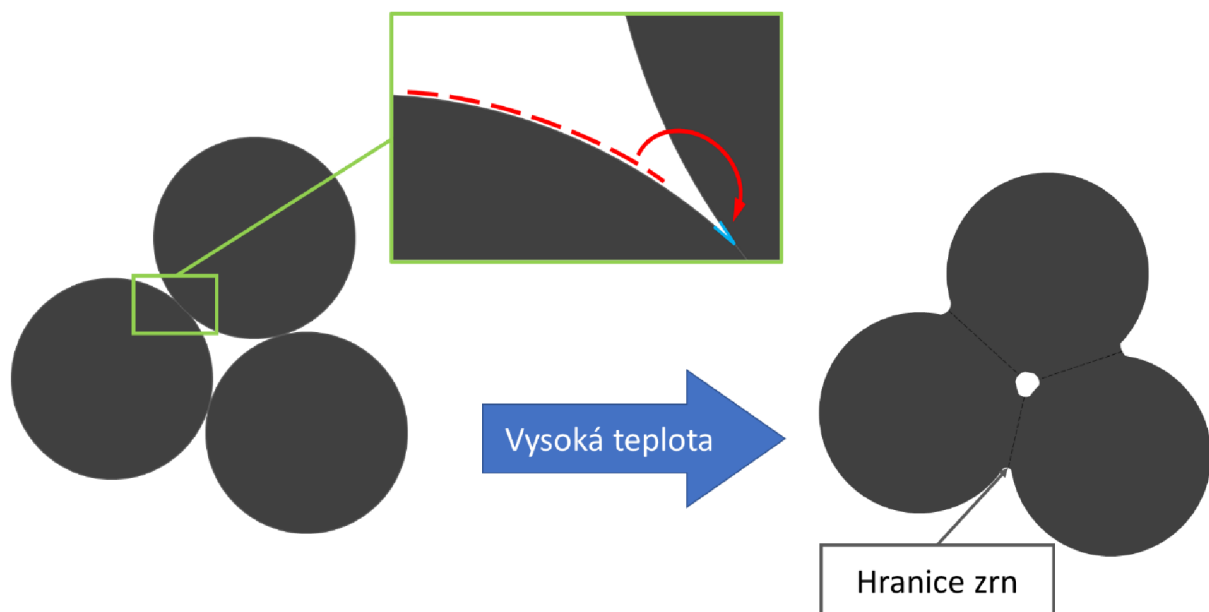
Vlastnosti porézních keramik se velice liší dle daného materiálu, obecně se ale dá říct, že porézní keramiky mají nízkou teplotní vodivost, dobrou odolnost vůči vysokým teplotám, velký měrný povrch a nízkou hustotu v porovnání s hutnými materiály stejného chemického

složení. Hlavní parametry, které se u porézních keramik sledují, jsou porozita a měrný povrch. Následující kapitoly se zabývají metodami přípravy porézních keramik se zaměřením na metody se spojitostí k sol-gel syntézám. [52]

## 4.1 Metody přípravy

### 4.1.1 Částečné slinování

Částečné slinování je nejzákladnější metodou výroby porézní keramiky a princip částečného slinování používá většina pokročilejších metod výroby porézních keramik. Základní princip popisuje již samotný název metody – keramické částice se v požadovaném tvaru nechají slinovat v peci při vysokých teplotách, nicméně na pouze nezbytně dlouhou dobu, po které má výsledný materiál požadované vlastnosti. Hnací silou samotného slinování je snižování energie mezifázového rozhraní keramika-okolí, které je nahrazováno rozhraním keramika-keramika v podobě hranic zrn. V místě dotyku dvou zrn se vytváří krček, který má konkávně zakřivený povrch a na povrchu krčku je tedy větší koncentrace vakancí než na povrchu zrna s konvexním zakřivením. Do míst vakancí začnou difundovat atomu z konvexního povrchu, čímž dochází ke zvětšování krčku, a tedy ke slinutí částic. Schéma tohoto procesu je znázorněno na obr. 5. [52; 53; 54; 55]



Obr. 5: Schématické zobrazení počátečního průběhu slinování. Modře zvýrazněný povrch v místě dotyku zrn má povrch konkávní profil se zvýšenou koncentrací vakancí, což je hnací silou pro difuzi atomů z červeně zvýrazněného konvexního povrchu, který má oproti konkávnímu povrchu sníženou koncentraci vakancí. [55]

Pomocí částečného slinování se běžně dosahuje porozity do 50 %, přičemž nejlepších výsledků se dostane tehdy, má-li slinovaný prášek co nejužší distribuci velikosti částic. Pro dosažení žádoucích velikostí pórů by měly mít slinované částice 2-5× větší velikost, než je požadovaná velikost pórů. Dále platí, že malé částice se slinují rychleji. Toto je obzvlášť důležité v případě, že slinovaný prášek je multikomponentní a během slinování se očekává tuhofázová reakce za vzniku vícesložkové keramiky – v případě velkých částic by jejich

vzájemná reakce trvala příliš dlouho a došlo by k příliš velkému slinutí částic, než by byla ukončena tuhofázová reakce. [52; 53; 54]

Za účelem zlepšení porozity a zvýšení měrného povrchu byla provedena řada výzkumů zabývajících se modifikacemi částečného slinování. Jedním z takových způsobů je metoda Spark Plasma Sintering (SPS), která využívá vysokého napětí k rychlému zahřátí a spečení keramického prášku. Tím, že je prášek spékáný po mnohem kratší dobu než v konvenčních pecích, nedojde k příliš velkému zhrubnutí zrn a spečený materiál si tak udrží vysokou porozitu i měrný povrch. Například Barančíková připravila porézní  $\text{SiO}_2$  částečným slinováním pomocí SPS, který měl porozitu 70 % a specifický měrný povrch až  $470 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . [54; 56]

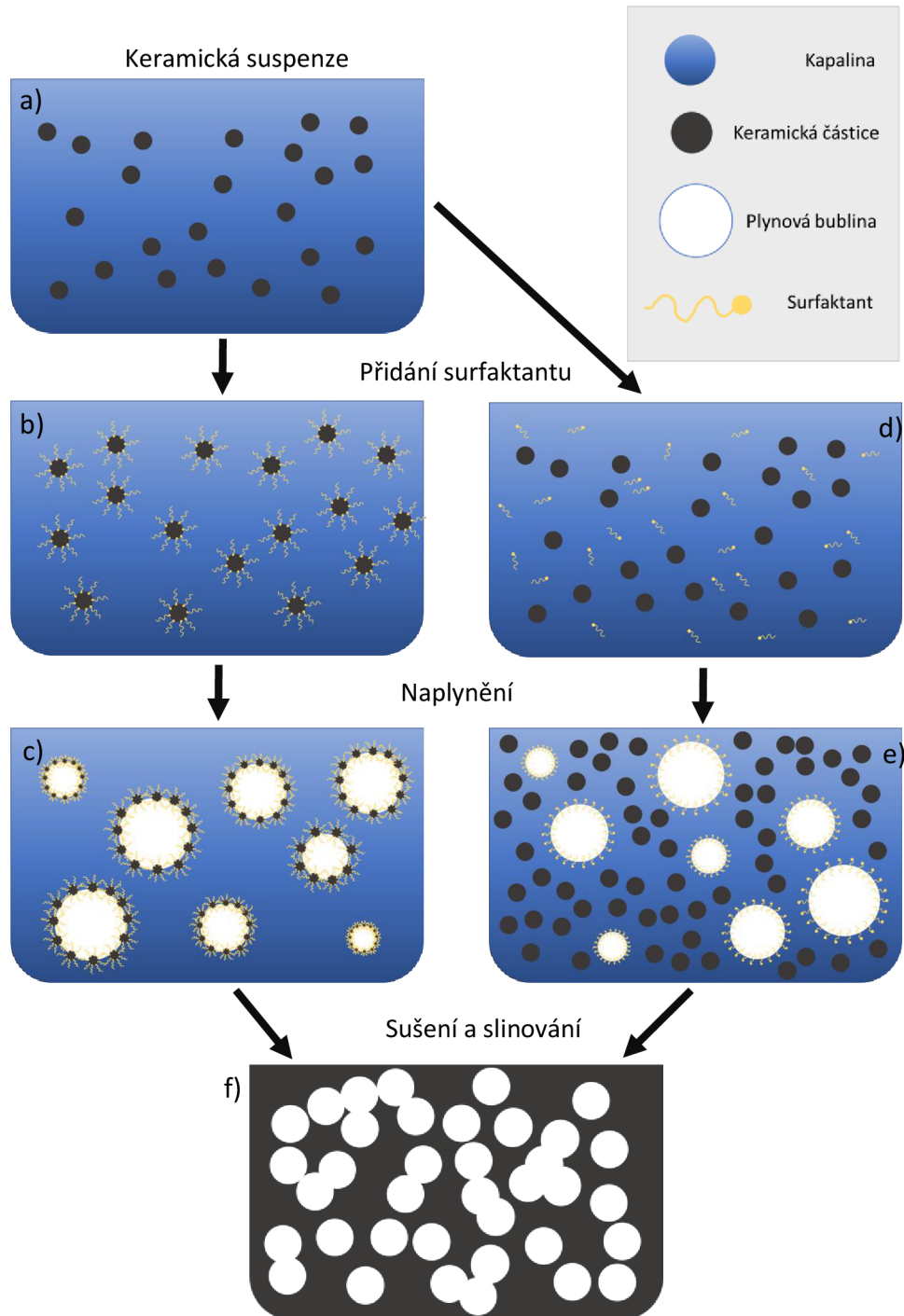
Další modifikace částečného slinování fungují na principu termolýzy chemických prekurzorů. Deng a spol. použili směs prášků  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , pomocí které dosáhli porozity 60 % a měrného povrchu  $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Částice  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se při vysoké teplotě rozkládají na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a dochází během tohoto k jejich velkému smrštění (až o 60 %) a vzrůstá tak porozita i měrný povrch výsledného materiálu. Suzuki a spol. připravili porézní kompozit  $\text{CaZrO}_3/\text{MgO}$  s porozitou 52 % a měrným povrchem  $0,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Použili k tomu prekurzory  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  a  $\text{ZrO}_2$ . Při teplotách okolo  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  dochází nejprve k rozkladu  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  na  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  a  $\text{CO}_2$  a následně při teplotě  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  začíná docházet k tuhofázové reakci mezi  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{ZrO}_2$  za vzniku  $\text{CaZrO}_3$  a  $\text{CO}_2$ . Během slinování tedy dochází ke vzniku plynného  $\text{CO}_2$ , který zvyšuje porozitu výsledného materiálu. Jistým překlenutím k dalším metodám přípravy jsou metody částečného slinování, kde je do prášku přidáváno pórotvorné médium (některé literatury tuto modifikaci vydělují jako samostatnou metodu). Mezi běžná pórotvorná média patří uhlíkový prášek, škrob, parafin, naftalen nebo dokonce i dřevěné piliny a vlákna. Tyto prášky se smíchají spolu s keramickým práškem a výsledná směs je následně vytvarovaná a slinovaná běžným způsobem. Při slinování pak dochází k chemické reakci organické složky (nebo uhlíku) s kyslíkem za tvorby  $\text{CO}_2$  a zanechají tak za sebou póry. [52; 54; 57; 58]

#### 4.1.2 Pěnění

Základní myšlenka metody spočívá v dmýchání plynové fáze do keramické suspenze, čímž se zajistí vysoká porozita výsledného materiálu. Tato metoda umožňuje tvorbu keramických materiálů s porozitou až 95 %. [52; 54]

Hlavním problémem, který se musí řešit při použití této metody, je stabilita plynových bublin. Malé a rovnoměrně rozptýlené bubliny, které jsou žádoucí pro zajištění rovnoměrné porozity a velkého měrného povrchu, nejsou termodynamicky stabilní a s časem dochází k jejich koalescenci, agregaci, sedimentaci anebo krémování. Tyto jevy se řeší pomocí přidání surfaktantů, které snižují povrchové napětí na rozhraní plyn-kapalina a udržují tak v suspenzi malé a rovnoměrně rozptýlené plynové bubliny po dostatečně dlouhou dobu. Typickými zástupci surfaktantů používaných při metodě jsou dodecylsírán sodný, benzethoniumchlorid, 2-[4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)fenoxyl]etanol (komerčně známý jako Triton X-100) a albumin. Takto stabilizované bubliny pak vydrží v suspenzi od několika minut až po několik hodin v závislosti na použitém surfaktantu. Druhou možností stabilizace plynových bublin je pomocí keramických částic, které mají na svém povrchu adsorbovaný vhodný surfaktant, například

kyselina valerová. Díky tomuto vzniká rovnovážné rozhraní pevná látka-kapalina-plyn a plynové bubliny mohou být pak stabilizovány až po dobu několika dnů. Obě tyto situace jsou znázorněny na obr 5. Napěněné suspenze jsou potom vysušeny a slinovány. [52; 54; 59; 60]



Obr. 6: Schéma dvou způsobu napěňování keramických suspenzí. Obrázky a), b), c), f) znázorňují stabilizaci plynových bublin pomocí keramických částic a surfaktantů. Obrázky a), d), e), f) znázorňují běžnou stabilizaci plynových bublin pomocí surfaktantů. [60; 54; 59]

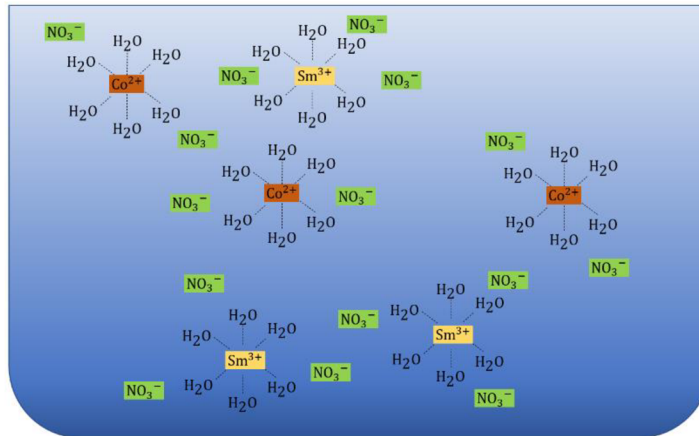
### 4.1.3 Sol-gel syntézy

Pod pojmem sol-gel syntézy se skrývá velké množství chemických způsobů, pomocí kterých se získá z vhodně zvolených prekurzorů propojená 3D síť složená z kovových kationtů (nebo polokovů), kyslíku a případně také z různých organických zbytků. Základní proces u těchto syntéz je takový, že se do vhodného rozpouštědla rozpustí soli nebo alkokidy požadovaných kovů (nebo polokovů), čímž vznikne sol. Následně se do roztoku přidá látka, která umožní gelaci roztoku a dojde ke vzniku gelu. Z gelu se získá výsledný keramický materiál buď samovznícením nebo vysušením v peci za vzniku xerogelu a nebo superkritickým vysušením vzniknu aerogelu. [61]

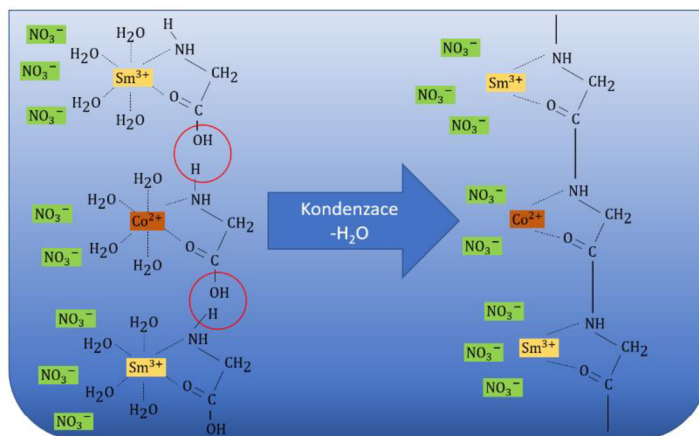
Značnou výhodou tohoto procesu bývá vysoká chemická homogenita výsledného gelu, jelikož kovové ionty jsou rovnoměrně distribuovány v roztoku a takto rozptýleny zůstanou i po gelaci roztoku. [61]

#### Glycinová spalovací sol-gel syntéza

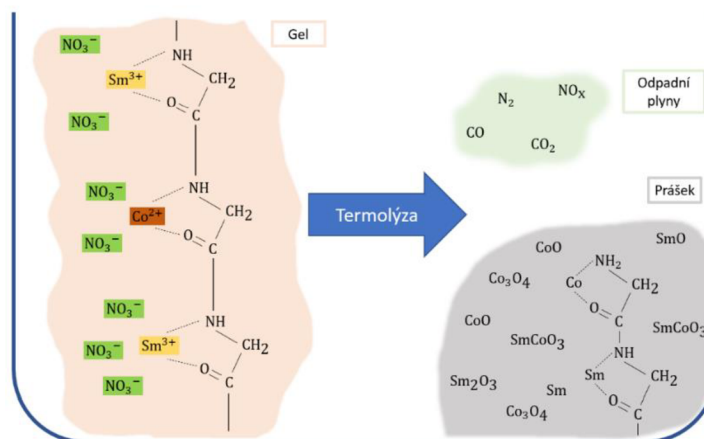
Pro svou jednoduchost oblíbená varianta sol-gel syntézy spočívá v použití aminokyseliny – glycin – pro gelaci roztoku. Roztok se vytvoří rozpuštěním nitrátů kovů požadovaných ve výsledném materiálu ve vodě. Následně se do roztoku přidá glycin, který která na sebe váže kovové kationty. Při zahřání roztoku začne mezi docházet k polykondenzaci mezi funkčními skupinami OH a NH<sub>2</sub> a dochází tedy ke vzniku gelu. Po dostatečném odpaření vody následně dochází k samovznícení gelu a rozpadu organických složek za vzniku popela a odpadních plynů (CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>). Takto vzniklý popel je poté často ještě potřeba podrobit tuhofázové reakci při vysoké teplotě, aby došlo ke vzniku finálního keramického materiálu, neboť popel může obsahovat zbytky organických složek a různé nežádoucí keramické fáze. Tento proces je jistou nevýhodou této metody, neboť při tomto procesu dochází k růstu částic, a tedy k poklesu měrného povrchu materiálu. Popelový prášek má ovšem po syntéze velmi malé částice o rozměrech v desítkách až stovkách nanometrů. Je-li potřebná doba tuhofázové reakce dostatečně krátká, výsledný keramický materiál bude mít tuhofázové reakci stále relativně malá zrna. Průběh glycinové spalovací syntézy je znázorněn a popsán na obrázcích 7, 8 a 9. Tato syntéza byla v experimentální části této diplomové práce zvolena jako jedna z metod pro přípravu porézních perovskitových materiálů na bázi SmCoO<sub>3</sub>. [61; 62]



Obr. 7: Schématické zobrazení vodného roztoku po rozpuštění požadovaných nitrátů ve vodě. [61; 62]



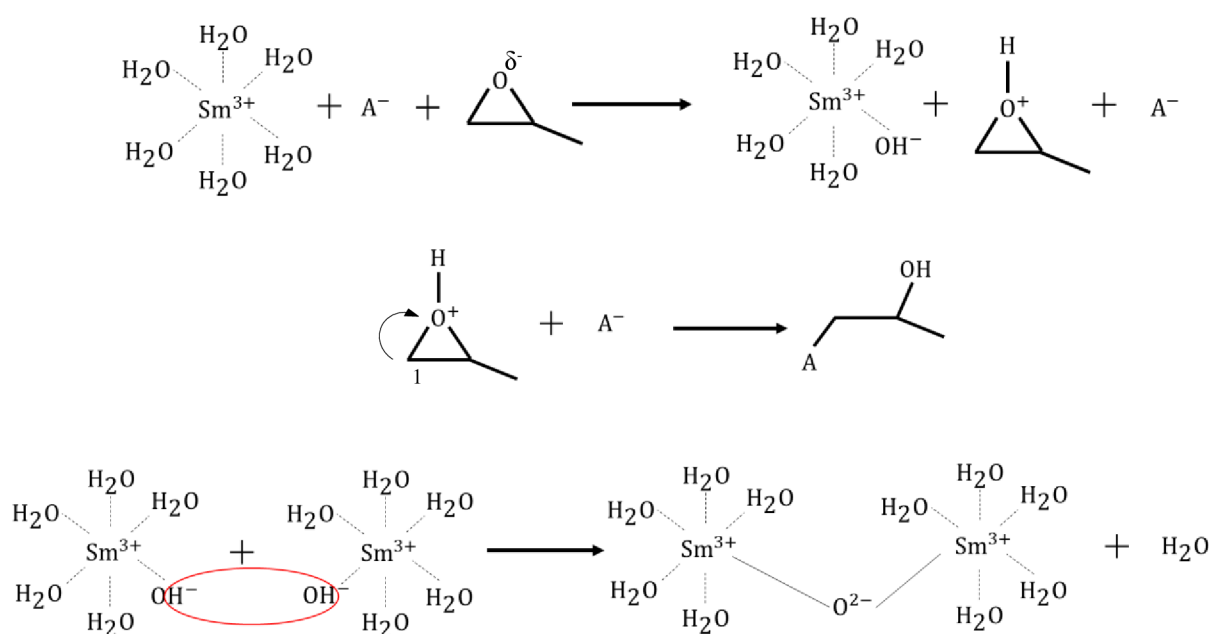
Obr. 8: Po přidání glycinu do roztoku na sebe glycin naváže kovové kationty skrz volné elektrony na kyslíku a dusíku. Zahříváním dochází k odpařování vody z roztoku a zároveň ke polykondenzaci mezi N-H a OH vazbami za vzniku vody a polymerního řetězce. [61; 62]



Obr. 9: Po dokončení gelace dochází při dalším vzrůstu teploty ke samovznícení gelu a rozpadu organických složek na odpadní plyny. Vzniklý popel poté obsahuje různé oxidické fáze a zároveň zbytky polymerních řetězců. Výsledný žádaný keramický materiál se připraví tuhofázovou reakcí těchto fází. [61; 62]

## Propylenoxidem řízená sol-gel syntéza

Tato syntéza se provádí dle následujícího postupu: v alkoholu se nechají rozpustit soli požadovaných kovů, čímž vzniká kyselý roztok, kde jsou rovnoměrně rozprostřeny hydratované kladně nabitě ionty kovů. Následně se do roztoku přidá propylenoxid, který na sebe váže vodíkový kationt a aniontové složky solí. Tento proces probíhá relativně pomalu a dochází tak k pozvolnému nárůstu pH. S pozvolným zvyšováním pH dochází k postupné tvorbě vazeb mezi kovovými ionty a tím ke tvorbě monolitického gelu. Kdyby pH stoupl příliš rychle, došlo by k precipitaci oxidů. Zároveň je pozvolná gelace důležitá proto, že v případě syntézy multikomponentních gelů dojde k dostatečnému promísení roztoku a výsledný gel je pak chemicky homogenní. Schéma průběhu této syntézy je na obr. 10. Tato diplomová práce se zabývá právě přípravou multikomponentních keramických materiálů, a proto byla tato syntéza zvolena jako další vhodná metoda pro experimentální část této práce. [63; 64; 65]



Obr. 10: Schéma propylenoxidem řízené sol-gel syntézy. Propylenoxidem řízené sol-gel syntézy jsou aplikovatelné na roztoky solí silných kyselin a slabých bází jako je například chlorid nebo dusičnan samaritý. Po rozpuštění soli ve vodě dochází k hydrolyze soli za vzniku málo disociovaného hydroxidu samaritého a úplně disociované kyseliny ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), což má za následek výrazný pokles pH roztoku. Po přidání propylenoxidu se vodíkové kationty váží na kyslík (s parciálně záporným nábojem) v propylenoxidu, a zároveň dochází k tvorbě vazby mezi kovovým kationtem a  $\text{OH}^-$  skupinou. V druhém kroku reaguje primární uhlík v propylenoxidu, který má nyní kladný náboj, s nukleofilem  $\text{A}^-$  za vzniku 1-chlorpropan-2-olu. Výsledkem této adice je zvýšení pH roztoku, které podporuje polykondenzaci  $\text{OH}$  skupin vázaných na kovových kationtech a dochází tím ke tvorbě 3D sítě tvořené kovovými kationty a kyslíkem. [63; 64; 65]

U propylenoxidem řízené syntézy se jako prekurzory používají dva základní typy solí – nitráty a chloridy. Rozdíl mezi použitím těchto dvou solí sledovali Baumann a spol. Zkoumali průběh propylen-oxidem řízené sol-gel syntézy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aerogelů za použití prekurzorů z nitrátových solí ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) a chloridových solí ( $\text{AlCl}_3$ ). Aerogel vyrobený z chloridu měl strukturu tvořenou hustě propojenými vlákny  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zatímco aerogel vyrobený z nitrátu hlinitého měl strukturu tvořenou propojenými kulovitými částicemi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Jako důvod pro



tento rozdíl se považuje komplexační schopnost  $\text{NO}_3^-$  během hydrolyzy a následné kondenzace. Problematické je ovšem použití nitrátových solí pro výrobu aerogelů na bázi lanthanových oxidů. Clapsaddle a spol. studovali možnosti použití propylenoxidem řízené sol-gel syntézy pro výrobu lanthanových aerogelů a bylo zjištěno, že taková syntéza je možná, jen pokud jsou jako prekurzory použity chloridové soli lanthanoidů. Pokud byly jako prekurzory použity nitrátové soli lanthanoidů, gelace neproběhla. Toto je vysvětlováno tím, že  $\text{NO}_3^-$  skupina je slabší nukleofil než  $\text{Cl}^-$ . Během protonace propylen oxidu se potom skupina  $\text{OH}^-$  začne chovat jako nukleofil během otevírání oxiránového kruhu, a tudíž skupina  $\text{NO}_3^-$  zůstává v roztoku a ten tedy zůstává kyselým, kvůli čehož gelace nemůže proběhnout. Mimo jiné bylo také pozorováno, že rychlost gelace lanthanových solů roste s rostoucím protonovým číslem lanthanoidu. Toto je vysvětleno tím, že hydratované lanthanoidy jsou víc kyselé se stoupajícím protonovým číslem a tím pádem dochází k rychlejší protonaci propylen oxidu. [64; 65]

Přípravou multikomponentních poréznic keramik pomocí propylenoxidem řízené sol-gel syntézy se zabývaly mnohé studie. Yoo a spol. syntetizovali aerogel na bázi niklem dopovaného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pomocí sol-gel syntézy, za použití propylenoxidu pro iniciaci hydrolyzy a následné gelace. Jako prekurzory obsahující kovy Al a Ni byly zvoleny jejich nitráty ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  a  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ), které se nechaly rozpustit v etanolu. Hydrolyza a s ní spojená gelace byla následně iniciována přidáním propylenoxidu. Výsledný gel byl následně superkriticky vysušen pomocí kapalného  $\text{CO}_2$  a kalcinován při teplotě  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , čímž vznikl mezoporézní aerogel. Aerogel byl následně testován pro katalytické schopnosti při tri-reformaci metanu (parní reformace metanu, parciální oxidace metanu a reformace pomocí  $\text{CO}_2$ ). Tento aerogel vykazoval slibné výsledky z hlediska produkce vodíku a také vzhledem k odolnosti vůči tvorbě uhlíku (koksování) na povrchu aerogelu. [66]

Zajímavé je porovnání propylen oxidem řízené sol-gel syntézy a „běžnou“ sol-gel syntézou z alkoxidových prekurzorů. Bang a spol. porovnali tyto dva přístupy sol-gel syntézy pro tvorbu aerogelů na bázi niklem dopovaného  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . První přístup používal jakožto prekurzory jednoduché nitrátové soli hliníku a niklu, které byly rozpuštěné v etanolu. Propylenoxid byl poté přidán pro iniciaci gelace a umožnění rovnoměrného rozptýlení niklu ve struktuře. Druhý přístup používal alkoxidy hliníku a niklu jakožto prekurzory. Po gelaci byly oba gely superkriticky vysušeny pomocí  $\text{CO}_2$  a byly provedeny testy jejich katalytických schopností v rámci procesu parní reformace zemního plynu. Oba aerogely vykazovaly stabilní katalytickou aktivitu bez výrazných známek deaktivace vlivem depozice uhlíku nebo slinování niklu. Bylo ovšem pozorováno, že aerogel vyrobený pomocí propylen-oxidem iniciované gelace (PO-SG-Aerogel) vykazoval celkově lepší katalytické schopnosti, než aerogel vyrobený z kovových alkoxidů (MO-NA-Aerogel). PO-SG-Aerogel vykazoval jak vyšší produkci vodíku, tak i větší využití zemního plynu (v obou případech zhruba o 5 %). U MO-NA-Aerogelu bylo také pozorováno jemnější rozptýlení Ni iontů ve struktuře. [67]

## 5 Experimentální část

Experimentální část této diplomové práce se zabývá dvěma metodami přípravy porézních keramických materiálů na bázi samaritých kobaltitů, které mají účinkovat jakožto katalyzátory pro suchou reformaci metanu. Použité metody přípravy byly glycinová spalovací syntéza a propylen oxidem řízená sol-gel syntéza. Připraveny byly celkem 4 materiály: kobaltit samaritý  $\text{SmCoO}_3$  a dopované modifikace  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$ ,  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ ,  $\text{SmCaAlCoO}_{2,9}$ , na kterých se sledovaly vlivy dopovaných prvků Al a Ca na jejich vlastnosti.

Způsob přípravy těchto materiálů je v případě glycinové spalovací syntézy již znám a byl proto odvozen od předchozích autorů. Propylenoxidem řízená sol-gel syntéza pro tuto skupinu materiálů ještě použita nebyla a bylo proto nutné zjistit, jaké reaktanty a podmínky syntézy je potřeba použít pro úspěšné vytvoření gelu, ze kterého by se následně mohl připravit výsledný materiál.

### 5.1 Glycinová spalovací sol-gel syntéza

Princip této syntézy je popsán v kapitole 4.1.3. Veškeré materiály použité pro tuto syntézu jsou uvedeny v tabulce 2. Podmínky syntézy a navážky byly pro tuto syntézu přejaty od Schlossera a jsou uvedeny v tabulce 3. [68]

Tabulka 2: Seznam použitých látek pro glycinovou spalovací syntézu.

Látka	Čistota a výrobce	Zkrácené označení v textu
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	99,95 % Verochem	-
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	99 % Lach-Ner	CoNO
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	99 % Lach-Ner	CaNO
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$	98 % Lach-Ner	AlNO
$\text{HNO}_3$ (65%)	p.a. 65,0 % SigmaAldrich	$\text{HNO}_3$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Glycin)	99 % Lach-Ner	glycin
$\text{H}_2\text{O}$ (deionizovaná)		$\text{H}_2\text{O}$

Veškeré míchání probíhalo na magnetické míchačce IKAMAG RCT basic. Do kádinky s deionizovanou vodou byla nejprve přidána kyselina dusičná. Za stálého míchání 500 ot./min. následovalo postupné přisypávání  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , které se nechalo reagovat s kyselinou dusičnou za vzniku  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ . Poté, co byl roztok plně čirý, byly do něj přidány požadované nitráty (Co, Al a Ca) a roztok byl ponechán k míchání po dobu 30 min při otáčkách 500 ot./min. Následovalo přidání glycinu a další míchání po dobu 120 min při otáčkách 500 ot./min. Výsledný roztok byl přelit do láhve a přenesen do laboratoře přizpůsobené pro spalovací syntézu.

Spalovací syntéza probíhala na sklokeramické desce Robax. Roztoky byly přelity do široké kádinky a položeny na desku. Teplota desky byla nastavena na 250 °C. Po zhruba 10 minutách začaly roztoky mírně bublat. Bublání postupně rostlo do velmi intenzivního bublání a roztoky se stávaly viskóznější. Po zhruba 30 – 45 minutách došlo ke změně velmi intenzivního bublání na pomalou tvorbu velmi velkých bublin, přičemž roztok byl v této fázi již extrémně

viskózní, až gelovitý. Brzy poté se gelovitý roztok samovznítil a došlo k žádoucí spalovací syntéze.

Vzniklý popel byl po ochlazení rozdrcen a homogenizován v hmoždíři po dobu 10 minut. Poslední fází procesu byla tuhofázová reakce – popel byl podroben tuhofázové reakci v peci bez ochranné atmosféry. Rychlost ohřevu byla 2 °C/min, teplota byla nastavená na 800 °C, výdrž na teplotě 8 h a ochlazování probíhalo ve vypnuté peci.

Tabulka 3: Navážky jednotlivých vzorků připravených syntézou GNP. [68]

Látka	Vzorek			
	GNP1	GNP2	GNP3	GNP4
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [g]	13,99	12,36	17,19	12,63
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> × 6H <sub>2</sub> O [g]	23,35	28,80	22,95	21,09
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> × 4H <sub>2</sub> O [g]	-	4,19	-	4,28
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> × 9H <sub>2</sub> O [g]	-	-	7,40	6,79
H <sub>2</sub> O [ml]	80,00	50,00	50,00	50,00
HNO <sub>3</sub> [ml]	16,78	14,83	20,61	15,15
Glycin [g]	30,11	31,94	38,48	33,99

## 5.2 Propylenoxidem řízená sol-gel syntéza

Princip této syntézy je popsán v kapitole 4.1.3 a veškeré materiály použité pro tuto syntézu jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Seznam použitých látek pro propylenoxidem řízenou sol gel syntézu

Látka	Čistota a výrobce		Zkrácené označení v textu
SmCl <sub>3</sub> × 6H <sub>2</sub> O	99,5 %	Verochem	SmCl
AlCl <sub>3</sub> × 6H <sub>2</sub> O	99 %	Lach-Ner	AlCl
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> × 9H <sub>2</sub> O	99,5 %	Lach-Ner	AlNO
CoCl <sub>2</sub> × 6H <sub>2</sub> O	p.a. 99 %	Lach-Ner	CoCl
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> × 6H <sub>2</sub> O	99 %	Lach-Ner	CoNO
CaCl <sub>2</sub> bezvodý	96 %	Lach-Ner	CaCl
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (etanol)	99,5 %	Penta	EtOH
CH <sub>3</sub> OH (metanol)	99,5 %	Penta	MeOH
CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> O (Propylen oxid)	99 %	SigmaAldrich	PO
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O (Aceton)	99,5 %	Penta	Aceton

Výchozím bodem pro zjištění, jaké jsou správné prekurzory a podmínky pro uskutečnění této syntézy, byly propylenoxidem řízené syntézy jednosložkových gelů na bázi Sm, Al a Co, které byly popsány v článkách Clapsaddla, Baumanna a Wei. Podmínky syntézy těchto jednosložkových gelů byly v rámci experimentální činnosti této práce obměňovány a byla sledována měnící se doba gelace. Základní myšlenkou bylo najít takové podmínky syntézy

pro jednotlivé prvky, aby gelace probíhala pro všechny prvky zhruba stejně rychle za použití stejného rozpouštědla. Prekurzory jednotlivých gelů by pak mohly být smíchány v žádoucím poměru tak, aby došlo k vytvoření výsledného multikomponentního gelu. [64; 65; 69]

V první fázi výzkumu této syntézy byly syntetizovány jednosložkové gely a byly zkoumány vlivy ohřevu, množství propylen oxidu a druh rozpouštědla na vliv syntézy u jednotlivých gelů.

Průběh syntézy byl podobný pro všechny zkoumané vzorky. Pro míchání byla použita magnetická míchačka s možností ohřevu IKAMAG RCT basic. V rozpouštědle (etanol nebo metanol) byla rozpuštěna chloridová nebo nitrátová sůl daného prvku. Rozpuštění solí probíhalo po dobu 60 – 90 minut při rychlosti otáček 500 ot./min. Během rozpouštění solí byly kádinky s roztokem vždy zakryty parafilmem. Poté, co byla veškerá navážka solí rozpuštěna v roztok, byl do něj pro iniciaci gelace přidán propylenoxid. Následovalo buď a) promíchání roztoku po dobu 10 min a přelití do zkumavky, kde byl ponechán ke zgelování, anebo b) ohřev na 30 °C, s výdrží na teplotě specifické pro každou skupinu vzorku. Poté následovalo přelití roztoku do zkumavky nebo reaktoru, kde byl ponechán ke zgelování. Doba gelace se definuje jako čas od přidání propylenoxidu do plného ztuhnutí gelu.

### Gel na bázi Al

Základem pro provedení výzkumu této syntézy byl výzkum Baumanna a spol., kteří použili 4,6 g (12,3 mmol) AlNO nebo 2,96 g AlCl (12,3 mmol), jenž následně nechali rozpustit v 20ml 1:1 směsi EtOH/H<sub>2</sub>O. Do roztoku pak přidali 9,4 ml propylenoxidu a ponechali ho ke zgelování. Tabulka 5 uvádí podmínky jednotlivých zkušebních syntéz a zjištěné gelační časy jsou pak uvedeny v tabulce 12 v kapitole 6.1. [65]

Tabulka 5: Navážky a podmínky syntézy zkušebních gelů na bázi Al.

Látka	Vzorek						
	VB231	VB232	VB233	VB234	VB235	VB236	VB237
AlCl <sub>3</sub> × 6H <sub>2</sub> O [g]	-	-	2,96	2,96	2,96	2,96	2,96
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> × 9H <sub>2</sub> O [g]	4,6	4,6	-	-	-	-	-
EtOH [ml]	10	10	10	10	10	10	10
H <sub>2</sub> O [ml]	10	10	10	10	10	10	10
PO [ml]	9,4	9,4	9,4	12	15	12	15
Výdrž na teplotě 30 °C [min]	60	60	55	55	60	16	16

### Gel na bázi Sm

Základem pro provedení výzkumu syntézy gelu na bázi prvku Sm byl výzkum Clapsaddla a spol., kteří nechali rozpustit 1,094g (3 mmol) SmCl v 6,34 ml EtOH. Do roztoku pak přidali 1,93 ml (28 mmol) propylenoxidu a roztok ponechali ke zgelování. Tabulka 6 uvádí

podmínky jednotlivých zkušebních syntéz a zjištěné gelační časy jsou pak uvedeny v tabulce 13 v kapitole 6.1. [64]

*Tabulka 6: Navážky a podmínky syntézy zkušebních gelů na bázi Sm.*

Látka	Vzorek			
	HX1	HX2	VB238	VB239
SmCl <sub>3</sub> × 6H <sub>2</sub> O [g]	1,094	1,094	4,473	4,473
EtOH [ml]	6,340	6,340	26,000	26,000
PO [ml]	1,930	1,930	5,260	2,630
Výdrž na teplotě 30 °C [min]	5	-	5	5

## Gel na bázi Co

Základem pro provedení výzkumu této syntézy byl výzkum Wei a spol., kteří nechali rozpustit 0,466g (1,6 mmol) CoNO v 3,5ml MeOH. Do roztoku pak přidali 1,12 ml (16 mmol) propylen oxidu a ponechali ho ke zgelování. Tabulky 7 a 8 uvádí navážky a podmínky jednotlivých zkušebních syntéz. Výsledky těchto syntéz jsou uvedeny v tabulkách 14 a 15 v kapitole 6.1. [69]

*Tabulka 7: Navážky a podmínky syntézy zkušebních gelů na bázi Co. První sada vzorků.*

Látka	Vzorek				
	VB240	VB241	VB243	VB244	VB245
CoCl <sub>2</sub> × 6H <sub>2</sub> O [g]	0,761	0,761	-	-	-
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> × 6H <sub>2</sub> O [g]	-	-	0,932	0,932	0,932
EtOH [ml]	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
MeOH [ml]	-	-	-	-	-
PO [ml]	2,24	3,0	2,24	3,0	2,24
Výdrž na teplotě 30 °C [min]	-	15	20	20	-

*Tabulka 8: Navážky a podmínky syntézy zkušebních gelů na bázi Co. Druhá sada vzorků.*

Látka	Vzorek				
	VB246	VB248	VB249	VB250	VB251
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> × 6H <sub>2</sub> O [g]	0,932	0,932	0,466	0,932	0,932
EtOH [ml]	-	7,0	3,5	-	7,0
MeOH [ml]	7,0	-	-	7,0	-
PO [ml]	2,24	1,12	1,12	3,0	4,48
Výdrž na teplotě 30 °C [min]	-	-	-	-	-

## Multikomponentní gely

Na základě výsledků syntéz jednosložkových gelů, uvedených v kapitole 6.1, bylo provedeno celkem 12 zkušebních syntéz materiálů  $\text{SmCoO}_3$ ,  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$ ,  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}$  a  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,8}\text{O}_{2,9}$ . Postup syntéz, popsáný dříve v této kapitole, zůstal zachován. Navážky a parametry syntéz jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulkách 9 a 10. Výsledky gelace dvousložkových vzorků jsou uvedeny v tabulce 16 v kapitole 6.1, kde jsou také uvedeny výsledky dopovaných vzorků.

Tabulka 9: Navážky a podmínky syntézy zkušebních gelů na bázi Sm a Co.

Látka	Vzorek					
	VB254	VB255	VB258	VB259	VB260	VB261
$\text{SmCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	2,2350	2,2350	2,2350	2,2350	2,2350	2,2350
$\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	-	-	1,4585	1,4585	1,4585	1,4585
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	1,7840	1,7840	-	-	-	-
EtOH [ml]	29,4	29,4	29,4	29,4	29,4	29,4
PO [ml]	2,1730	2,1730	3,890	3,031	3,890	3,031
Výdrž na teplotě 30 °C [min]	10	10	10	10	10	10

Tabulka 10: Navážky a podmínky syntézy zkušebních gelů na bázi Sm a Co, které byly dopovány prvky Ca a Al.

Látka	Vzorek					
	VB263	VB266	VB267	VB272	VB273	VB274
$\text{SmCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	2,2365	1,7880	1,7880	1,7880	1,7880	1,7880
$\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	1,1668	1,4585	1,1668	1,4585	1,4585	1,1668
$\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	0,2958	-	0,2958	-	-	0,2958
$\text{CaCl}_2$ bezvodý [g]	-	0,1360	0,1360	0,1360	0,1360	0,1360
EtOH [ml]	29,4	29,4	29,4	29,4	29,4	29,4
PO [ml]	3,03	3,03	3,03	3,03	3,89	3,03
Výdrž na teplotě 30 °C [min]	10	10	10	10	10	10

Po úspěšných syntézách gelu na bázi Sm a Co byly vzorky VB260 a VB261 testovány pro ověření funkčnosti superkritického sušení. Vzorky byly po gelaci vymývány acetonem (3x výměna po 24 hodinách) a následně byly superkriticky vysušeny v jednoúčelové vysokotlaké komoře s možností ohřevu od firmy Activair. Podmínky sušení: nejprve probíhalo v komoře vyplachování acetonu ze vzorků pomocí  $\text{CO}_2$  za tlaku  $0,7 \div 1$  MPa, které bylo opakováno do momentu, kdy už z komory neodcházela žádná acetony. Poté byla komora napouštěna kapalným  $\text{CO}_2$  až do dosažení tlaku 5,6 MPa. Následně byla komora zahřata na 50 °C a po vyčkání 3 hodin byl postupně snižován tlak při rychlosti 0,05 MPa/min, až se dosáhlo atmosférického tlaku a sušení bylo tím ukončeno. Po vysušení byl vzorek VB261 podrobený tuhofázové reakci při teplotě 800 °C po dobu 8 h, nárůst na teplotu 2 °C/min, ochlazování ve vypnuté peci. Na takto připraveném vzorku VB261 byla následně provedena XRD analýza pro zjištění fázového složení.

Po zjištění vhodných podmínek syntézy pro všechny 4 materiály byla provedena syntéza většího množství těchto materiálů. Po zgelování byly vzorky vymývány acetonem (3x výměna po 24 hodinách) a následně byly superkriticky vysušeny za stejných podmínek jako zkušební vzorky. Po vysušení byly aerogely podrobeny tuhofázové reakci v peci za podmínek:  $T = 800\text{ °C}$  po dobu 10 h, nárůst na teplotu  $2\text{ °C/min}$ , ochlazování ve vypnuté peci. Finální navážky a podmínky syntézy jsou uvedeny v tabulce 11.

*Tabulka 11: Navážky a podmínky syntézy finálních vzorků, na kterých byly provedeny veškeré analýzy. Množství prekurzorů bylo 3× vyšší oproti zkušebním syntézám pro větší množství syntetizovaných vzorků.*

Látka	Vzorek			
	SG1	SG2	SG3	SG4
SmCl <sub>3</sub> × 6H <sub>2</sub> O [g]	6,7050	5,3640	6,7050	5,3640
CoCl <sub>2</sub> × 6H <sub>2</sub> O [g]	4,3755	4,3755	3,5004	3,5004
AlCl <sub>3</sub> × 6H <sub>2</sub> O [g]	-	-	0,8874	0,8874
CaCl <sub>2</sub> bezvodý [g]	-	0,4080	-	0,4080
EtOH [ml]	88,2	88,2	88,2	88,2
PO [ml]	9,09	9,09	9,09	9,09
Výdrž na teplotě 30 °C [min]	10	10	10	10

### 5.3 Analýzy výsledných materiálů

#### Analýza rentgenovou difrakcí

Pro zjištění přítomnosti krystalických fází ve vzorcích byla použita rentgenová difrakce. Vzorky SG1 – SG4 a GNP1 – GNP4 byly analyzovány na rentgenovém práškovém difraktometru Rigaku SmartLab 3kW. Vzorek VB261 byl analyzován na zařízení X'Pert od firmy Panalytical. Oba tyto přístroje používají měděnou anodu a oba pracovaly při urychlovacím napětí 40 kV, proudu 30 mA a Bragg-Brentanově módu.

#### Pozorování mikrostruktury a analýza chemického složení

Pro pozorování mikrostruktury vzorků a určení chemického složení vzorků GNP1 – GNP4 byl použit skenovací elektronový mikroskop Zeiss ULTRA PLUS s EDS detektorem Oxford Xmax. Na vzorcích SG1 – SG4 bylo pozorování mikrostruktury a lokální měření chemického složení za pomoci bodových analýz provedeno na mikroskopu FEI Verios 460L s EDS detektorem EDAX SDD Octane Super. Mapování chemického složení vzorků SG1 – SG4 bylo provedeno na elektronovém mikroskopu Helios 5 DualBeam s EDS detektorem Oxford Ultim Max.

#### Měření specifického měrného povrchu

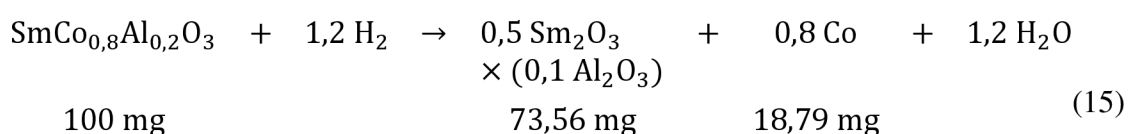
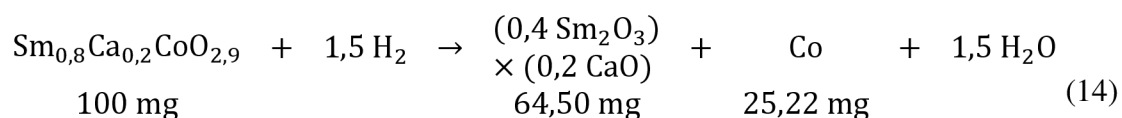
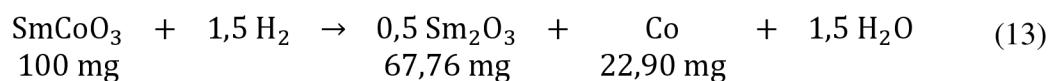
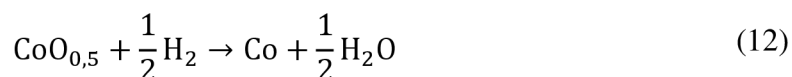
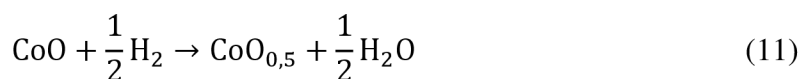
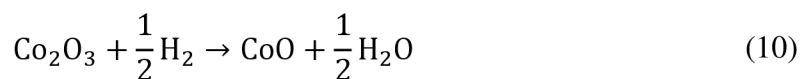
Zjištění specifického měrného povrchu bylo provedeno pomocí Brunauerovy-Emmetovy-Tellerovy (BET) metody. Vzorky byly před měřením podrobeny ohřevu na 180 °C

po dobu 3 h pro odplynění. Měření měrného povrchu probíhalo při teplotě -196 °C a jako adsorbční plyn pro měření byl použit dusík.

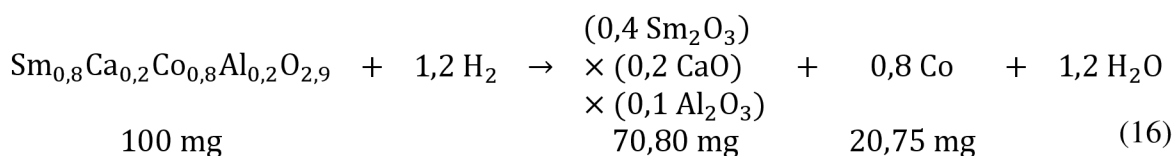
### **Analýzy pomocí teplotně programované redukce a oxidace (TPR/TPO analýzy)**

Analýzy teplotně programované redukce a oxidace byly prováděny na zařízeních Catlab od firmy Hiden Analytical Ltd. a STA 449 F3 Jupiter od firmy Netzsch. Měření bylo vždy provedeno v pořadí redukce, oxidace a opakovaná redukce.

Během redukce je na vzorek za postupného růstu teploty přiváděna redukční směs Ar, H<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. V rozmezí určitých teplot dochází k reakci plynného vodíku s kyslíkem z krystalové mřížky vzorku za tvorby vody, přičemž se během této reakce redukuje kationt Co<sup>3+</sup> na nižší oxidační čísla. V ideálním případě by mělo dojít k redukci veškerého Co<sup>3+</sup> na Co<sup>0</sup>. Rovnice (10) až (12) popisují předpokládané dílčí průběhy chemických reakcí během redukce a rovnice (13) popisuje celkovou chemickou reakci. Materiál SmCoO<sub>3</sub> se dá také zapsat jako Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, což je užitečné při zapisování rovnic průběhu redukce, neboť složka Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nijak chemicky nereaguje. Tím, že se ze vzorku během redukce spotřebovává kyslík, klesá jeho hmotnost, která je v průběhu měření zaznamenávána. Předpokládaná změna hmotnosti materiálu je uvedena spolu s celkovou chemickou reakcí daného materiálu. Předpokládané změny hmotnosti materiálů Sm<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>CoO<sub>2,9</sub>, SmCo<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> a Sm<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>Co<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>2,9</sub> jsou pak uvedeny v rovnicích (14) až (16). Při výpočtu úbytku hmotnosti se předpokládá, že dojde k redukci veškerého kobaltu, zatímco ostatní složky zůstanou nedotčeny. V reaktoru by po ukončení redukce měly tedy zůstat směsné oxidy samaria a dopovaných prvků a vyredukovaný kobalt.







Během procesu oxidace je na vzorek přiváděna směs Ar a O<sub>2</sub>. Ve vzorku dochází k oxidaci vyredukovaného kovu Co<sup>0</sup> zpět na Co<sup>3+</sup>, čímž se spotřebovává kyslík a hmotnost vzorku tedy roste o hmotnost kyslíku, který se navázal na kobalt. Teoreticky by měl být pokles hmotnosti během redukce a nárůst hmotnosti během oxidace identický.

Zařízení pro TPR/TPO dále také měří množství plynů odcházejících ze vzorku a množství uvolněného nebo spotřebovaného tepla během redukce a oxidace.

### Suchá reformace metanu

Měření katalytických vlastností materiálů během reformace metanu bylo provedeno na zařízení pro měření katalytické aktivity Catlab od firmy Hiden Analytical Ltd. Experiment probíhal v několika etapách. V první etapě se kalibruje zařízení pomocí kalibračního plynu: do měřicího zařízení je vháněn kalibrační plyn o známém složení, načež se získají hodnoty proudu, které odpovídají dané látce o daném množství – pomocí těchto dat se pak přepočítávají měřené hodnoty proudu látek při měření reformace na jejich objemové koncentrace. V druhé etapě je vzorek redukován metanem při rostoucí teplotě až po 850 °C. V následujících etapách je na vzorek vháněn reakční plyn, což je směs CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> a Ar, a probíhá měření katalytických vlastností vzorku při různých teplotách, případně při různých poměrech CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar. Pro vzorky připravené glycinovou spalovací syntézou jsou nejdůležitější výsledky z etap VI až VIII. U vzorků připravených propylenoxidem řízenou sol-gel syntézou se sledují výsledky všech etap, které následují po redukcí vzorku (II. etapa).

## 6 Výsledky

V této kapitole jsou nejprve uvedeny výsledky zkušebních syntéz, které vedly k nalezení správných podmínek syntézy perovskitů pomocí propylen oxidem řízené sol-gel syntézy. Následují výsledky měření na finálních vzorcích materiálů  $\text{SmCoO}_3$ ,  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$ ,  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  a  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ . Vzorky GNP1 – GNP4 byly připraveny pomocí glycinové spalovací sol-gel syntézy (GNP syntéza), jejíž princip je popsán v kapitole 4.1, a konkrétní postup přípravy je uveden v kapitole 5.2. Vzorky SG1, SG2, SG3 a SG4 byly připraveny pomocí propylenoxidem řízené sol-gel syntézy (PO-SG syntéza), která je vysvětlena v kapitole 4.1 a konkrétní postup přípravy je popsán v kapitole 5.3. Záznamy rentgenové analýzy a celkového chemického složení finálních vzorků jsou uvedeny v příloze.

### 6.1 Výsledky zkušebních PO-SG syntéz

Gelace jednotlivých roztoků Sm, Co a Al proběhla úplně pouze u gelů na bázi Sm a Al. Oba tyto gely byly syntetizovány za použití etanolu jako rozpouštědla. Roztok pro tvorbu gelu na bázi Co geloval pouze částečně, a to jen při použití metanolu jako rozpouštědla. Výsledné doby gelace pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tabulkách 12 až 16.

Nepodařilo se tedy najít takové podmínky syntéz jednosložkových gelů na bázi Sm, Co a Al, při kterých by jednosložkové roztoky gelovaly za použití stejného rozpouštědla, což bylo potřebné k tomu, aby se jejich gelační roztoky mohly smíchat za tvorby vícesložkového gelu.

Tabulka 12: Výsledky syntéz zkušebních gelů na bázi Al.

Vzorek	VB231	VB232	VB233	VB234	VB235	VB236	VB237
Doba gelace [min]	gelace nenastala	gelace nenastala	720	73	gelace nenastala	120	46

Tabulka 13: Výsledky syntéz zkušebních gelů na bázi Sm.

Vzorek	HX1	HX2	VB238	VB239
Doba gelace [min]	26	600	18	80 ÷ 140

Tabulka 14: Výsledky syntéz zkušebních gelů na bázi Co, první sada vzorků.

Vzorek	VB240	VB241	VB243	VB244	VB245
Výsledek gelace	gelace nenastala, precipitace kalu	gelace nenastala, precipitace kalu	gelace nenastala, precipitace kalu	gelace nenastala, precipitace kalu	gelace nenastala, precipitace kalu

Tabulka 15: Výsledky syntéz zkušebních gelů na bázi Co, druhá sada vzorků.

Vzorek	VB246	VB248	VB249	VB250	VB251
Výsledek gelace	částečná gelace po 144 h	gelace nenastala, precipitace kalu	částečná gelace po 144 h	částečná gelace po 144 h	gelace nenastala, precipitace kalu

Byl proto zvolen alternativní přístup k tvorbě vícesložkových gelů pomocí propylen oxidem řízené syntézy: použití vhodných podmínek pro syntézu gelu na bázi Sm jako výchozího bodu pro tvorbu vícesložkových gelů.

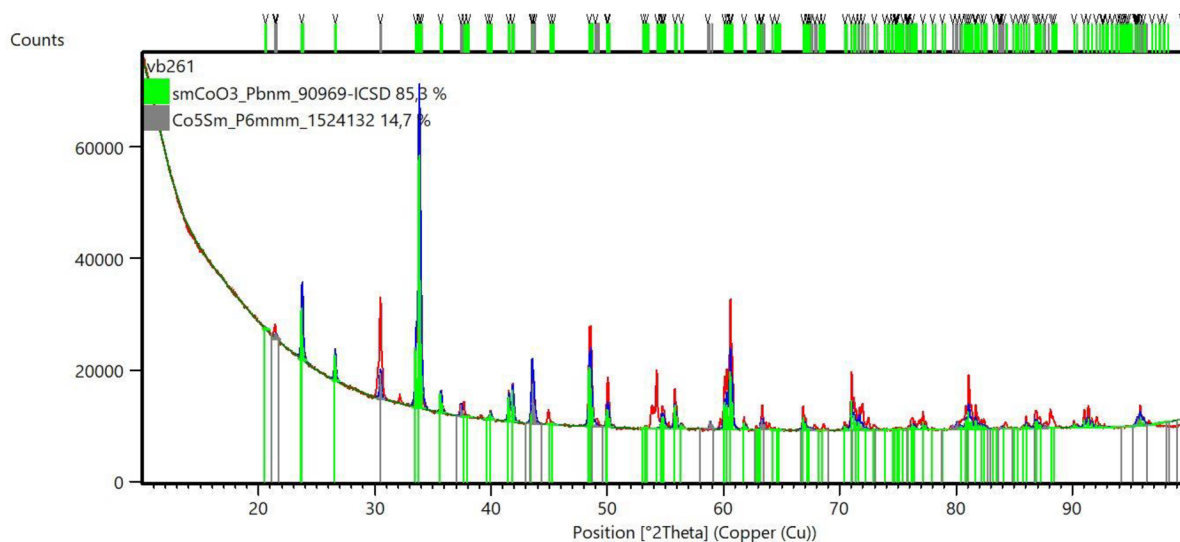
Jako nejvhodnější podmínky syntézy Sm byly stanoveny takové, kdy gelace probíhala mezi 60 až 180 minutami, což splňoval vzorek VB239. Za těchto podmínek došlo k tvorbě gelu za přibližně 120 minut. Dále bylo zjištěno, že u kobaltových vzorků VB246, VB249 a VB250 dochází k částečné gelaci, ovšem jen při použití metanolu jakožto rozpouštědla. Bylo tedy otestováno, zdali přítomnost samaria umožní gelaci kobaltu i v prostředí etanolu. Pro prvotní syntézu multikomponentních gelů VB254 a VB255 s očekávaným složením  $\text{SmCoO}_3$  byly navážky prekurzorů zvoleny tak, aby poměr látkového množství solí  $\text{SmCl}_3$  a  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ku propylen oxidu zůstal zachován jako u jednosložkových syntéz (poměr látkového množství  $\text{SmCl}_3$ :PO byl 3:1 a poměr  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ :PO byl 1:5, tzn. výsledný poměr celkového látkového množství obou solí dohromady a propylenoxidu byl 2:3). Podobný postup byl zvolen s množstvím rozpouštědla, pro které byl zvolen etanol, ovšem s tím rozdílem, že se nejednalo o poměr látkového množství, nýbrž o poměr hmotnost soli:hmotnost rozpouštědla.

Tabulka 16: Výsledky syntéz zkušebních multikomponentních gelů na bázi Sm a Co.

Vzorek	VB254	VB255	VB258	VB259	VB260	VB261
Doba gelace	částečná gelace po 48 h	částečná gelace po 48 h	6 ÷ 16 h	6 ÷ 16 h	6 ÷ 16 h	6 ÷ 16 h

U vzorků VB254 a VB255 (kombinace nitrátu kobaltnatého a chloridu samaritého) sice došlo k částečné tvorbě gelu, nicméně jen ve velmi malém množství a gel byl velmi málo mechanicky odolný. Na základě těchto výsledků byla zkoumána i kombinace čistě chloridových prekurzorů  $\text{SmCl}_3$  a  $\text{CoCl}_2$ , načež se zjistilo, že při použití těchto prekurzorů dochází k plné gelaci roztoku a tvorbě mechanicky stabilního gelu. Podmínky této úspěšné syntézy (uvedeny v kapitole 5.3 v tabulce 8) byly pak dále upravovány pro lepší vyladění průběhu syntézy a zároveň se od tohoto úspěšného vzorku odvíjely zkušební syntézy gelů dopovaných prvky Al a Ca. U všech zkušebních vzorků dopovaných gelů (VB263, VB266, VB267, VB272, VB273 a VB274) úspěšně proběhla gelace a místo doby gelace byla sledovaná kvalita gelu. Vzorky, u kterých bylo použito při syntéze 3,03 ml PO, měly pružnější a mechanicky odolnější gel, než vzorky, u nichž bylo použito při syntéze 3,89 ml PO. Výsledky těchto zkušebních syntéz vedly ke stanovení poměru prekurzorů a podmínek syntézy pro finální vzorky.

Pro ověření potřebné doby tuhofázové reakce aerogelů na výsledný materiál byl zkušebně zkalcinován vzorek VB261. XRD analýza vzorku následně zjistila, že žádoucí perovskitová fáze má v tomto vzorku zastoupení pouze 85 % a pro následující experimenty byla tedy doba kalcinace prodloužena na 10 h. Záznam z měření rentgenové difrakce lze vidět na obr. 11.

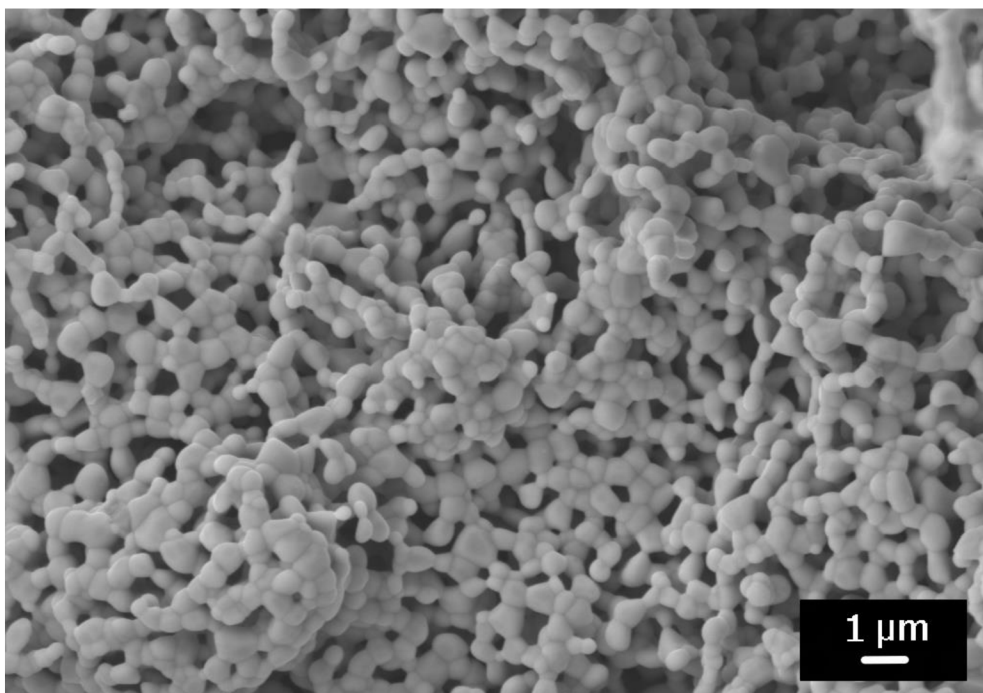


Obr. 11: Záznam z XRD analýzy zkušebního vzorku VB261. Lze vidět, že množství perovskitové fáze je v tomto vzorku pouze 85,3 %.

## 6.2 Finální vzorky

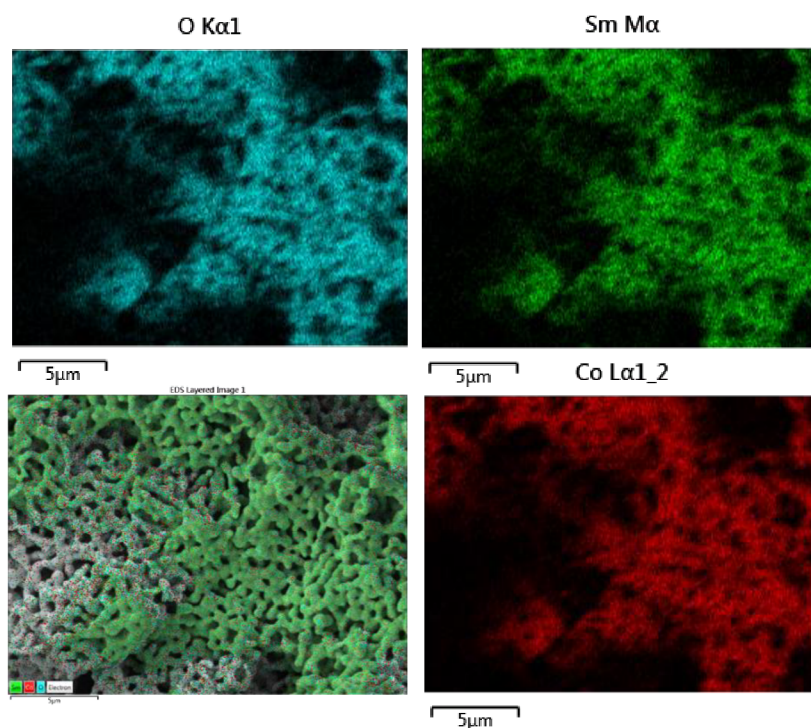
### GNP1 – SmCoO<sub>3</sub>

Prvním perovskitovým materiálem připraveným GNP syntézou byl materiál SmCoO<sub>3</sub>. Měření na rentgenové difrakci (XRD) ukázalo, že tento vzorek je téměř jednofázový, kdy 98,7 % tvoří perovskit ortorombický s prostorovou grupou Pnma a 1,3 % tvoří kubický perovskit s prostorovou grupou Fm-3m. Při pozorování na SEM jsou ve struktuře vzorku (viz. obr. 12) zřetelně vidět spečené částice s průměrnou velikostí  $(528 \pm 146)$  nm. Tyto spečené částice vytvářejí makroporózní strukturu. Póry mají nepravidelné tvary a jejich velikost se pohybuje od nízkých stovek nanometrů až po jednotky mikrometrů.



*Obr. 12: Struktura vzorku GNPI. Snímek je pořízený v módu SE.*

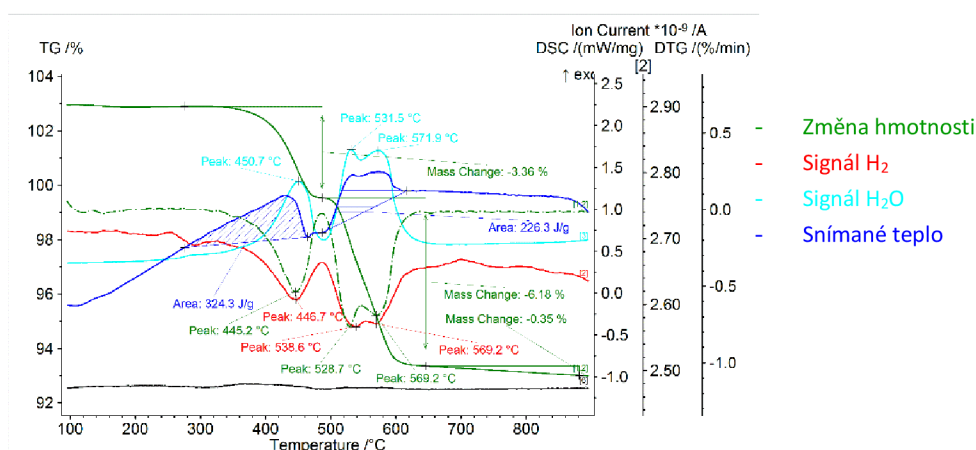
Mapování chemického složení vzorků pomocí EDS (viz. obr. 13) ukázalo rovnoměrné rozprostření prvků. Poměr molárního množství prvků Sm a Co je u tohoto vzorku téměř 1:1, což odpovídá předpokládanému složení.



*Obr. 13: Záznam z měření chemického složení pomocí EDS na vzorku GNPI. Lze vidět, že rozprostření všech prvků je rovnoměrné (tmavé oblasti se nachází u všech prvků a jsou způsobeny morfologií vzorku).*

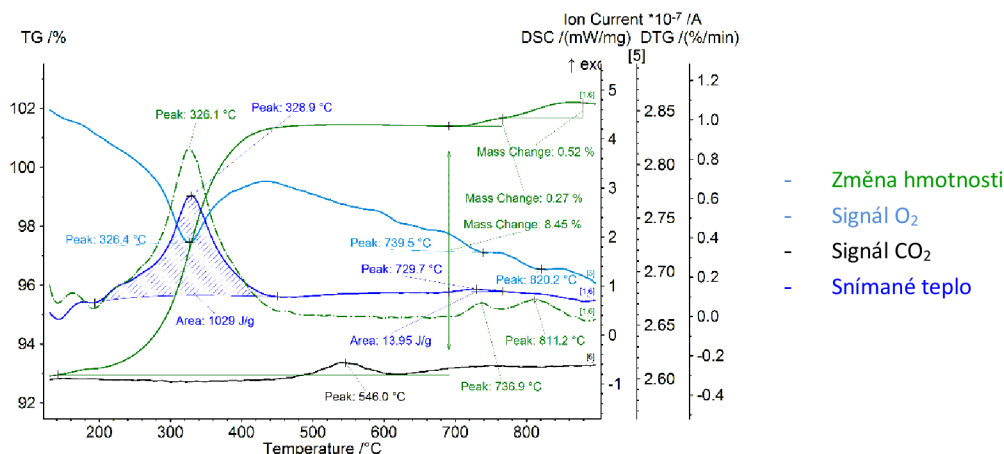
Záznamy z teplotně programované redukce a oxidace jsou na obrázcích 13 až 15. Data znázorněna zelenou křivkou ukazují změnu hmotnosti vzorku během procesu redukce a oxidace. První derivace této křivky je znázorněna zelenou přerušovanou čarou a umožňuje určit teploty, při kterých dochází ke změnám v trendu změny hmotnosti. Píky první derivace změny hmotnosti korelují s píky křivek, které označují detekované množství dané látky – tyrkysová křivka popisuje množství detekované vody, červená křivka množství detekovaného vodíku, černá čára množství detekovaného oxidu uhličitého a středně azurová popisuje množství detekovaného kyslíku.

Během první redukce (viz obr. 14) jsou vidět 3 redukční píky, které označují vznik vody vlivem reakce plynného vodíku s kyslíkem z krystalové mřížky materiálu při teplotách 394 °C, 528 °C a 569 °C. Množství uvolněného reakčního tepla během těchto reakcí je 445 Jg<sup>-1</sup> u prvního píku a 226 Jg<sup>-1</sup> u druhého a třetího píku dohromady (druhý a třetí pík se překrývají a není tedy možné určit množství uvolněné energie pro tyto píky zvlášť). Podle rovnice (13) měl být teoretický hmotnostní úbytek 9,32 mg, přičemž naměřený hmotnostní úbytek byl u první redukce 9,89 mg.



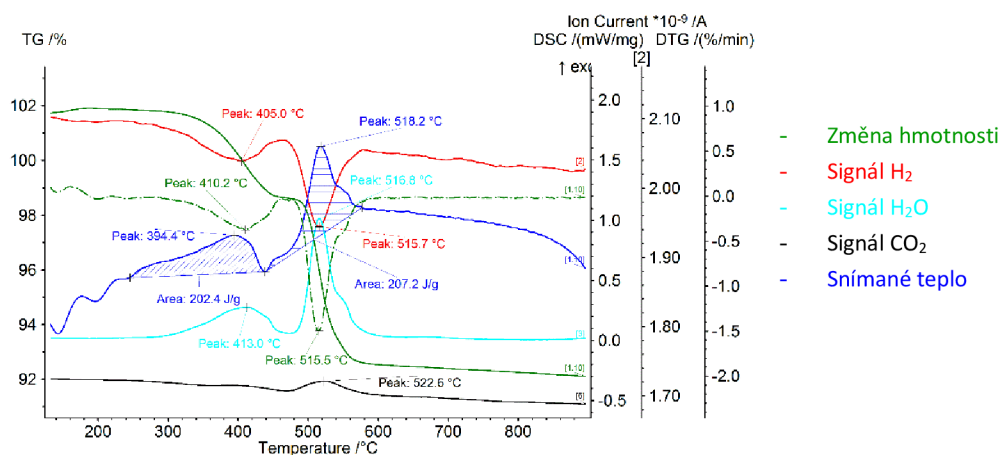
Obr. 14: Záznam z první teplotně programované redukce vzorku GNPI.

Při oxidaci by se měla zvýšit hmotnost vzorku na původní hodnotu, tj. o 9,32 mg. Reálný nárůst hmotnosti byl 9,24 mg. Na záznamu (viz obr.14) jsou vidět 2 píky uvolněného tepla. Výrazný pík se nachází při teplotě 328,9 °C s uvolněnou energií 1029 Jg<sup>-1</sup> a druhý menší pík se nachází při teplotě 729,7 °C s uvolněnou energií 13,95 Jg<sup>-1</sup>. V grafu lze také pozorovat malý pík oxidu uhličitého při teplotě 546 °C.



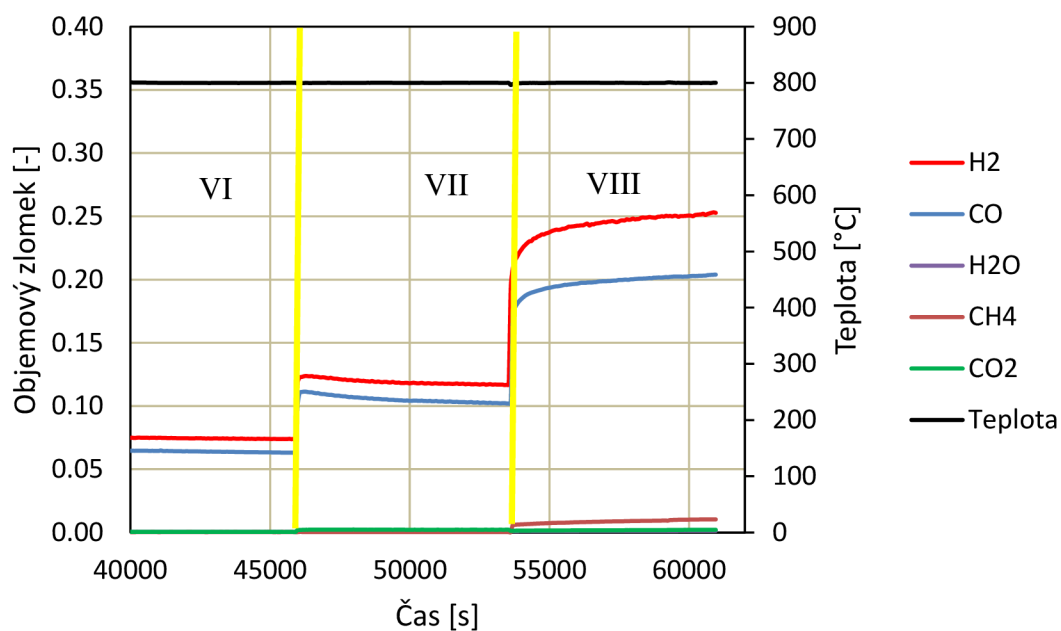
Obr. 15: Záznam z teplotně programované oxidace vzorku GNPI.

Po opakované redukci byl naměřen hmotnostní úbytek 9,77 mg. Píky uvolněného tepla, které korelují s píky snímaného množství vody a vodíku, jsou při teplotách 394,4 °C a 518,2 °C, přičemž množství uvolněného tepla je 202,4 Jg<sup>-1</sup> a 207,2 Jg<sup>-1</sup>. Záznam lze vidět na obr. 16.



Obr. 16: Záznam z druhé teplotně programované oxidace vzorku GNPI.

Výsledek měření katalytických vlastností během procesu reformace metanu je uveden na obrázku 17. Etapy VI, VII a VIII probíhají při teplotě 800 °C a dochází během nich k nárůstu množství CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> přiváděných na vzorek. Během etapy VI je přiváděna směs o poměru CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar 3:3:54 ml/min. Konverze metanu je 99,4 %. Podíl H<sub>2</sub> a CO mezi produkty je 53,4 % a 45,8 %. Během etapy VII se poměr CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar změnil na 6:6:48. Konverze metanu byla 99,7 %, ovšem podíl vodíku mezi produkty klesl na 52,4 %, zatímco podíl CO stoupl na 46 %. Během etapy VIII byl poměr CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar zvýšen na 12:12:36 ml/min. Konverze metanu klesla na 94,9 %, nicméně podíl H<sub>2</sub> mezi produkty stoupl na 53,7 % a podíl CO klesl na 43,4 % (zbylé produkty katalýzy jsou H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>).

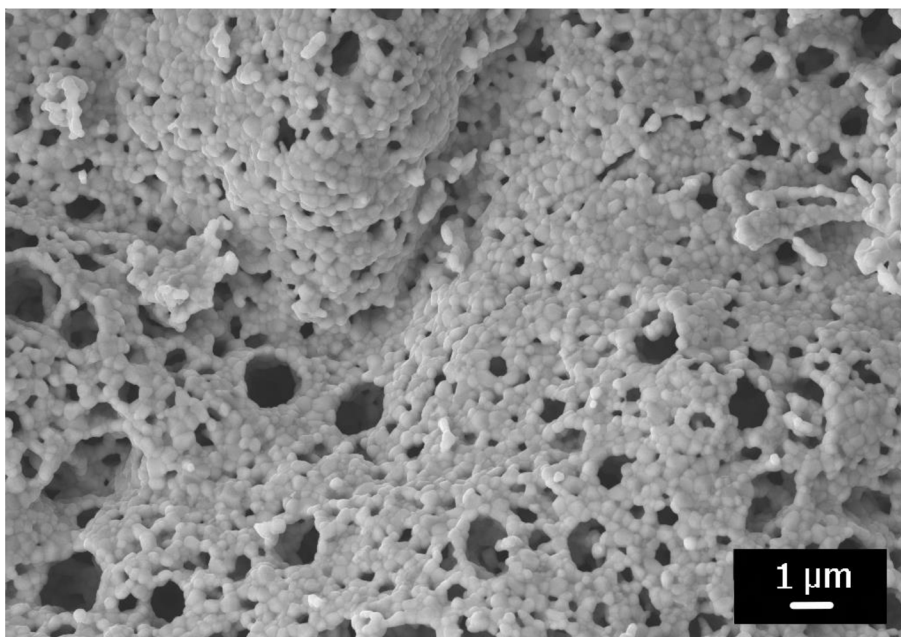


Obr. 17: Výsledky měření katalytické aktivity vzorku GNP1 při suché reformaci metanu.

### GNP2 – $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$

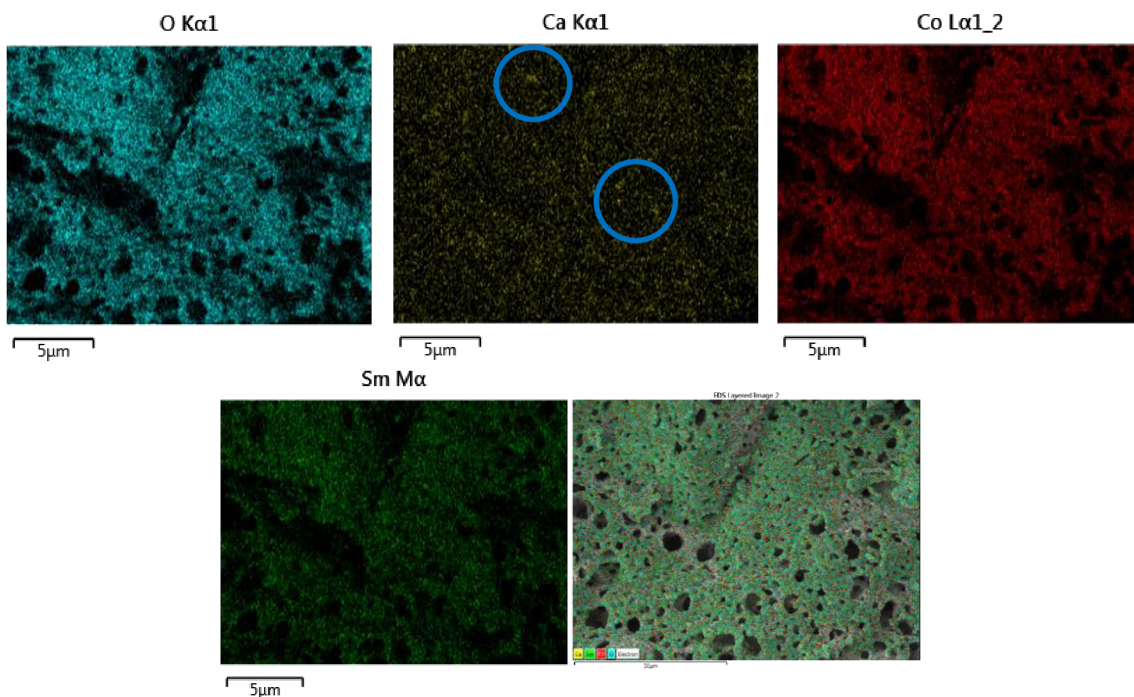
Vzorek GNP2 je druhým ze vzorků připravených glycinovou spalovací syntézou a jeho předpokládané složení je  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$ . Fázové složení tohoto vzorku, zjištěné pomocí XRD, je tvořeno z 98,4 % ortorombickým perovskitem s prostorovou grupou Pnma a zbylých 1,6 % kubickým perovskitem s prostorovou grupou Fm-3m. Vzorek je tedy téměř jednofázový. Struktura vzorku lze pozorovat na obr. 18. Ve struktuře jsou zřetelně vidět spečené částice s průměrnou velikostí  $(332 \pm 103)$  nm. Částice tvoří hustě spečenou 3D síť, která obsahuje póry dvou velikostí. Početnější zastoupení mají menší póry s velikostí pohybující se v nízkých stovkách nm. Místo se ve struktuře pak objevují větší póry s průměrnou velikostí  $(1141 \pm 270)$  nm.





Obr. 18: Struktura vzorku GNP2. Snímek byl pořízen v módu SE.

Výsledky mapování chemického složení jsou na obr. 19. Rozložení prvků je převážně rovnoměrné, s občasnými shluky vápníku. Molární množství prvku Co, Sm a Ca jsou 1, 0,7 a 0,13, což značí snížený podíl prvků Sm a Ca oproti předpokládanému složení.



Obr. 19: Záznam z mapování chemického složení vzorku GNP2 pomocí EDS analýzy. Shluky vápníku jsou vyznačeny modře.

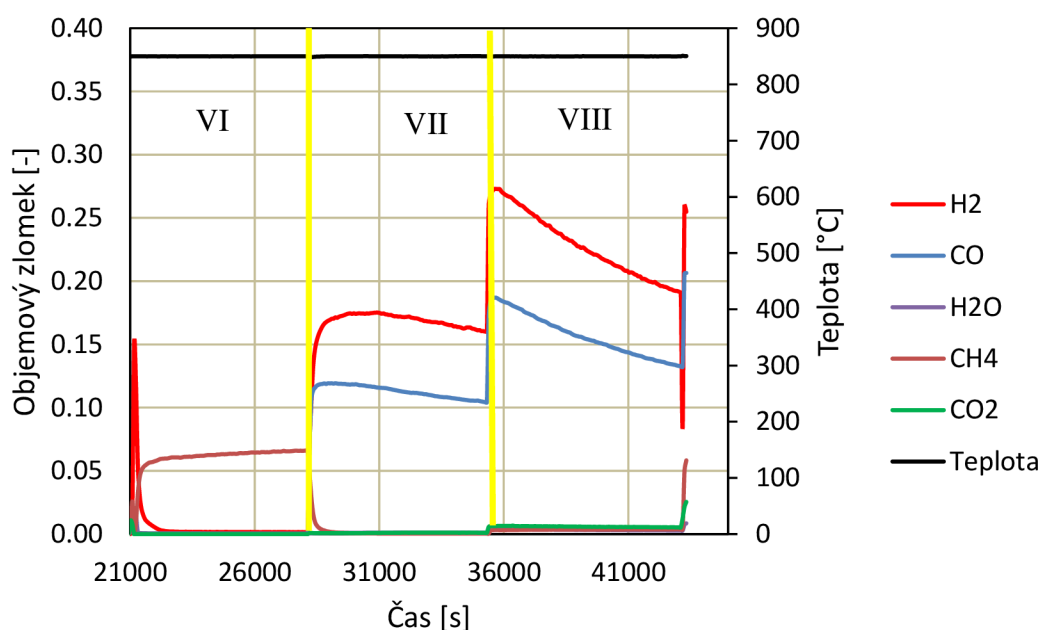
Během první redukce byl hmotnostní úbytek 11,8 mg, přičemž teoretická změna hmotnosti během redukce a oxidace by dle rovnice (14) měla být 10,27 mg. Při oxidaci se

zvýšila hmotnost vzorku o 10,03 mg a po opakované redukci byl naměřen hmotnostní úbytek 11,37 mg. Teploty a energie redukčních a oxidačních píků jsou zaznamenány v tabulce 17.

Tabulka 17: Hodnoty teplotních píků a množství uvolněného tepla během TPR/TPO na vzorku GNP2. Červeně vyznačené hodnoty znamenají, že píky 1 a 2 se částečně překrývají a není možné určit množství uvolněného tepla pro jednotlivé píky zvlášť.

Vzorek GNP2	pík 1		pík 2		pík 3	
	T [°C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]	T [°C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]	T [°C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]
1. Redukce	315,5	29,9	482,3	113,9	653,9	104,0
Oxidace	388,7	1010,0	870,0	-6,9	-	-
2. Redukce	443,2	134,7	498,7	134,7	602,4	86,3

Během reformace metanu byla při poměru CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 3:3:54 a při teplotě 800 °C konverze metanu 99,3 %. Podíl vodíku v produktech byl 59,9 % a podíl CO byl 39 %. Při poměru CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 6:6:48 klesla konverze metanu na 96 %. Podíl vodíku v produktech byl 56,9 % a podíl CO byl 39,6 %. Při poměru CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 12:12:36 byla konverze metanu 70 %. Podíl vodíku v produktech byl 46 % a podíl CO byl 37 %. Záznam z analýzy katalytické aktivity je na obr. 20.

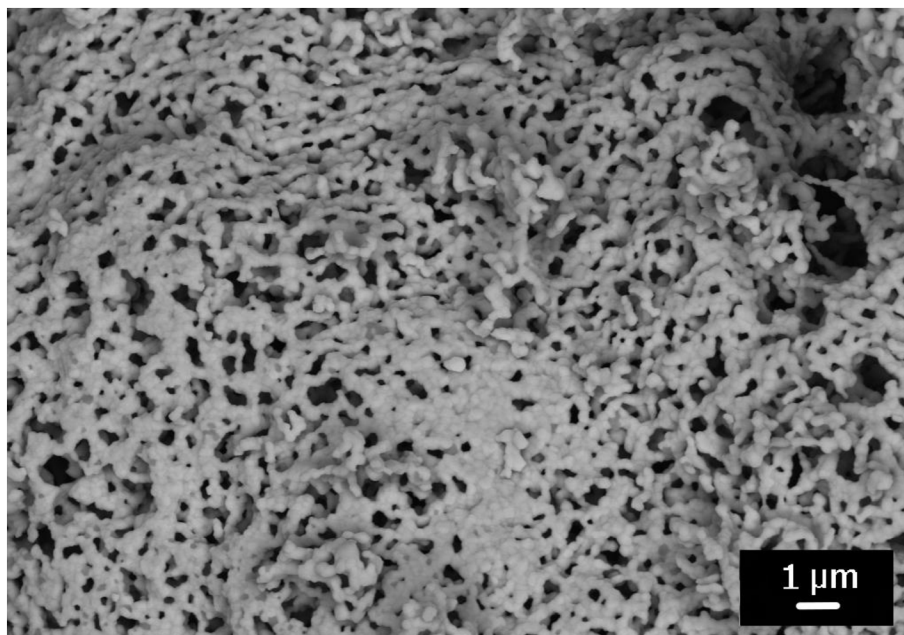


Obr. 20: Výsledky měření katalytické aktivity vzorku GNP2 při suché reformaci metanu.

### GNP3

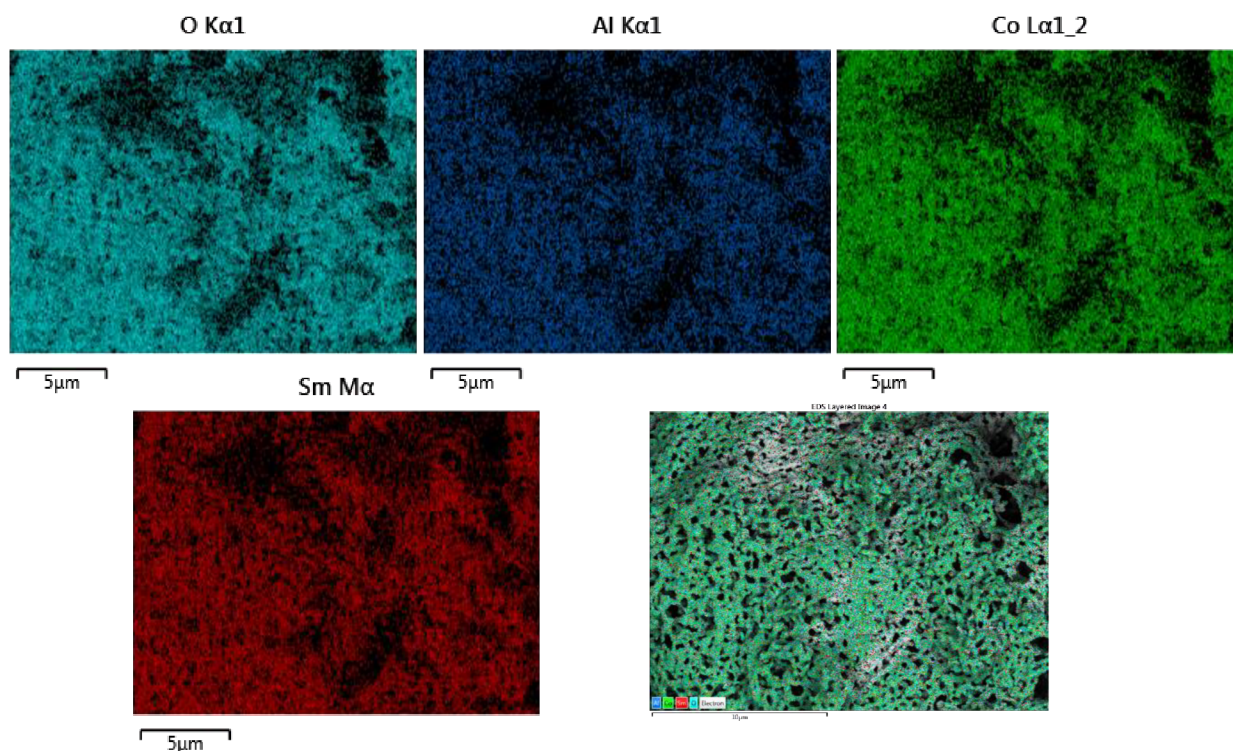
Dalším zkoumaným materiálem je SmCo<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>. Měření na rentgenové difrakci ukázalo, že i u tohoto vzorku je většina objemu tvořena ortorombickým perovskitem s prostorovou grupou Pnma, konkrétně 98,4 %. Kubický perovskit s prostorovou grupou Fm-3m tvoří zbylých 1,6 %. Struktura vzorku (viz. obr. 21) tvoří nepravidelnou 3D síť ze spečených částic. Převážná většina porů má velikost v nízkých stovkách nm, místy se ale ve

struktúre nacházejí póry o velikosti až 2  $\mu\text{m}$ . Průměrná velikost částic ve struktúre je  $(256 \pm 124)$  nm.



Obr. 21: Struktúra vzorku GNP3. Snímek byl pořízen v módu BSE.

Poměr molárního množství kovových prvků Sm:Co:Al je u tohoto vzorku 0,89:0,80:0,12. Předpokládaný poměr prvků Sm:Co:Al byl 1:0,8:0,2. Ve vzorku je tedy snížené množství prvků Sm a Al oproti předpokládanému množství. Rozprostření prvků, jak lze vidět na obr. 22, je podle EDS analýzy rovnoměrné.



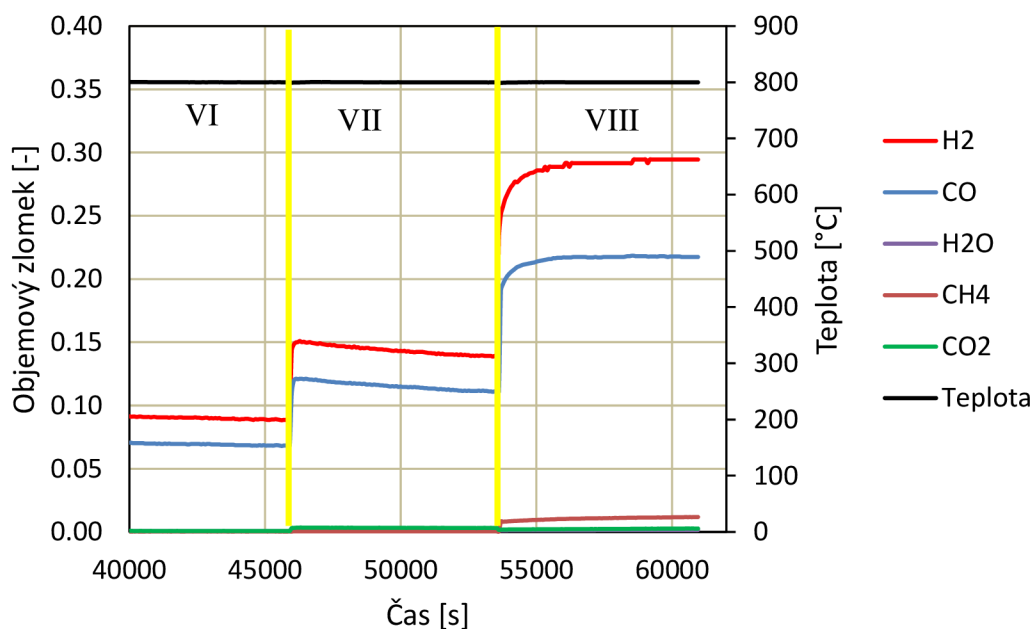
Obr. 22: Záznam z mapování chemického složení vzorku GNP3 pomocí EDS analýzy.

Teoretická změna hmotnosti během TPR a TPO by dle rovnice (15) měla být 7,65 mg. Hmotnostní úbytek při první redukci byl 14,13 mg. Oxidace zvýšila hmotnost vzorku o 5,79 mg. Následná opakovaná redukce způsobila hmotnostní úbytek 6,06 mg. Teploty a energie redukčních a oxidačních píků jsou zaznamenány v tabulce 18.

Tabulka 18: Hodnoty teplotních píků a množství uvolněného tepla během TPR/TPO analýzy na vzorku GNP3.

Vzorek GNP3	pík 1		pík 2		pík 3	
	T [°C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]	T [°C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]	T [°C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]
1. Redukce	416,9	75,0	755,3	122,2	-	-
Oxidace	263,8	46,1	371,7	356,2	751,4	83,4
2. Redukce	416,9	75,0	755,3	122,2	-	-

Během suché reformace metanu (viz. obr. 23) byla při poměru CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 3:3:54 (etapa VI) a při teplotě 800 °C konverze metanu 99,4 %. Podíl vodíku v produktech byl 55,9 % a podíl CO byl 43 %. Při poměru CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 6:6:48 (etapa VII) vzrostla konverze metanu na 99,5 %. Podíl vodíku v produktech byl 54,5 % a podíl CO byl 43,5 %. Při poměru CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 12:12:36 (etapa VIII) poklesla konverze metanu na 94,1 %. Podíl vodíku v produktech byl 55,78 % a podíl CO byl 41,2 %.

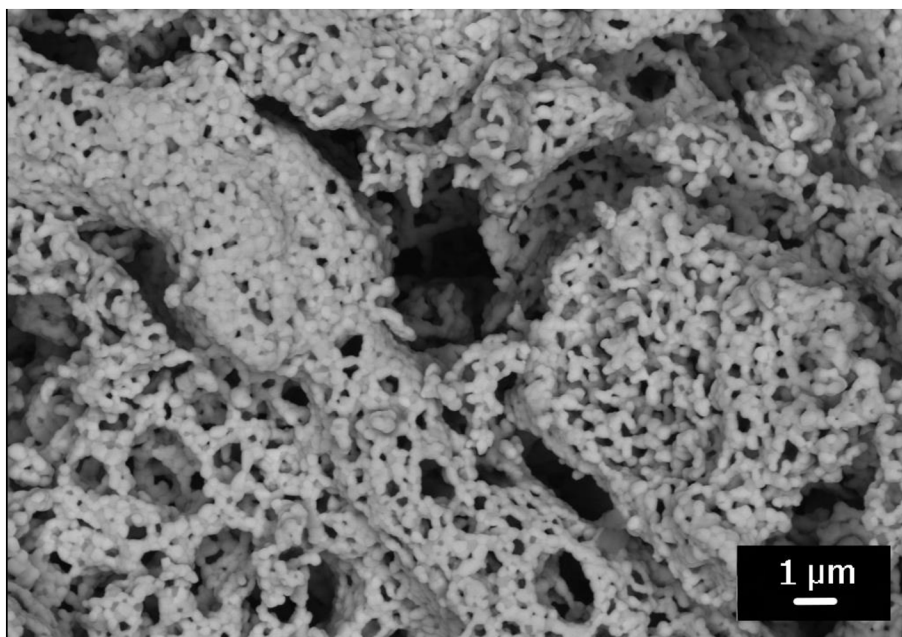


Obr. 23: Záznam z měření katalytické aktivity vzorku GNP3 během suché reformace metanu.

#### GNP4 – $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$

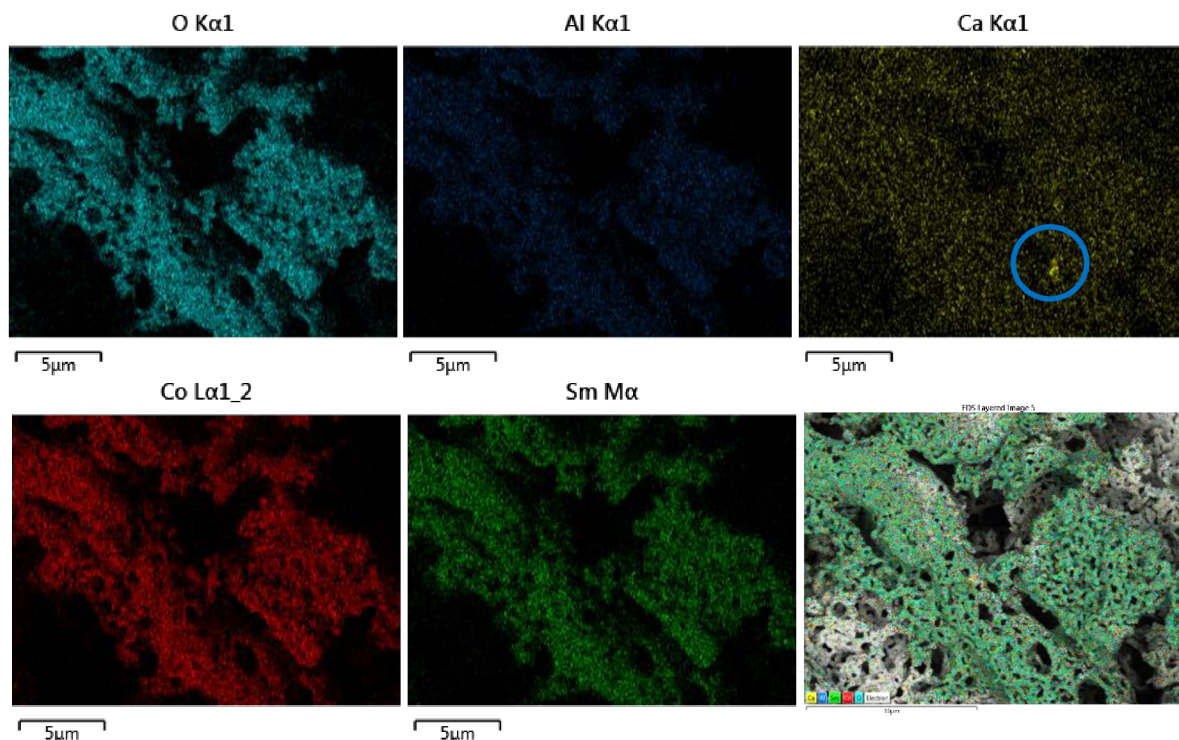
Poslední ze vzorků připravených GNP syntézou je materiál  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ . Měření na rentgenové difrakci zjistilo přítomnost celkem 5 fází. Největší podíl náleží perovskitovým fázím, kdy 71,7 % měl perovskit ortorombický s prostorovou grupou Pnma a 4,7 % perovskit kubický s fází Im-3. Dále se ve vzorku nachází 18,8% podíl fáze s hexagonální strukturou s prostorovou grupou R-3c, která nejlépe odpovídá magnezitu. 3,1 % objemu náleží kubické fázi s prostorovou grupou Fd-3m, která odpovídá materiálu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Zbýlých 1,8 % objemu náleží fázi, která nejlépe odpovídá tetragonálnímu anatasu s prostorovou grupou I41/amd.

Reprezentativní struktura materiálu zaznamenaná pomocí SEM lze vidět na obr. 24. Materiál vytváří velmi nepravidelnou 3D strukturu ze spečených zrn o průměrné velikosti ( $248 \pm 82$ ) nm. Ve struktuře se místy nachází velké póry s velikostí pohybující se řádově v mikrometrech a dále se ve struktuře vyskytuje velké množství relativně rovnoměrně rozprostřených malých pórů o velikostech pohybujících se ve stovkách nm.



Obr. 24: Struktura vzorku GNP4. Snímek byl pořízen v módu BSE.

Mapování chemického složení pomocí EDS (viz. obr. 25) ukázalo převážně rovnoměrné rozprostření prvků s občasnými shluky vápníku. Poměr molárního množství prvků Sm:Co:Ca:Al je u tohoto vzorku 0,8:0,78:0,1:0,15, přičemž předpokládané množství prvků bylo 0,8 Sm, 0,8 Co, 0,2 Ca a 0,2 Al. Materiál má tedy mírně snížené množství prvků Co a Al a výrazně nižší podíl prvku Ca.



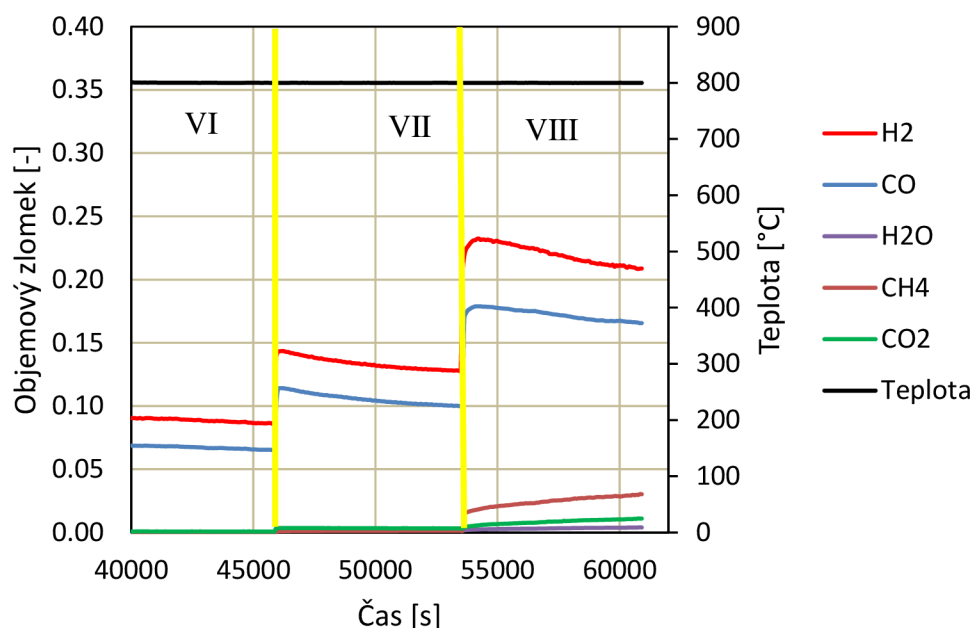
Obr. 25: Záznam z mapování chemického složení pomocí EDS analýzy na vzorku GNP4. V záznamu lze pozorovat mírné shlukování vápníku (zvýrazněno modře).

Předpokládaná změna hmotnosti během redukce a oxidace by měla být podle rovnice (16) 8,45 mg. První teplotně programovaná redukce zaznamenala snížení hmotnosti vzorku o 8,69 mg. Při následné teplotně programované oxidaci hmotnost vzorku narostla o 7,81 mg. Po opakované redukci byl naměřen hmotnostní úbytek 8,17 mg. Teploty a energie redukčních a oxidačních píků jsou zaznamenány v tabulce 19.

Tabulka 19: Hodnoty teplotních píků a množství uvolněného tepla během TPR/TPO na vzorku GNP4.

Vzorek GNP4	pík 1		pík 2		pík 3	
	T [ °C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]	T [ °C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]	T [ °C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]
1. Redukce	242,6	455,0	516,2	54,3	743,0	105,4
Oxidace	398,9	808,4	-	-	-	-
2. Redukce	413,1	74,5	476,1	37,1	713,5	103,5

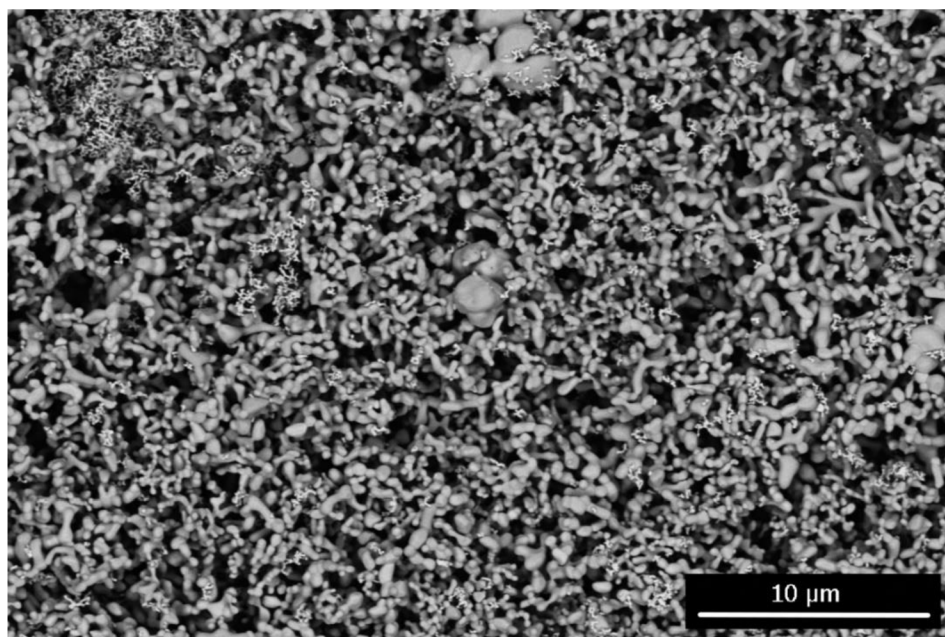
Během reformace metanu byla při poměru CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 3:3:54 (etapa VI) a při teplotě 800 °C konverze metanu 99,3 %. Podíl vodíku v produktech byl 40,4 % a podíl CO byl 30,9 %. Při poměru CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 6:6:48 (etapa VII) klesla konverze metanu na 98,5 %. Podíl vodíku v produktech byl 33,3 % a podíl CO byl 26,1 %. Při poměru CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 12:12:36 (etapa VIII) poklesla konverze metanu na 85,2 %. Podíl vodíku v produktech byl 26,1 % a podíl CO byl 20,6 %.



Obr. 26: Záznam z měření katalytické aktivity vzorku GNP4 během suché reformace metanu.

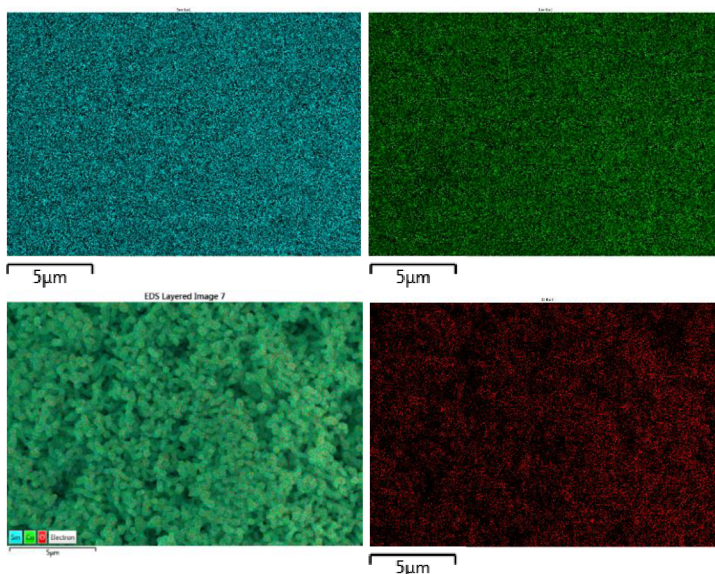
### SG1 – SmCoO<sub>3</sub>

Prvním vzorkem připravený PO-SG syntézou je materiál SmCoO<sub>3</sub>. Měření na rentgenové difrakci ukázalo, že daný vzorek je jednofázový se 100% podílem ortorombického perovskitu s prostorovou grupou Pnma. Přehledový snímek struktury (viz obr. 27) ukazuje poměrně pravidelné rozložení částic s průměrnou velikostí  $(678 \pm 361)$  nm. Místa se ve struktuře také vyskytují výrazně mohutnější částice s velikostí až 3  $\mu$ m.



Obr. 27: : Struktura vzorku SG1. Snímek je pořízený v módu BSE.

Podobně jako u vzorku GNP1 připraveného pomocí glycinové spalovací syntézy, i u tohoto vzorku se dle výsledků chemické analýzy pomocí EDS povedlo připravit materiál s očekávaným chemickým složením. Poměr molárního množství prvků Sm a Co je u tohoto vzorku téměř 1:1, což odpovídá předpokládanému složení. Výsledky z EDS (viz obr. 28) dále ukázaly homogenní rozprostření prvků ve vzorku.



Obr. 28: Záznam z mapování chemického složení pomocí EDS analýzy na vzorku SG1.

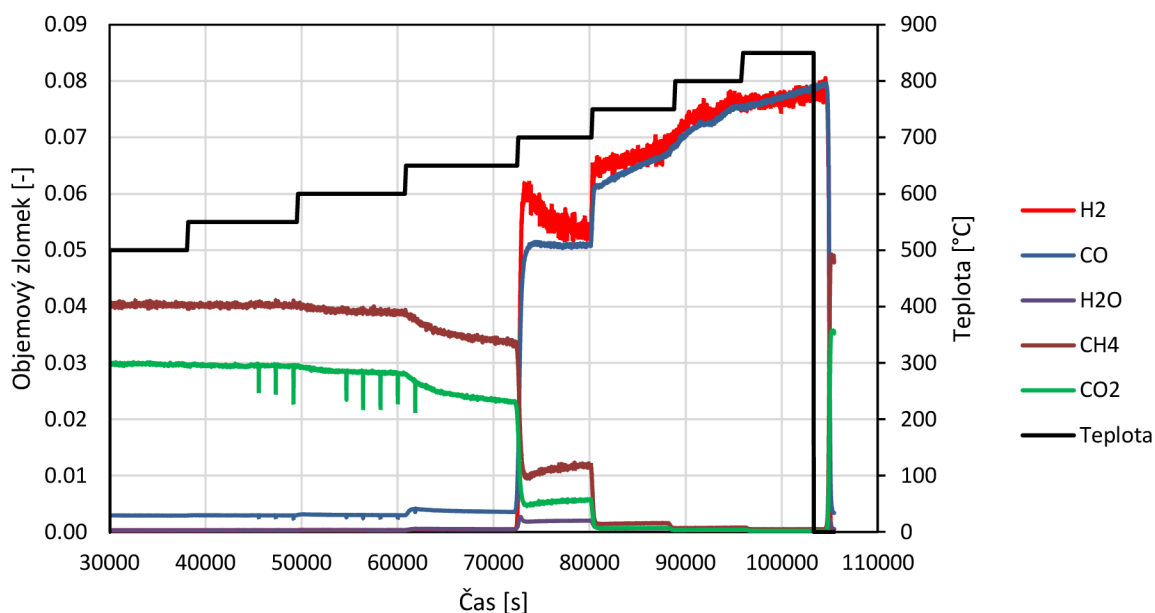
Teoretická změna hmotnosti u tohoto vzorku má být 9,32 mg. Během první redukce byl hmotnostní úbytek 9,19 mg. Při oxidaci se zvýšila hmotnost vzorku o 8,27 mg a po opakované redukci byl naměřen hmotnostní úbytek 9,08 mg. Teploty a energie redukčních a oxidačních píků jsou zaznamenány v tabulce 20.

Tabulka 20: Hodnoty teplotních píků a množství uvolněného tepla během TPR/TPO analýzy na vzorku SG1.

Vzorek SG1	pík 1		pík 2	
	T [ °C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]	T [ °C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]
1. Redukce	483,4	119,2	606,4	98,5
Oxidace	355,3	656,5	753,4	49,8
2. Redukce	446,5	209,2	535,1	204,2

Suchá reformace metanu (viz. obr. 29) na vzorcích připravených PO-SG syntézou byla měřena od teplotách 500 °C až 850 °C (s nárůstem vždy o 50 °C) za konstantního poměru objemového toku CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 3:3:54 . Při teplotě 750 °C byla pozorovaná již velmi dosti vysoká konverze metanu, a sice 98,5 %, zatímco podíl vodíku v produktech byl 50 % a podíl CO byl 48,5 %. Největší konverze metanu pak byla dle očekávání při teplotě 850 °C. Podíl vodíku v produktech byl 49,4 % a podíl CO byl 49,8 %.

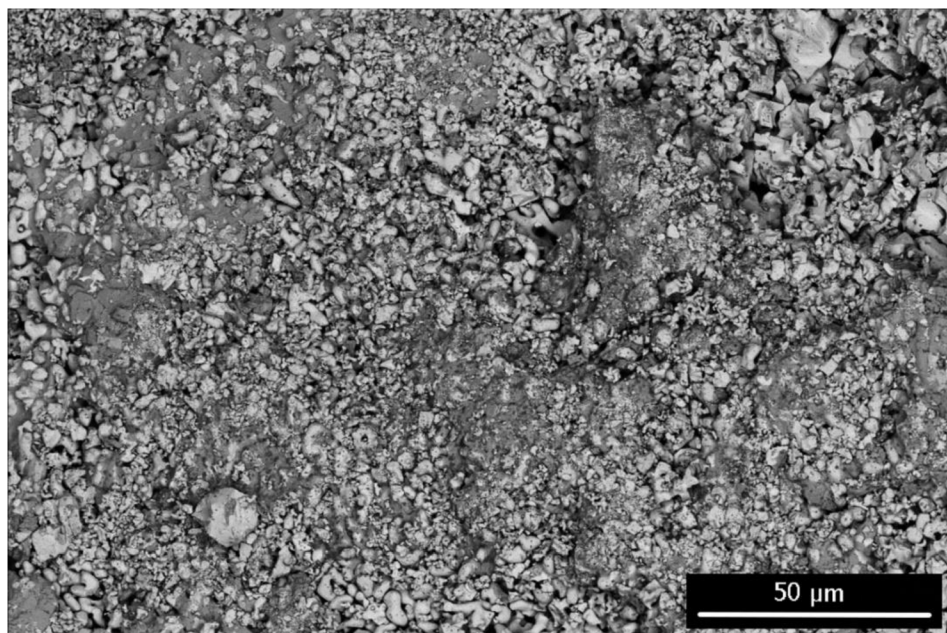




Obr. 29: Záznam z měření katalytické aktivity vzorku SG1 během suché reformace metanu.

### SG2 – $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$

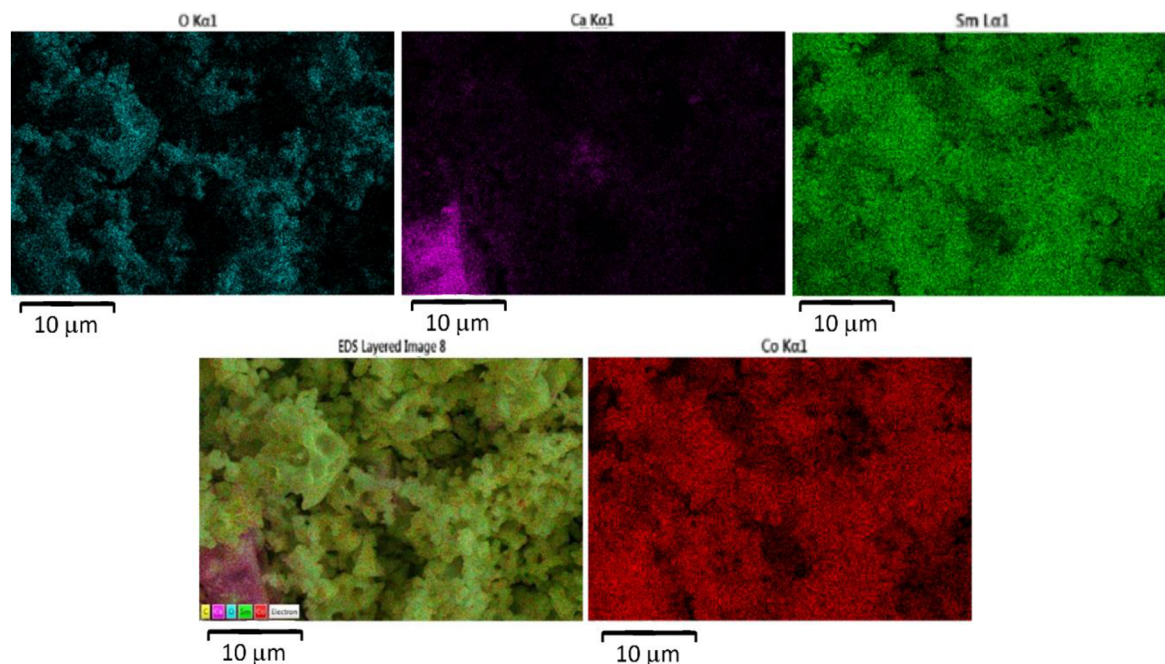
Tento vzorek má z hlediska krystalických fází 100% podíl ortorombického perovskitu s prostorovou grupou Pnma. Snímek ze SEM (viz. obr. 30) zobrazuje částice různých velikostí a tvarů, přičemž póry jsou v porovnání s okolními částicemi velmi malé, řádově ve stovkách nanometrů až jednotkách mikrometrů.



Obr. 30: Struktura vzorku SG2. Snímek byl pořízen v módu BSE.

Chemická analýza pomocí EDS ukázala velmi nerovnoměrné rozprostření prvků, protože se tu objevily místa s výrazně vyšším obsahem Ca (viz. obr. 31). Poměr molárního

množství prvků Sm:Co:Ca je u tohoto vzorku 0,75:0,8:0,11. Oproti předpokládanému složení má vzorek mírně snížené množství Sm a výrazně nižší množství Ca.



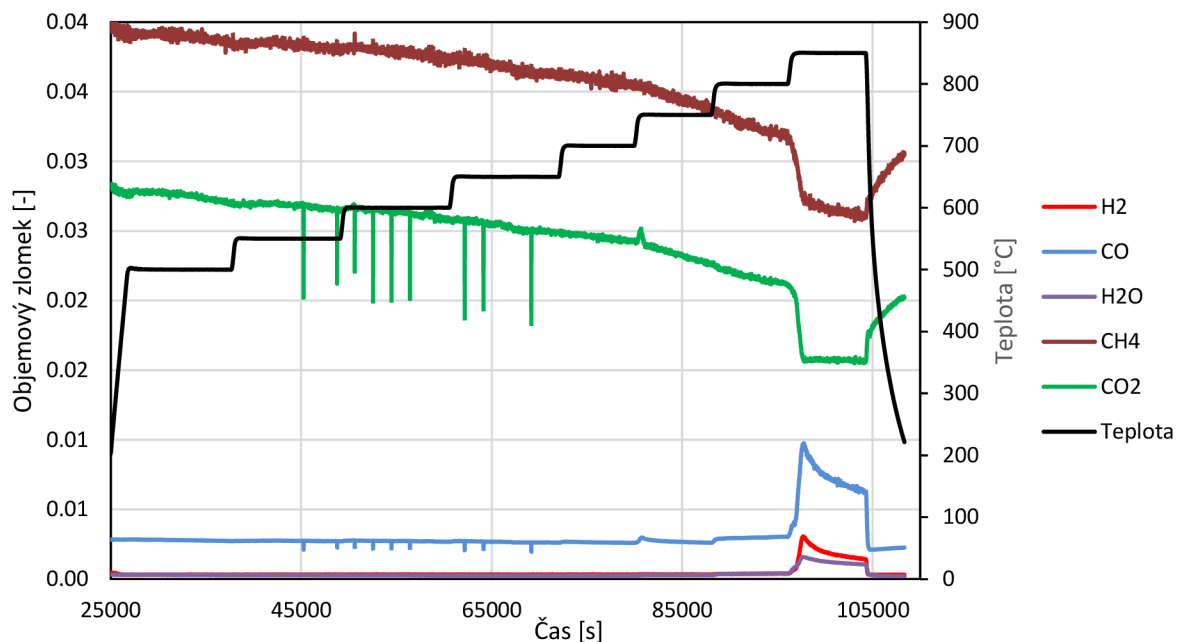
Obr. 31: Záznam z mapování chemického složení pomocí EDS analýzy na vzorku SG2. V záznamu lze zcela jasně vidět velmi nerovnoměrné rozložení vápníku, jehož převážná část se nachází v místě, které má odlišnou strukturu, než zbytek vzorku.

Stejně jako u vzorku GNP2 (předpokládané složení je identické, tj.  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$ ), u tohoto vzorku by teoretická změna hmotnosti během redukce a oxidace měla být 10,27 mg. Během první redukce byl hmotnostní úbytek 10,28 mg. Při oxidaci se zvýšila hmotnost vzorku o 9,9 mg a po opakované redukci byl naměřen hmotnostní úbytek 9,86 mg. Teploty a energie redukčních a oxidačních píků jsou zaznamenány v tabulce 21.

Tabulka 21: Hodnoty teplotních píků a množství uvolněného tepla během TPR/TPO na vzorku SG2.

Vzorek SG2	pík 1		pík 2	
	T [ °C ]	E [ Jg <sup>-1</sup> ]	T [ °C ]	E [ Jg <sup>-1</sup> ]
1. Redukce	433,3	316,3	714,3	96,5
Oxidace	420,1	549,9	640,0	7,8
2. Redukce	467,3	61,8	592,9	78,8

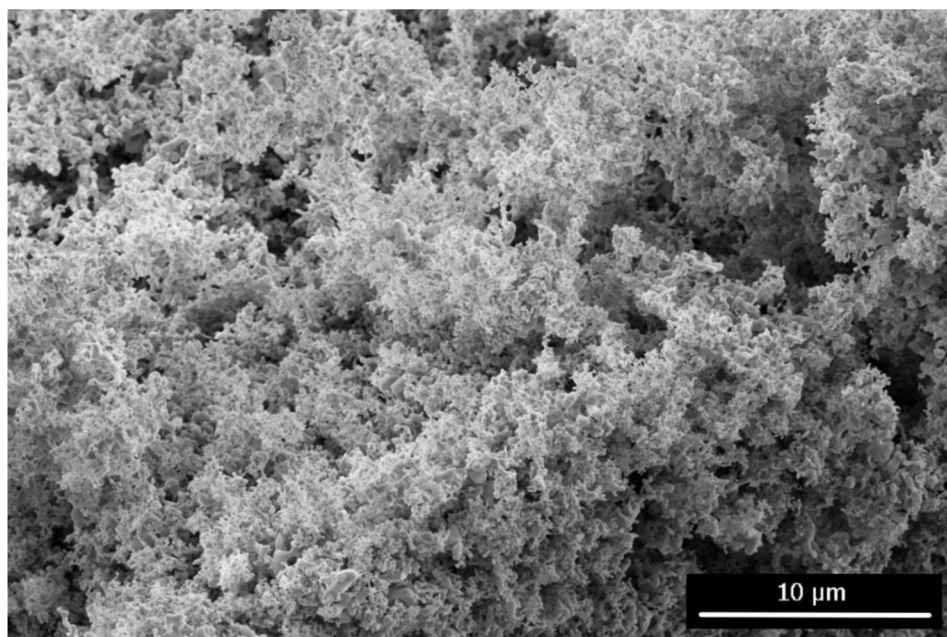
Materiál vykazoval pouze relativně nízkou katalytickou aktivitu při suché reformaci metanu (viz. obr. 32). Nejvyšší konverze metanu u tohoto vzorku byla naměřena při teplotě 850 °C, a sice 51,5 %. Podíl vodíku v produktech byl pouze 2,9 % a podíl CO byl 12,6 %.



Obr. 32: Záznam z měření katalytické aktivity vzorku SG2 během suché reformace metanu.

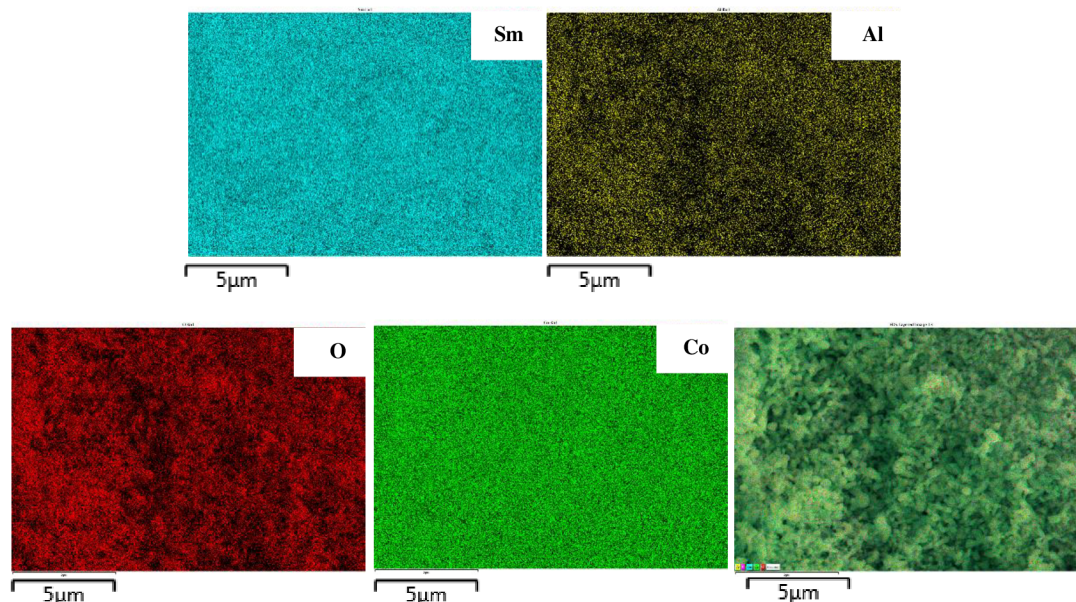
### SG3 – $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$

Měření na rentgenové difrakci ukázalo, že tento vzorek je jednofázový se 100 % podílem ortorombického perovskitu s prostorovou grupou Pnma. Struktura materiálu je tvořena spečenými částicemi nepravidelných tvarů o dvou různých velikostech. Častěji vyskytující se částice mají velikosti od desítek nanometrů až po nízké stovky nanometrů. Menší zastoupení ve struktuře mají pak částice o průměrné velikosti  $(741 \pm 183)$  nm. Oba druhy částic spolu vytvářejí nepravidelnou 3D síť. Přehledová fotka struktury je na obr. 33.



Obr. 33: Struktura vzorku SG3. Snímek byl pořízen v módu SE.

Chemická analýza pomocí EDS ukázala rovnoměrné rozprostření prvků a její záznam lze vidět na obr. 34. Poměr molárního množství prvků Sm:Co:Al je u tohoto vzorku 0,8:0,66:0,2. Oproti předpokládanému složení má tedy vzorek snížené množství prvků Sm a Co.



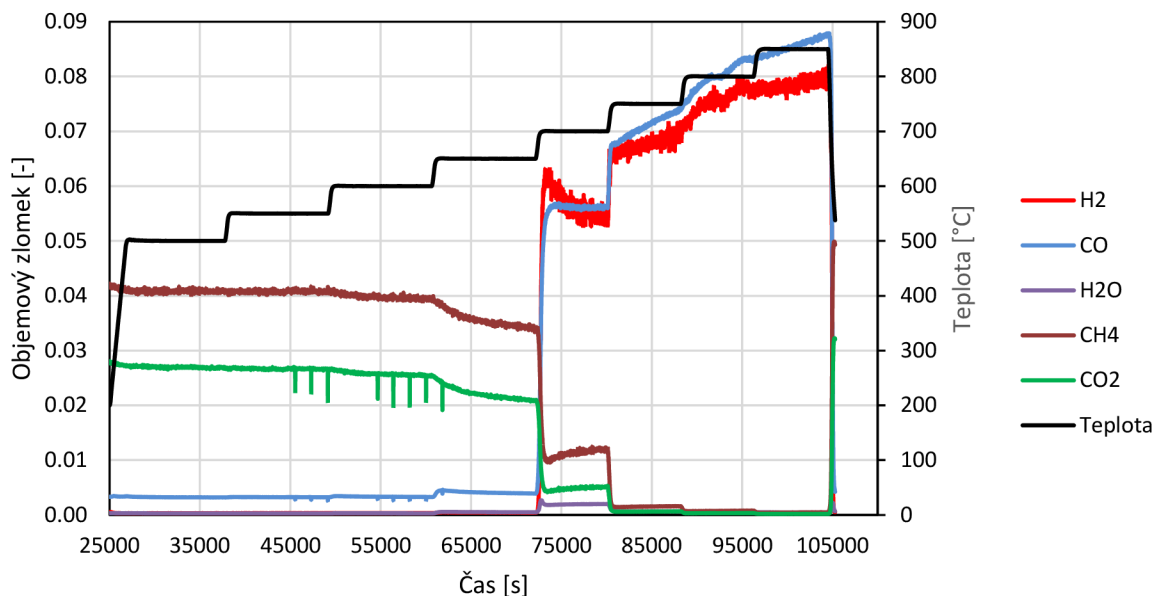
Obr. 34: Záznam z mapování chemického složení pomocí EDS na vzorku SG3.

Během první redukce byl hmotnostní úbytek 7,57 mg. Při oxidaci se zvýšila hmotnost vzorku o 5,99 mg a po opakované redukci byl naměřen hmotnostní úbytek 7,37 mg. Teploty a energie redukčních a oxidačních píků jsou zaznamenány v tabulce 22.

Tabulka 22: Hodnoty teplotních píků a množství uvolněného tepla během TPR/TPO na vzorku SG3.

Vzorek SG3	pík 1		pík 2	
	T [ °C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]	T [ °C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]
1. Redukce	429,0	675,4	699,3	235,6
Oxidace	377,1	561,7	737,0	32,37
2. Redukce	391,6	156,9	617,9	414,8

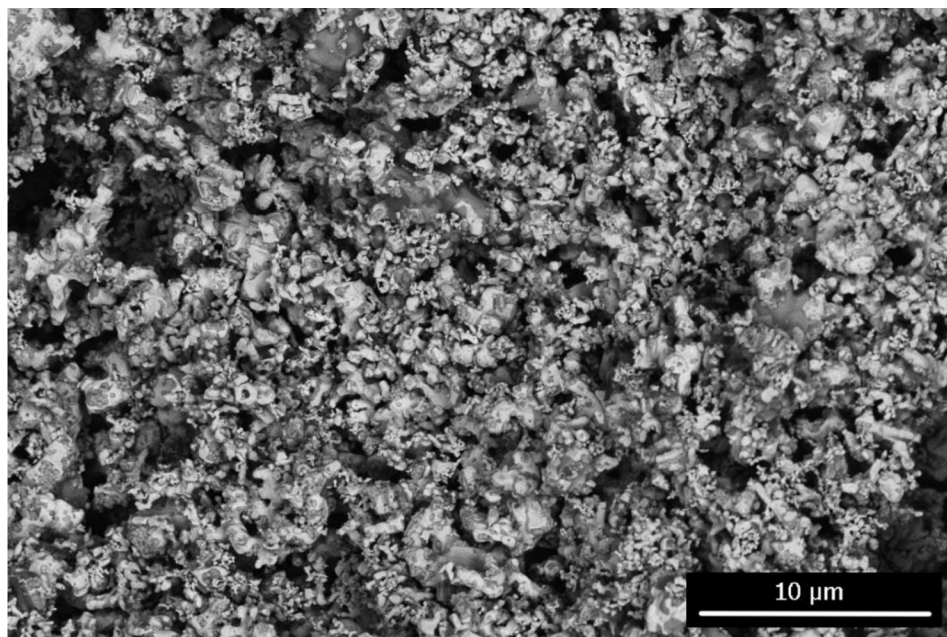
Reformace metanu na vzorcích PO-SG syntézou byla měřena od teplotách 500 °C až 850 °C (s nárůstem vždy o 50 °C). Podobně jako vzorek SG1, již při teplotě 750 °C byla naměřená dosti vysoká konverze metanu, konkrétně 97 %. Podíl vodíku v produktech byl při této teplotě 47,5 % a podíl CO byl 50,5 %. Největší konverze metanu pak byla dle očekávání při teplotě 850 °C, a sice 99,1 %. Podíl vodíku v produktech byl 47,5 % a podíl CO byl 51,9 %.



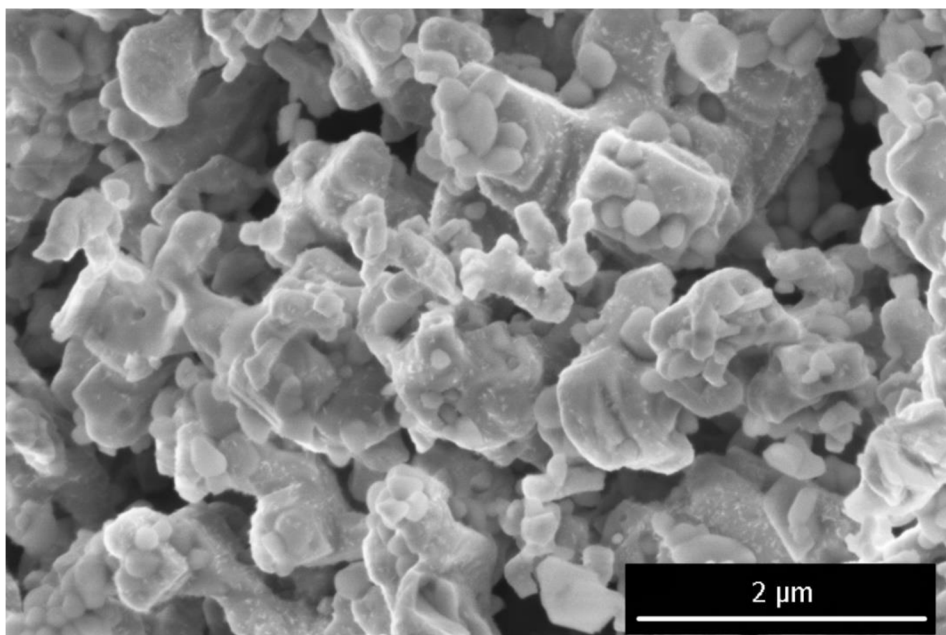
Obr. 35: Záznam z měření katalytické aktivity vzorku SG3 během suché reformace metanu.

#### SG4 – $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$

Z hlediska krystalických fází má tento vzorek 100% podíl ortorombického perovskitu s prostorovou grupou  $\text{Pnma}$ . Struktura materiálu (viz. obr. 36) je tvořená spečenými shluky částic, které vytvářejí nepravidelnou 3D síť. Shluky jsou tvořeny z několika druhů částic; základ tvoří velké monolitické částice, jejichž povrch je posetý velkým množstvím velmi malých částic. K monolitickým částicím jsou pak přislínovány oválné částice, ty je možno dobře pozorovat na detailním obrázku 37.

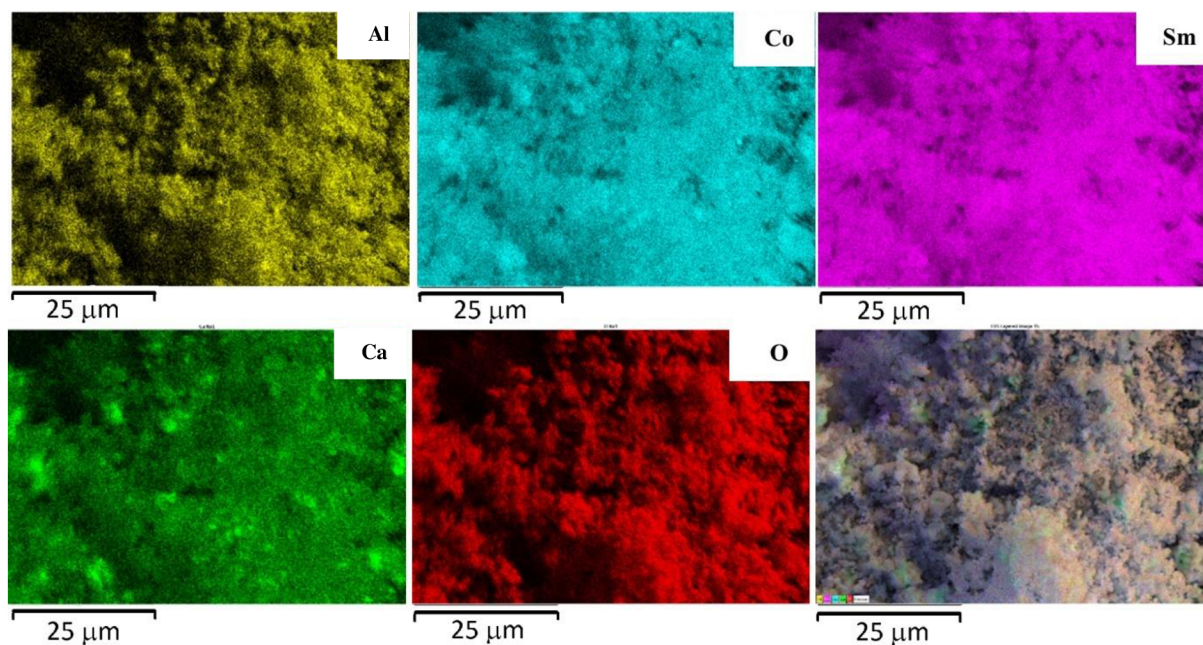


Obr. 36: Přehledový snímek struktury vzorku SG4. Snímek byl pořízen v módu BSE.



Obr. 37: Detailní snímek struktury vzorku SG4. Snímek byl pořízen v módu SE.

Mapa chemického složení pomocí EDS (viz. obr. 38) ukázala nerovnoměrné rozptřeni prvků. Obzvlášt' u prvků Ca lze pozorovat výrazné shlukování v určitých místech struktury. Poměr molárního množství prvků Sm:Co:Ca:Al je u tohoto vzorku 0,6:0,0,6:0,12:0,2. Ve vzorku je tedy oproti předpokládanému poměru 0,8:0,8:0,2:0,2 snížené množství prvků Sm, Co a Ca.



Obr. 38: Záznam z mapování chemického složení pomocí EDS na vzorku SG4. Lze vidět, že vápník není ve vzorku rovnoměrně rozptřen a tvoří shluky.

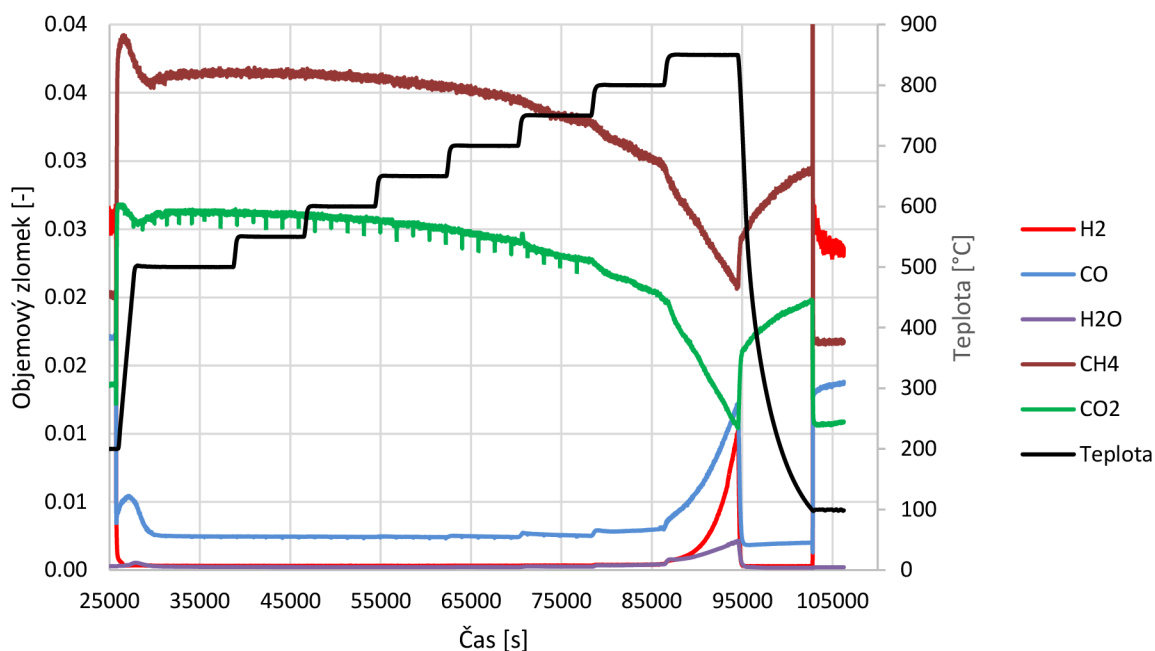
Předpokládaná změna hmotnosti vzorku během redukce a oxidace by měla být 8,45 mg. Během první redukce byl hmotnostní úbytek 8,01 mg. Při oxidaci se zvýšila hmotnost vzorku

o 7,64 mg a po opakované redukci byl naměřen hmotnostní úbytek 7,73 mg. Teploty a energie redukčních a oxidačních píků jsou zaznamenány v tabulce 23.

Tabulka 23: Hodnoty teplotních píků a množství uvolněného tepla během TPR/TPO analýz na vzorku SG4.

Vzorek SG4	pík 1		pík 2		pík 3		pík 4	
	T [°C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]	T [°C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]	T [°C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]	T [°C]	E [Jg <sup>-1</sup> ]
1. Redukce	488,3	63,0	639,2	45,1	721,4	7,6	804,2	9,7
Oxidace	452,2	512,4	773,1	42,8	-	-	-	-
2. Redukce	477,2	87,8	611,3	92,3	-	-	-	-

Stejně jako vzorek SG2 (také obsahující vápník) měl i tento vzorek značně sníženou katalytickou aktivitu. Největší konverze metanu byla při teplotě 850 °C, a sice 60,5 %. Podíl vodíku v produktech byl při této teplotě 21,2 % a podíl CO byl 37,7 %.



Obr. 39: Záznam z měření katalytické aktivity vzorku SG4 během suché reformace metanu.

## 7 Diskuse

### Fázové a strukturní složení vzorků

Tabulka 24 nabízí přehled předpokládaného i změřeného chemického složení kovových prvků v kombinaci se zjištěnými krystalickými fázemi každého vzorku.

Tabulka 24: Přehledová tabulka poměru molárního množství kovových prvků změřeného pomocí EDS analýzy a jejich předpokládaného množství.

Prvek	Teoretické množství	SmCoO <sub>3</sub>				krystalické fáze	
		GNP1	% rozdíl	SG1	% rozdíl	GNP1	SG1
Sm	1,000	0,980	1,9	1,000	0,0	98.7 perovskit ortorombický; 1.3 % perovskit kubický	100 % perovskit ortorombický
Co	1,000	1,000	0,0	0,986	1,4		
Ca	-	-	-	-	-		
Al	-	-	-	-	-		
		SmCo <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>				krystalické fáze	
		GNP3	% rozdíl	SG3	% rozdíl	GNP3	SG3
Sm	1,000	0,885	11,5	0,804	19,6	98.4 perovskit ortorombický; 1.6 % perovskit kubický	100 % ortorombický perovskit
Co	0,800	0,800	0,0	0,665	16,9		
Ca	-	-	-	-	-		
Al	0,200	0,120	39,9	0,200	0,0		
		Sm <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> Co <sub>2,9</sub>				krystalické fáze	
		GNP2	% rozdíl	SG2	% rozdíl	GNP2	SG2
Sm	0,800	0,704	12,0	0,800	0	98.4 perovskit ortorombický; 1.6 % perovskit kubický	100 % ortorombický perovskit
Co	1,000	1,000	0,0	0,843	15,7		
Ca	0,200	0,130	35,2	0,114	43,0		
Al	-	-	-	-	-		
		Sm <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>2,9</sub>				krystalické fáze	
		GNP4	% rozdíl	SG4	% rozdíl	GNP4	SG4
Sm	0,800	0,800	0,0	0,602	24,8	71,7 % perovskit ortorombický; 4,7 % perovskit kubický; 27,3 % ostatní fáze	100 % ortorombický perovskit
Co	0,800	0,783	2,1	0,588	26,5		
Ca	0,200	0,101	49,6	0,117	41,5		
Al	0,200	0,150	25,2	0,200	0,0		

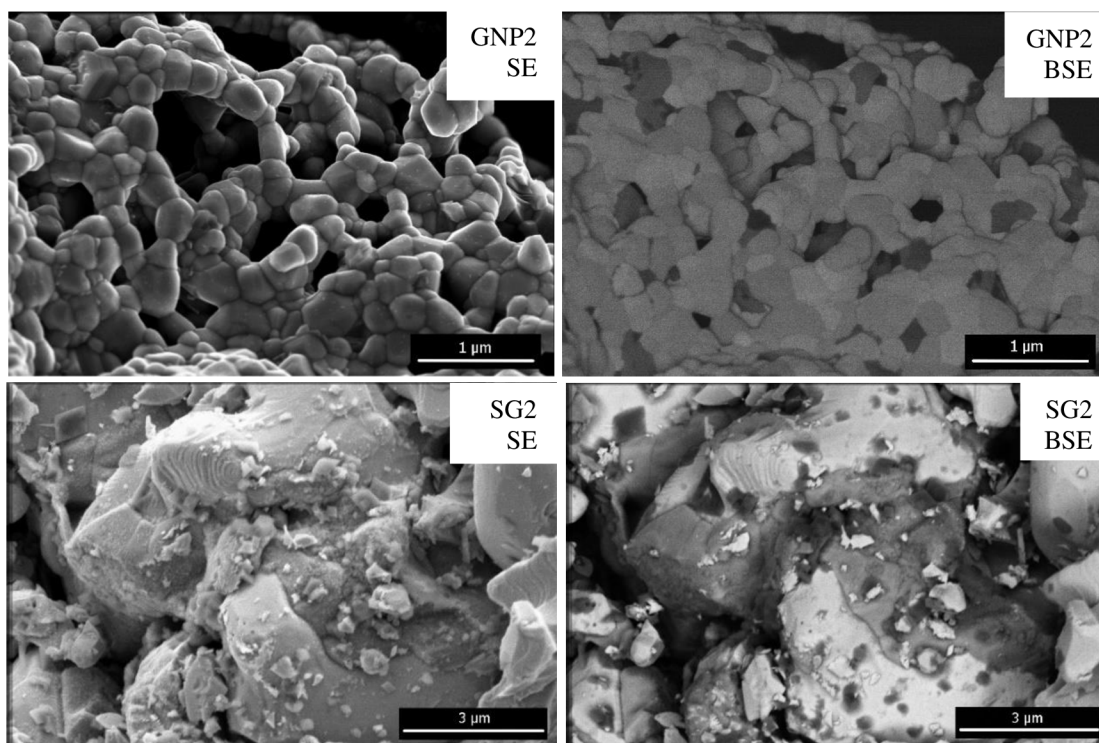
Je potřeba zmínit, že na každém vzorku bylo provedeno pouze jedno mapování chemického složení a výsledky se tedy nedají označit jako statisticky přesné. Umožňuje to ovšem v kombinaci s bodovými analýzami sledovat trendy ve výskytech konkrétních prvků v materiálu. Pro jednoduché určení, kterých prvků je v materiálu méně než předpokládané množství, byla molární množství prvků u každého vzorku vynásobena takovým koeficientem, aby prvek s největším podílem oproti jeho patřičnému předpokládanému složení měl molární množství odpovídající teoretickému složení. Nepředpokládá se, že by ve vzorku bylo větší množství daného prvku, než je jeho předpokládané množství.

Z tabulky 24 je zřejmé, že obzvláště velké odchylky od předpokládaného složení vykazují prvek Ca, a to jak u vzorků vyrobených pomocí glycinové spalovací syntézy, tak i u



vzorků vyrobených propylen-oxidem řízenou sol-gel syntézou. Tento jev by mohl být vysvětlen neochotou prvku Ca podílet se na gelačním procesu, kdy místo zabudování Ca do 3D sítě dochází nejspíše k tvorbě  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Vápník tedy není nijak pevně zabudován do struktury a během spalovací reakce (v případě glycinové spalovací syntézy) je uvolněn do okolního prostředí. Během superkritického sušení (v případě propylenoxidem řízené sol-gel syntézy) mohou být částice tohoto prvku vymyty spolu s  $\text{CO}_2$ . 11% úbytek Ca oproti předpokládanému složení pozoroval ve své práci Dobeš na podobného materiálu  $\text{Sm}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$ , přičemž pro syntézu použil glycinovou spalovací syntézu. [70]

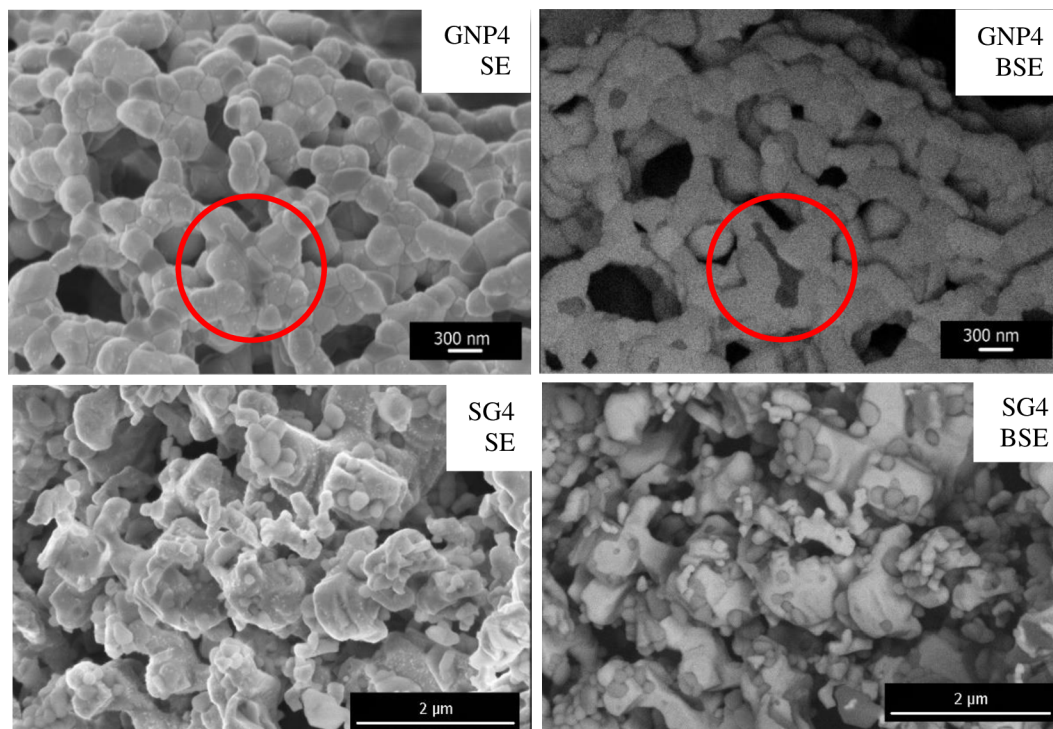
Vápník, který byl zabudován do struktury, tvoří ve vzorcích chemické nehomogenity. Ty se projevují ve formě částic s odlišným podílem vápníku. U materiálu  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$  byly pozorovány celkem 3 druhy částic s odlišným chemickým složením. U vzorku vyrobeného pomocí glycinové spalovací syntézy jsou tyto tři druhy částic náhodně rozmístěny ve struktuře. Vzorek SG2 ( $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$ ), syntetizovaný propylenoxidem řízenou sol gel syntézou, má velmi odlišnou morfologii struktury, která je ovšem také tvořena třemi druhy částic o odlišném chemickém složení. Dle bodové analýzy EDS, provedené na vzorku SG2, jsou světle šedé částice silně ochuzeny o vápník, kde podíl prvků Sm:Co:Ca byl 0,80:1,00:0,11. Středně šedé částice, kde podíl prvků Sm:Co:Ca byl 0,34:1,00:0,84, byly velmi obohacené o vápník a naopak měly výrazně nižší podíl Sm. Pouze tmavě šedé částice vykazovaly přibližně žádané množství vápníku, kde podíl prvků Sm:Co:Ca byl 0,81:1,00:0,23. Vzhledem k příliš malé velikosti částic ve vzorku GNP2 ve vztahu k interakčnímu objemu elektronového svazku nebylo možné ověřit, zdali chemické složení částic změřené na vzorku SG2 odpovídá částicím ve vzorku GNP2. Detaily struktury obou vzorků jsou na obr. 40.



Obr. 40: Porovnání struktury materiálu  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$  připraveného pomocí GNP syntézy a PO-SG syntézy.

Vzorky GNP4 a SG4, dopované hliníkem a vápníkem, přinesly také nečekané výsledky z hlediska morfologie struktury a fází ve struktuře. Vzorek GNP4 má morfologii struktury podobnou ostatním vzorkům vyrobených glycinovou spalovací syntézou, nicméně výsledek XRD měření ukazuje přítomnost velkého množství odlišných fází. Výrazný podíl (18,8 %) má v tomto vzorku hexagonální fáze s prostorovou grupou R-3c. Na detailu struktury (viz. obr. 41), se nachází pouze jedna fáze, která nebyla přítomna u předchozích vzorků (na obr. 41 zakroužkovaná červeně), a mohlo by se tedy jednat právě o hexagonální fázi zaznamenanou na XRD. Objemový podíl zbylých neperovskitových fází je malý (pod 5 %) a v detailu struktury se nedají rozeznat další výrazně odlišné fáze od předchozích vzorků, které by se daly přiřadit k těmto zbylým fázím. Jejich podíl je navíc tak malý, že je snížena pravděpodobnost, že by se vyskytovaly zrovna v tomto snímku.

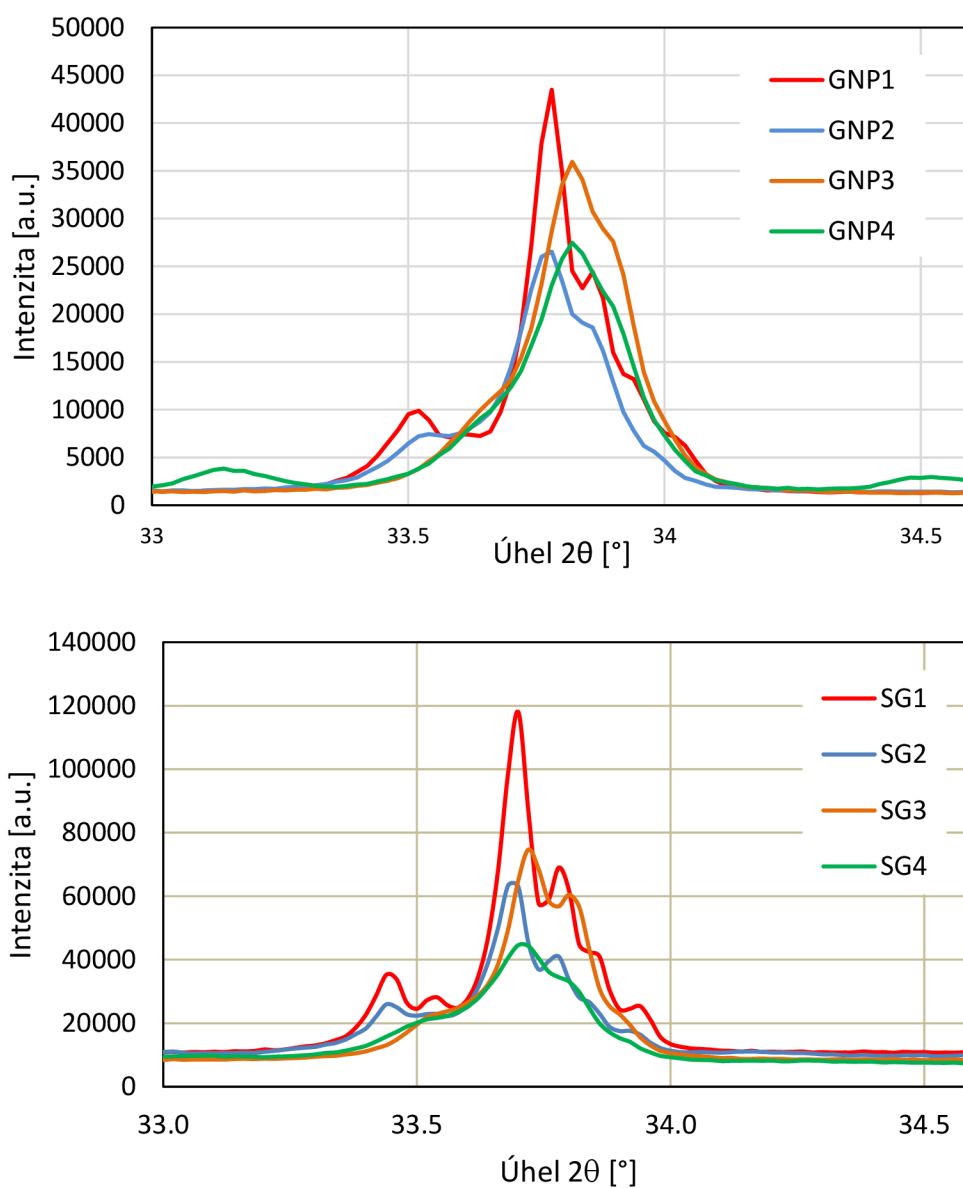
Vzorek SG4 má na přehledovém snímku struktury (obr. 36) podobnou 3D strukturu jako ostatní vzorky vyrobené propylenoxidem řízenou sol-gel syntézou (mimo SG2). Na detailním snímku struktury je ovšem pozorovatelná značná odlišnost morfologie částic oproti ostatním vzorkům. EDS analýza ukázala, že světle šedé částice mají snížený podíl vápníku i hliníku, zatímco molární poměr Sm:Co mají téměř 1, a jedná se tedy nejspíš o krystalickou fázi s perovskitovou strukturou, která byla identifikována v XRD záznamu. Středně šedé oválné částice mají naopak zvýšený podíl vápníku i hliníku, podobně jak tomu bylo u částic stejného odstínu u vzorku SG2, které ovšem neobsahovaly hliník. Jelikož XRD záznam těchto vzorků ukazuje přítomnost pouze jedné krystalické fáze, tyto částice mají nejspíš amorfni strukturu.



Obr. 41: Porovnání struktury materiálu  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$  připraveného GNP syntézou (vzorek GNP4) a PO-SG syntézou (vzorek SG4). Červeně zakroužkovaná fáze je potenciálně hexagonální fáze s prostorovou grupou R-3c.

Zajímavé je porovnání výsledků z EDS a SEM s výsledky z rentgenové difrakce. U vzorků připravených GNP syntézou lze na porovnávacím snímku výsledků XRD vidět, že přidáním dopujících prvků Al a Ca klesá intenzita hlavního píku. Toto je v souladu s klesající velikostí částic, která byla pozorována při dopování těmito prvky. Píky vzorků GNP2 a GNP4 jsou rozšířenější než GNP1 a GNP3, což vzhledem k pozorování většího množství fází ve strukturách těchto vzorků značí, že alespoň některé z nich mají amorfní uspořádání.

Rentgenová difrakce vzorků připravených PO-SG syntézou ukázala pokles výšky píků v pořadí  $SG1 > SG3 > SG2 > SG4$ . Všechny tyto vzorky by měly dle fázové analýzy mít 100% podíl perovskitové fáze, nicméně tyto výsledky neodpovídají vzorků SG2 a SG4, kde jsou zřetelně pozorovatelné 3 různé fáze. U vzorků SG2 a SG4 lze v XRD záznamu vidět rozšíření píků v porovnání s ostatními vzorky, což opět může značit přítomnost amorfních fází.



Obr. 42: Porovnání hlavního píku ze záznamů XRD analýzy pro vzorky připravené GNP syntézou (vrchní graf) a PO-SG syntézou (dolní graf).

Na základě výše komentovaných poznatků lze vyjádřit předpoklad, že vápník vytváří amorfní fáze jak u vzorků vyrobených GNP syntézou, tak i u vzorků vyrobených PO-SG syntézou. Velký rozdíl mezi způsobem syntézy je ovšem ve vlivu vápníku a hliníku na výslednou morfologii struktury.

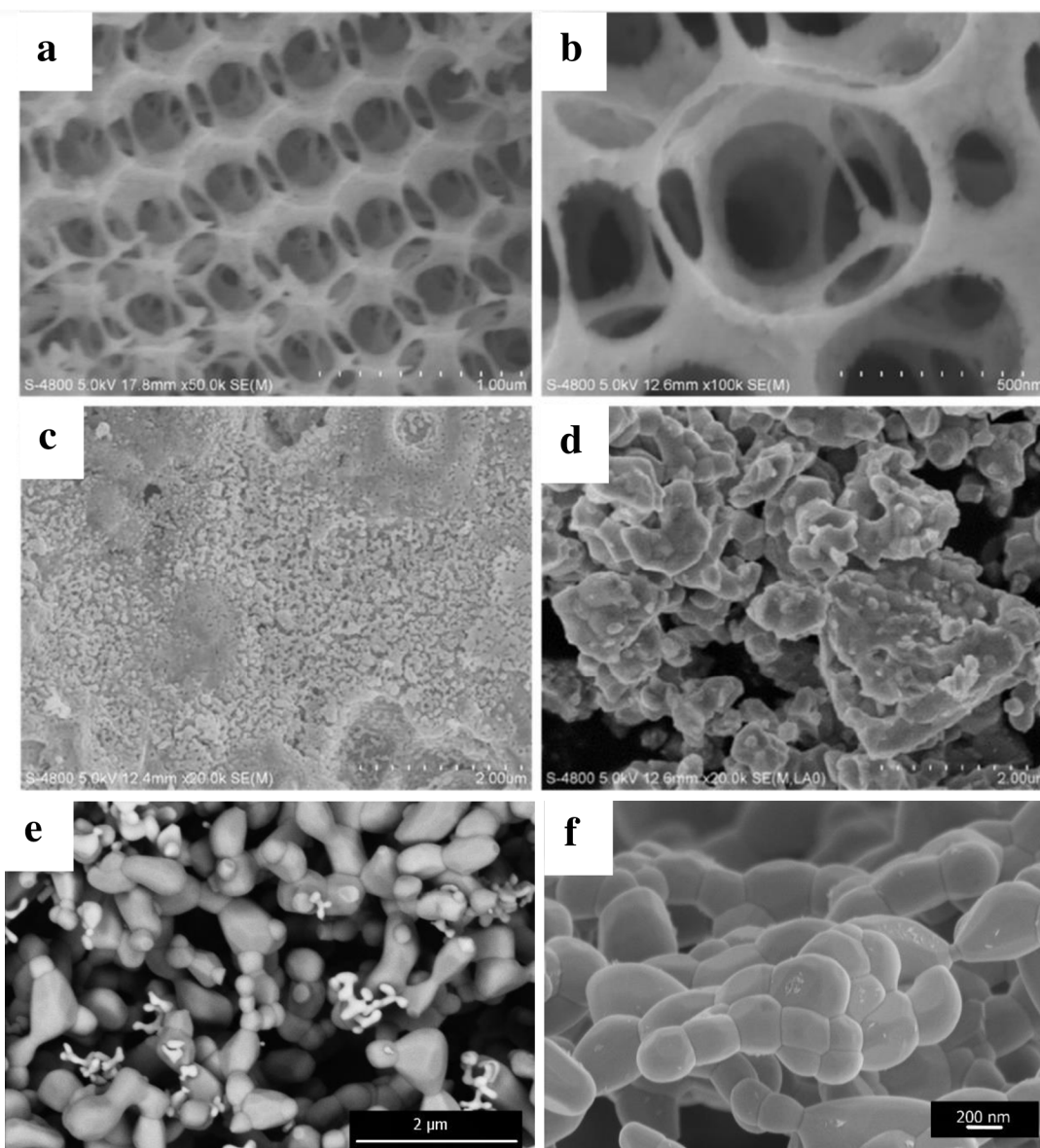
U vzorků vyrobených GNP syntézou je jasně pozorovatelný pokles velikosti částic v pořadí  $\text{SmCoO}_3 > \text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9} > \text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3 \approx \text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ . Vápník i hliník měly tedy vliv na jemnost částic, přičemž hliník měl na výslednou velikost částic vyšší efekt než vápník. Až na vzorek GNP4 (materiál  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ ) měly všechny tyto vzorky z hlediska krystalických fází téměř 100 % podíl ortorombického perovskitu. U vzorku kombinace vápníku a hliníku pravděpodobně zpomalovala proces slinování a pro dosažení podílu perovskitové fáze blízké 100 % by bylo potřeba delšího času slinování. Naměření velkého množství neperovskitových fází mohlo být ovšem také způsobeno chybou při vykonávání měření – prášek nemusel být dostatečně pomletý, což mohlo zvýhodnit fáze, které byly během měření vhodně orientovány vůči rentgenovým fotonům.

Ve vzorcích vyrobených PO-SG syntézou přítomnost vápníku způsobovala značné zhrubnutí struktury. Hypotéza vysvětlující tento jev je taková, že částice  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , vznikající souběžně s gelací roztoku, nahušťovaly vznikající 3D síť gelu do míst mimo výskyt těchto částic. Vysušený aerogel by pak měl místy velmi husté oblasti ochuzené o vápník, které se při kalcinaci spekly do formy pozorované na obrázcích. Přítomnost hliníku u vzorků vyrobených PO-SG syntézou zjemňovala strukturu, podobně jako u vzorků vyrobených GNP syntézou. Pokles velikosti částic byl pozorovatelný jak u materiálu dopovaného pouze hliníkem, tak i u materiálu dopovaného vápníkem i hliníkem.

Velikosti částic vzorků poměrně dobře korelují se změřeným měrným povrchem vzorků. Ze vzorků připravených GNP syntézou měly největší měrný povrch vzorky GNP3 ( $2,193 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) a GNP4 ( $1,479 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). I když měly oba tyto vzorky přibližně stejnou velikost částic, vzorek GNP4 měl částice ve větších shlucích, což odpovídá jeho nižšímu měrnému povrchu. Ze vzorků připravených PO-SG syntézou měl největší povrch vzorek SG3 ( $3,435 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), což je stejně jako vzorek GNP3 materiál  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ . Vzorky SG1 a SG3 měly přibližně o 55 % větší měrný povrch než vzorky stejných materiálů vyrobených GNP syntézou. Mírný nárůst měrného povrchu, přibližně 20 %, byl také u vzorku SG4 (materiál  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ ) oproti vzorku GNP4. Vzorek SG2 měl naopak o 30 % menší povrch než jeho protějšek GNP2. PO-SG syntéza se z hlediska měrného povrchu jeví jako lepší varianta pro materiály neobsahující vápník.

Specifický měrný povrch na porézním materiálu  $\text{SmCoO}_3$  sledovali také He a spol. a Osazuwa a spol. He a spol. připravili tento materiál pomocí citrátové sol-gel syntézy a dále pomocí templátové metody za použití polymerní pěny z polymetylmakrylátu o průměru pórů 800 nm a 200 nm. Specifický měrný povrch vzorku vyrobeného sol-gel syntézou byl  $10,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Vzorky vyrobené pomocí polymerní pěny měly povrch  $5,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  při použití pěny s 200 nm póry a  $20,14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  při použití pěny s 800 nm póry. Snímky mikrostruktury těchto vzorků, včetně porovnání se snímky stejného materiálu připraveného v této práci GNP i PO-

SG syntézou, lze vidět na obr. 35. Osazuwa a spol. připravili tento materiál také citrátovou sol-gel syntézou a naměřili měrný povrch  $6,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . [50; 71]



Obr. 43: Porovnání struktury materiálu  $\text{SmCoO}_3$ . Struktury na snímcích (a), (b), (c) a (d) byly připraveny Heem a spol., přičemž struktura na snímcích (a) a (b) byla připravena templátovou metodou o průměru pórů  $800 \text{ nm}$ . Struktura na snímku (c) byla připravena templátovou metodou s průměrem pórů  $200 \text{ nm}$  a struktura na snímku (d) byla připravena citrátovou sol-gel metodou. Struktura na snímku (e) patří vzorku SG1 připraveného PO-SG syntézou a snímek (f) ukazuje strukturu vzorku GNP1, připraveného GNP syntézou. [71]

### Katalytická aktivita

Katalytickou aktivitu vůči reformaci metanu vykázaly všechny zkoumané materiály, připravené jak GNP syntézou, tak i PO-SG syntézou. Byly ovšem pozorovány značné rozdíly mezi katalytickou aktivitou u vzorků připravených PO-SG syntézou obsahující vápník oproti vzorkům stejných materiálů připravených GNP syntézou. Podmínky reformace metanu, které byly použity u všech vzorků (a lze je tedy srovnávat) jsou: teplota reformace  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , poměr plynů v reakční směsi  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 3:3:54$ .

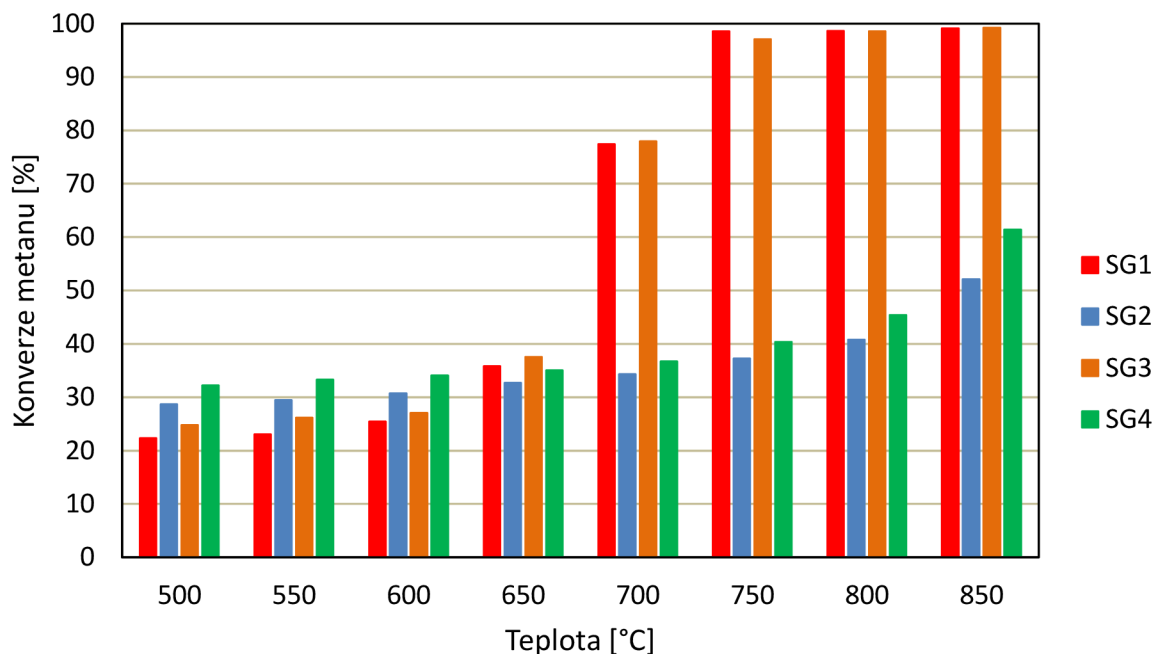
Materiál  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$ , připravený GNP syntézou (vzorek GNP2), má konverzi metanu 99,3 % a podíl vodíku mezi produkty reformace 59,9 obj.%. Stejný materiál, připravený PO-SG syntézou (vzorek SG2), má konverzi metanu 40 % a podíl vodíku mezi produkty reformace dokonce jen 0,69 obj.%. Velmi podobná situace je i u dalšího materiálu obsahující vápník,  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ . Materiály  $\text{SmCoO}_3$  a  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  připravené oběma metodami vykazovaly přibližně stejnou katalytickou aktivitu.

Zajímavé je sledování podílu CO a  $\text{H}_2$  mezi produkty reformace při výše zmíněných podmínkách. Například u vzorku GNP1 je konverze  $\text{CO}_2$  99,1 % a podíl  $\text{H}_2$  a CO mezi produkty reformace je 53,4 % a 45,8 % respektive. U vzorku GNP2 je pak konverze  $\text{CO}_2$  97,8 % a podíl  $\text{H}_2$  a CO mezi produkty reformace je 59,9 % a 39,0 %. Jelikož je konverze metanu u obou těchto vzorků prakticky identická, pokles v konverzi  $\text{CO}_2$  v kombinaci s nižším podílem CO mezi produkty reformace značí přítomnost Boudardovy reakce (rovnice (8) v kapitole 3.4). Jedním z produktů této reakce je uhlík, který může mít v dlouhodobém časovém měřítku velmi negativní vliv na katalytickou aktivitu materiálu, neboť se může ukládat na povrchu katalyticky aktivních částic a bránit tím procesu reformace. Tento jev je ovšem pozorován jen u vzorků připravených GNP syntézou. Zdá se, že materiály  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  (SG3) a  $\text{SmCoO}_3$  (SG1) připravené PO-SG syntézou, jsou méně náchylné vůči Boudardové reakci.

Tabulka 25: Porovnání hodnot konverze metanu a oxidu uhličitého a objemového podílu  $\text{H}_2$  a CO v produktech reformace. Hodnoty jsou porovnány pro stejné podmínky reformace všech vzorků, tj.  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$  a objemový poměr plynů  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 3:3:54$ .

T = 800 °C		Vzorek							
obj. poměr $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}$	3:3:54	GNP1	GNP2	GNP3	GNP4	SG1	SG2	SG3	SG4
konverze [%]	$\text{CH}_4$	99,4	99,3	99,4	99,3	98,5	40,0	98,5	44,6
	$\text{CO}_2$	99,1	97,8	98,5	98,5	98,9	62,6	99,3	42,1
podíl [obj. %]	$\text{H}_2$	53,4	59,9	55,9	40,4	49,8	0,7	47,7	0,8
	CO	45,8	39,0	43,0	30,9	49,1	5,3	51,2	5,6

Závislost konverze metanu na teplotě při konstantním poměru  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 3:3:54$  byla sledována na vzorcích připravených PO-SG syntézou. Dle očekávání rostla konverze metanu s rostoucí teplotou, neboť se jedná o endotermickou reakci. U vzorků obsahující vápník (SG2 a SG4) byl nárůst konverze relativně nízký, kdy se konverze nad 50 % dosáhlo až při teplotě 850 °C. Vzorky SG1 a SG3 naopak vykazovaly výbornou konverzi metanu při teplotách nad 750 °C a při teplotě 700 °C vykazovaly stále velmi dobrou konverzi blízkou se hodnotě 80 %.



Graf 1: Souhrnné porovnání konverze metanu vzorků připravených PO-SG syntézou pro všechny testované teploty.

Je zřejmé, že vápník má velmi negativní vliv na aktivitu materiálu připravených PO-SG syntézou. Ta se sice zvýšila při nejvyšší sledované teplotě (850 °C), nicméně stále měly takto připravené materiály mnohem nižší konverze metanu a CO<sub>2</sub> než jejich protějšky připravené GNP syntézou. Dle pozorování struktury těchto materiálů pomocí SEM, EDS a XRD se jeví, že vápník je jen v minimální míře zabudovaný do nosné struktury aktivního Co a místo toho tvoří částice, které potlačují katalytickou aktivitu. Je ovšem předmětem dalšího zkoumání, zdali tyto částice přímo reagují s reakčním plynem a tím zpomalují reakci, anebo zdali jejich negativní vliv je pouze vlivem zamezení přístupu reakčního plynu ke katalyticky aktivnímu prvku (jak bylo vidět na detailních snímcích struktury, částice bohaté na vápník byly přislinovány k povrchu žádoucí perovskitové fáze).

Tabulka 26: Porovnání konverze CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> při rostoucím množství CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> v reakčním plynu.

poměr CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :Ar	3:3:54		6:6:48		12:12:36	
	CH <sub>4</sub> [%]	CO <sub>2</sub> [%]	CH <sub>4</sub> [%]	CO <sub>2</sub> [%]	CH <sub>4</sub> [%]	CO <sub>2</sub> [%]
GNP1	99,4	99,2	99,6	97,8	94,9	98,9
GNP2	99,3	97,9	96,0	94,9	71,1	86,8
GNP3	99,4	98,5	99,5	97,0	94,2	98,6
GNP4	99,3	98,5	98,6	96,9	85,0	94,3

Zajímavé je také pozorování změny konverze metanu a CO<sub>2</sub> v závislosti na měnícím se poměru CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar v reakční směsi. Toto měření bylo provedeno na vzorcích připravených GNP syntézou a probíhalo při teplotě 800 °C. Konverze CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> byla u vzorků GNP1 a GNP3 při poměrech 3:3:54 a 6:6:48 srovnatelná a ke ztelnějšímu poklesu došlo až při zvýšení

poměru na 12:12:36. Konverze u těchto vzorků byla ovšem stále velmi dobrá. Znatelnější pokles byl pozorovaný u vzorků obsahující vápník, tj. GNP2 a GNP4. U těchto vzorků je mírný pokles konverze  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  při zvýšení poměru na 6:6:48. Při zvýšení množství  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  v reakčním plynu na poměr 12:12:36 je pak především u vzorku GNP2 pozorovaná výrazně nižší konverze  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ . Dá se tedy konstatovat, že se zvýšením parciálního tlaku  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  klesá konverze  $\text{CH}_4$  a do jisté míry také  $\text{CO}_2$ . Toto tvrzení je v souladu se studií Wanga a Lua, kteří zjistili, že konverze  $\text{CH}_4$  klesá s rostoucím parciálním tlakem  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ . Tento pokles je nejvýraznější v pořadí materiálů  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9} > \text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9} > \text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3 \approx \text{SmCoO}_3$ . [2]

Porovnání materiálů zkoumaných v této diplomové práci s výsledky dalších autorů na stejných materiálech lze provést jen velmi omezeně, neboť zatím bylo na této skupině materiálů provedeno málo výzkumu v oblasti reformace metanu. Použití  $\text{SmCoO}_3$  jako katalyzátoru pro suchou reformaci metanu sledovali Osazuwa a spol. Měření katalytické aktivity  $\text{SmCoO}_3$  prováděli při teplotě  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a nejvyšší dosažené hodnoty konverze  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  byly pro oba plyny přibližně 93 %, což je o 6 % méně, než bylo sledováno na stejném materiálu v této práci. Měření katalytické aktivity při suché reformaci metanu na materiálech  $\text{SmCoO}_3$ ,  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$  a  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  prováděl také Schlosser. Jeho výsledky byly měřeny při teplotě  $700\text{ }^\circ\text{C}$  a ačkoliv neobsahují konkrétní hodnoty konverze metanu, všechny tyto vzorky byly katalyticky aktivní, což je v souladu s výsledky v této práci. [50; 68]

V porovnání s ostatními materiály pro suchou reformaci metanu vykazují materiály  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  a  $\text{SmCoO}_3$  připravené PO-SG syntézou velmi dobré výsledky. Již při teplotě  $750\text{ }^\circ\text{C}$  vykazovaly tyto materiály konverzi metanu okolo 97 %, což je o 5 – 10 % více než kompozitní materiály Ir/YSZ a Ir/GDC, které jsou považovány za výborné materiály pro reformaci metanu. [45]



## 8 Závěr

V literární rešerši byl proveden přehled současného použití a výzkumu vedeného na perovskitových materiálech. Následně se rešerše zabývala metodami přípravy porézních keramik, z nichž byly metody glycinová spalovací syntéza a propylen oxidem řízená sol-gel syntéza vybrány pro syntézu perovskitových materiálů  $\text{SmCoO}_3$ ,  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$ ,  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  a  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ . Propylenoxidem řízená sol-gel syntéza nebyla nikdy předem použita pro výrobu těchto materiálů a v rámci experimentální činnosti v této práci byly úspěšně nalezeny potřebné podmínky a prekursorů pro uskutečnění syntézy zkoumaných materiálů. Ukázalo se, že pro úspěšné provedení syntézy je potřeba použití chloridových solí požadovaných kovů a že rychlost gelace se dá ovlivňovat množstvím použitého propylen oxidu. Materiály připravené oběma syntézami byly následně zkoumány z hlediska vlivu použité syntézy a příměsí Ca a Al na strukturu a na katalytickou aktivitu během suché reformace metanu.

Z hlediska vlivu prvků na strukturu bylo pozorováno, že příměs prvků Ca, Al i Ca a Al zmenšuje při použití glycinové spalovací syntézy velikost částic oproti nedopovanému materiálu  $\text{SmCoO}_3$ . Při použití propylen oxidem řízené sol-gel syntézy je opět pozorováno zmenšování částic při dopování hliníkem. Dopování vápníkem ovšem způsobovalo značnou změnu struktury, ve které se vyskytovaly velké monolitické částice bohaté na vápník.

Z hlediska katalytické aktivity všechny vzorky vyrobené glycinovou spalovací syntézou vykazovaly přes 99% konverzi metanu při teplotě 800 °C. Ze vzorků připravených propylen oxidem řízenou sol-gel syntézou vykazovaly podobně vysokou konverzi metanu materiály  $\text{SmCoO}_3$  a  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ , které navíc vykazovaly vysokou konverzi metanu (97 %) i při teplotě 750 °C. Materiály  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$  a  $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$  připravené propylen oxidem řízenou sol-gel syntézou ovšem vykazovaly pouze nízkou katalytickou aktivitu, což je z největší pravděpodobnosti způsobeno tvorbou nežádoucích fází během sol-gel syntézy. Glycinová spalovací syntéza se tedy dá použít pro syntézu všech zde studovaných materiálů, zatímco propylen oxidem řízená sol-gel syntéza je vhodná pro syntézu samaritých kobaltitů neobsahující vápník, jelikož dosahuje mírně lepších výsledků během reformace metanu a materiály  $\text{SmCoO}_3$  a  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  mají při použití této metody vyšší specifický měrný povrch.

V této práci byl také sledován vliv poměru plynů  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}$  v reakční směsi, přičemž bylo pozorováno, že s rostoucím množstvím  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  klesá konverze obou těchto plynů a nejlepší hodnoty konverze byly dosaženy při poměru 3:3:54.

Obzvlášť materiály  $\text{SmCo}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  a  $\text{SmCoO}_3$  studované v této experimentální části vykazovaly velmi dobré výsledky katalytické aktivity pro reformaci metanu. Otázkou je ovšem dlouhodobá stabilita těchto materiálů – zdali nebude při dlouhodobém působení vysoké teploty docházet ke spékání kobaltových částic a zdali na těchto materiálech nebude při dlouhodobém působení  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  docházet k uhlíkové depozici (oba tyto jevy snižují katalytickou aktivitu materiálu). Vyloučila-li by se přítomnost těchto jevů v dlouhodobém časovém měřítku, mohly

by tyto materiály být atraktivní náhradou za drahé kovy jakožto katalyzátory pro reformaci metanu.

## 9 Použitá literatura

- [1] CHEN, Zhijie, Penghao LI, Ryther ANDERSON et al. Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy. *Science* [online]. 2020, **368**(6488), 297-303 [cit. 2021-08-16]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.aaz8881
- [2] WANG, Shaobin, G. LU a Graeme MILLAR. *Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art* [online]. 1996, **10**(4), 896-904 [cit. 2021-08-15]. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef950227t
- [3] TILLEY, Richard J.D. *Perovskites: Structure-Property Relationships*. 1st edition. Chichester: Wiley, 2016. ISBN 9781118935668.
- [4] TWU, J. a P.K. GALLAGHER. *Properties and applications of perovskite-type oxides: Preparation of Bulk and Supported Perovskites*. 1st edition. CRC Press, 1992. ISBN 9780824787868.
- [5] CARTER, C. Barry a M. Grant NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. New York: Springer, 2007. ISBN 03-874-6270-8.
- [6] BERTOLOTTI, Federica, Loredana PROTESESCU, Maksym V. KOVALENKO et al. Coherent Nanotwins and Dynamic Disorder in Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* [online]. 2017, **11**(4), 3819-3831 [cit. 2021-08-15]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.7b00017
- [7] Piezoelectricity. *Lind Links* [online]. c2001-2013 [cit. 2021-08-16]. Dostupné z: <http://www.tedlind.net/piezoelectricity.htm>
- [8] Piezoelectricity. *APC International* [online]. APC International, 2021 [cit. 2021-08-16]. Dostupné z: <https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-theory/piezoelectricity.html>
- [9] Piezo-electric Working Principle, Perovskite and Polarization: Basics of Piezo-ceramic Technology. *CeramTec Industrial* [online]. Plochingen: CeramTec, 2021 [cit. 2021-08-16]. Dostupné z: <https://www.ceramtec-industrial.com/en/materials/piezo-ceramics/basics>
- [10] MACHŮ, Zdeněk. *Computational modelling of the layered piezoelectric composites and analysis of their electro-mechanical response upon harmonic*

*vibrations*. Brno, 2019. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Oldřich Ševeček.

- [11] Material: BaTiO<sub>3</sub>. *The Materials Project* [online]. [cit. 2021-08-16]. Dostupné z: <https://materialsproject.org/materials/mp-2998/>
- [12] JAIN, Anubhav, Shyue Ping ONG, Geoffroy HAUTIER et al. Commentary: The Materials Project. *APL Materials* [online]. 2013, **1**(1), 1-12 [cit. 2021-08-16]. ISSN 2166-532X. Dostupné z: doi:10.1063/1.4812323
- [13] ACOSTA, M., et al. BaTiO<sub>3</sub> -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. *Applied Physics Reviews* [online]. 2017, **4**(4) [cit. 2021-08-15]. ISSN 1931-9401. Dostupné z: doi:10.1063/1.4990046
- [14] MAURYA, Deepam, et al. Local structure and piezoelectric instability in lead-free (1 - x)BaTiO<sub>3</sub> -xA(Cu 1/3 Nb 2/3 )O<sub>3</sub> (A = Sr, Ca, Ba) solid solutions. *RSC Adv* [online]. 2014, **4**(3), 1283-1292 [cit. 2021-08-15]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C3RA44886J
- [15] *Materials Technical Data: (Typical Values)*. Piezo.com, 1 s. Dostupné také z: <https://info.piezo.com/hubfs/Data-Sheets/piezo-material-properties-data-sheet-20201112.pdf>
- [16] PAN, Zhao, et al. High piezoelectric performance in a new Bi-based perovskite of (1-x)Bi(Ni 1/2 Hf 1/2 )O<sub>3</sub> -xPbTiO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics* [online]. 2012, **112**(11) [cit. 2021-08-15]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4769405
- [17] PERINI, Carlo a Juan-Pablo CORREA-BAENA. Perovskite Solar Cells. *Merck* [online]. Darmstadt, Germany: Merck KGaA, 2021 [cit. 2021-08-15]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/photovoltaics-and-solar-cells/perovskite-solar-cells>
- [18] TONUI, Patrick, et al. Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2018, **91**, 1025-1044 [cit. 2021-08-15]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2018.04.069
- [19] SHAIKH, Jasmin S., Navajsharif S. SHAIKH, Arif D. SHEIKH et al. Perovskite solar cells: In pursuit of efficiency and stability. *Materials & Design* [online]. 2017, **136**, 54-80 [cit. 2021-08-15]. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2017.09.037
- [20] CHENG, Yen-Ju, Sheng-Hsiung YANG a Chain-Shu HSU. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chemical Reviews*

- [online]. 2009, **109**(11), 5868-5923 [cit. 2021-08-16]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr900182s
- [21] GAO, Bowen a Jing MENG. RbCs(MAFA)PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell with 22.81% efficiency using the precise ions cascade regulation. *Applied Surface Science* [online]. 2020, **530** [cit. 2021-08-15]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2020.147240
- [22] TAROCO, H. A., J. A. F. SANTOS, R. Z. DOMINGUES a T. MATENCIO. Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications* [online]. InTech, 2011, s. 423-446 [cit. 2021-08-15]. ISBN 978-953-307-505-1. Dostupné z: doi:10.5772/18297
- [23] O'HAYRE, Ryan P., Suk-Won CHA, Whitney G. COLELLA a Fritz B. PRINZ. *Fuel cell fundamentals*. Third edition. Hoboken: Wiley, 2016. ISBN 978-111-9113-805.
- [24] BRODNIKOVSKII, E. M. Solid Oxide Fuel Cell Anode Materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* [online]. 2015, **54**(3-4), 166-174 [cit. 2021-08-15]. ISSN 1068-1302. Dostupné z: doi:10.1007/s11106-015-9694-7
- [25] COWIN, Peter I., et al. Recent Progress in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Advanced Energy Materials* [online]. 2011, **1**(3), 314-332 [cit. 2021-08-15]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201100108
- [26] TAO, Shanwen a John T. S. IRVINE. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. *Nature Materials* [online]. 2003, **2**(5), 320-323 [cit. 2021-08-15]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat871
- [27] LAY, E., M. BENAMIRA, C. PIROVANO, G. GAUTHIER a L. DESSEMOND. Effect of Ce-Doping on the Electrical and Electrocatalytical Behavior of La/Sr Chromo-Manganite Perovskite as New SOFC Anode. *Fuel Cells* [online]. 2012, **12**(2), 265-274 [cit. 2021-08-15]. ISSN 16156846. Dostupné z: doi:10.1002/fuce.201100070
- [28] MARINA, Olga A., Nathan L. CANFIELD a Jeff W. STEVENSON. Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate. *Solid State Ionics* [online]. 2002, **149**(1-2), 21-28 [cit. 2021-08-15]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2738(02)00140-6
- [29] XU, Jia, Xiaoliang ZHOU, Xiaolong DONG, Lu PAN a Kening SUN. Catalytic activity of infiltrated La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> as a composite SOFC anode material for H<sub>2</sub> and CO oxidation. *International Journal of Hydrogen*

- Energy* [online]. 2017, **42**(23), 15632-15640 [cit. 2021-08-15]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2017.05.016
- [30] YOON, Jong Seol, et al. Methane oxidation behavior over La<sub>0.08</sub>Sr<sub>0.92</sub>Fe<sub>0.20</sub>Ti<sub>0.80</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite oxide for SOFC anode. *Ceramics International* [online]. 2014, **40**(1), 1525-1529 [cit. 2021-08-15]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2013.07.038
- [31] KAN, Hyuk a Hyunjoo LEE. Enhanced stability of Ni-Fe/GDC solid oxide fuel cell anodes for dry methane fuel. *Catalysis Communications* [online]. 2010, **12**(1), 36-39 [cit. 2021-08-15]. ISSN 15667367. Dostupné z: doi:10.1016/j.catcom.2010.07.014
- [32] HUSSAIN, Saddam a Li YANGPING. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte. *Energy Transitions* [online]. 2020, **4**(2), 113-126 [cit. 2021-08-15]. ISSN 2520-1166. Dostupné z: doi:10.1007/s41825-020-00029-8
- [33] FLORIO, D. Z. de, F. C. FONSECA, E. N. S. MUCCILLO a R. MUCCILLO. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica* [online]. 2004, **50**(316), 275-290 [cit. 2021-08-15]. ISSN 0366-6913. Dostupné z: doi:10.1590/S0366-69132004000400002
- [34] BADWAL, S, F.T. CIACCHI a D. MILOSEVIC. Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation. *Solid State Ionics* [online]. 2000, **136-137**(1-2), 91-99 [cit. 2021-08-15]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2738(00)00356-8
- [35] WANG, Shaorong, Takehisa KOBAYASHI, Masayuki DOKIYA a Takuya HASHIMOTO. Electrical and Ionic Conductivity of Gd-Doped Ceria. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2000, **147**(10) [cit. 2021-08-15]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.1393946
- [36] RAMESH, S. a K.C. JAMES RAJU. Preparation and characterization of Ce<sub>1-x</sub>(Gd<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub>O<sub>2</sub> electrolyte for IT-SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2012, **37**(13), 10311-10317 [cit. 2021-08-15]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.008
- [37] ZHOU, Xiaomi a Fen ZHOU. Application of La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub>/GDC electrolyte in LT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2021, **46**(15), 9988-9995 [cit. 2021-08-15]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2020.01.171
- [38] ISTOMIN, S Ya a E V ANTIPOV. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Russian*

*Chemical Reviews* [online]. 2013, **82**(7), 686-700 [cit. 2021-08-15]. ISSN 0036-021X. Dostupné z: doi:10.1070/RC2013v082n07ABEH004390

- [39] KOZUKA, Hisashi, Katsuya YAMAGIWA, Kazushige OHBAYASHI a Kunihiro KOUMOTO. Origin of high electrical conductivity in alkaline-earth doped LaCoO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, **22**(22), 11003-11005 [cit. 2021-08-15]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/c2jm31965a
- [40] CHOI, Sihyuk, Seonyoung YOO, Jiyoun KIM et al. Highly efficient and robust cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells: PrBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>5-δ</sub>. *Scientific Reports* [online]. 2013, **3**(1) [cit. 2021-08-15]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep02426
- [41] TAKENAKA, Sakae, Hitoshi OGIHARA, Ichiro YAMANAKA a Kiyoshi OTSUKA. Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2001, **217**(1-2), 101-110 [cit. 2021-08-15]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/S0926-860X(01)00593-2
- [42] HE, Hongpeng a Josephine M. HILL. Carbon deposition on Ni/YSZ composites exposed to humidified methane. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2007, **317**(2), 284-292 [cit. 2021-08-15]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2006.10.040
- [43] KOH, Joon-Ho, Young-Sung YOO, Jin-Woo PARK a Hee Chun LIM. Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel. *Solid State Ionics* [online]. 2002, **149**(3-4), 157-166 [cit. 2021-08-15]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2738(02)00243-6
- [44] CHENG, Zhe a Meilin LIU. Characterization of sulfur poisoning of Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cells using in situ Raman microspectroscopy. *Solid State Ionics* [online]. 2007, **178**(13-14), 925-935 [cit. 2021-08-15]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssi.2007.04.004
- [45] YENTEKAKIS, I. V., et al. Dry Reforming of Methane: Catalytic Performance and Stability of Ir Catalysts Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>2-δ</sub> (YSZ) or Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> (GDC) Supports. *Topics in Catalysis* [online]. 2015, **58**(18-20), 1228-1241 [cit. 2021-08-15]. ISSN 1022-5528. Dostupné z: doi:10.1007/s11244-015-0490-x
- [46] CHEN, Luning, Zhiyuan QI, Shuchen ZHANG, Ji SU a Gabor A. SOMORJAI. Catalytic Hydrogen Production from Methane: A Review on Recent Progress and Prospect. *Catalysts* [online]. 2020, **10**(8), 1-18 [cit. 2021-08-15]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal10080858

- [47] TANKOV, I., K. ARISHTIROVA, J.M.C. BUENO a S. DAMYANOVA. Surface and structural features of Pt/PrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for dry methane reforming. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2014, **474**, 135-148 [cit. 2021-08-15]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2013.08.030
- [48] MAČEK, J., B. NOVOSEL a M. MARINŠEK. Ni-YSZ SOFC anodes—Minimization of carbon deposition. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2007, **27**(2-3), 487-491 [cit. 2021-08-15]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.107
- [49] SUIB, Steven L., ed. *NEW AND FUTURE DEVELOPMENTS IN CATALYSIS: BATTERIES, HYDROGEN STORAGE AND FUEL CELLS*. 1st edition. Amsterdam: Elsevier, 2013. ISBN 978-0-444-53880-2.
- [50] OSAZUWA, Osarieme Uyi, Herma Dina SETIABUDI, Ruwaida Abdul RASID a Chin Kui CHENG. Syngas production via methane dry reforming: A novel application of SmCoO<sub>3</sub> perovskite catalyst. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* [online]. 2017, **37**, 435-448 [cit. 2021-08-15]. ISSN 18755100. Dostupné z: doi:10.1016/j.jngse.2016.11.060
- [51] CHEN, Chunfeng, Zhaojun MENG a Zijun WANG. Large Specific Surface Area Macroporous Nanocast LaFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub>: A Stable Catalyst for Catalytic Methane Dry Reforming. *Journal of Chemistry* [online]. 2019, **2019**, 1-9 [cit. 2021-08-15]. ISSN 2090-9063. Dostupné z: doi:10.1155/2019/7851416
- [52] LIU, P. S. a G. S. CHEN. *Porous Materials: Processing and Application*. Waltham, MA, USA: Elsevier Inc., 2014. ISBN 978-0-12-407788-1.
- [53] AL-NAIB, Uday M. Basheer. Introductory Chapter: A Brief Introduction to Porous Ceramic. *Recent Advances in Porous Ceramics* [online]. InTech, 2018, s. 2-10 [cit. 2021-08-15]. ISBN 978-1-78923-652-1. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.74747
- [54] OHJI, T. a M. FUKUSHIMA. Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews* [online]. 2013, **57**(2), 115-131 [cit. 2021-08-15]. ISSN 0950-6608. Dostupné z: doi:10.1179/1743280411Y.0000000006
- [55] MACA, Karel. *Základy chemické termodynamiky a kinetiky: Učební texty pro studenty 2. ročníku oboru Materiálové inženýrství*. Brno, 2005.
- [56] BARANČÍKOVÁ, Miriama. *Vysoce porézní keramické materiály připravené metodou Spark Plasma Sintering*. Brno, 2021. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce David Salamon.



- [57] SUZUKI, Yoshikazu, Peter E. D. MORGAN a Tatsuki OHJI. New Uniformly Porous CaZrO<sub>3</sub>/MgO Composites with Three-Dimensional Network Structure from Natural Dolomite. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2000, **83**(8), 2091-2093 [cit. 2021-08-15]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01519.x
- [58] DENG, Zhen-Yan, Takayuki FUKASAWA, Motohide ANDO, Guo-Jun ZHANG a Tatsuki OHJI. High-Surface-Area Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of Al(OH)<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2001, **84**(3), 485-491 [cit. 2021-08-15]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00687.x
- [59] AHMAD, Rizwan, Jang-Hoon HA a In-Hyuck SONG. Processing Methods for the Preparation of Porous Ceramics. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute* [online]. 2014, **21**(5), 389-398 [cit. 2021-08-15]. ISSN 1225-7591. Dostupné z: doi:10.4150/KPMI.2014.21.5.389
- [60] CHEN, Yu, et al. Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2021, **143** [cit. 2021-08-15]. ISSN 0927796X. Dostupné z: doi:10.1016/j.msre.2020.100589
- [61] KLEIN, Lisa, Mario APARICIO a Andrei JITIANU. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*. 2nd edition. Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018. ISBN 978-3-319-32099-1.
- [62] PINE, Thomas, Xinyu LU, Daniel R. MUMM, G. Scott SAMUELSEN a Jacob BROUWER. Emission of Pollutants from Glycine–Nitrate Combustion Synthesis Processes. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2007, **0**(0) [cit. 2021-08-15]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2007.01919.x
- [63] GASH, Alexander E., et al. Use of Epoxides in the Sol–Gel Synthesis of Porous Iron(III) Oxide Monoliths from Fe(III) Salts. *Chemistry of Materials* [online]. 2001, **13**(3), 999-1007 [cit. 2021-08-15]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm0007611
- [64] CLAPSADDLE, Brady J., et al. A sol–gel methodology for the preparation of lanthanide-oxide aerogels: preparation and characterization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. Springer, 2012, **64**(2), 381-389 [cit. 2021-08-15]. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-012-2868-6
- [65] BAUMANN, Theodore F., et al. Synthesis of High-Surface-Area Alumina Aerogels without the Use of Alkoxide Precursors. *Chemistry of Materials* [online].

2005, **17**(2), 395-401 [cit. 2021-08-15]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm048800m

- [66] YOO, Jaekyeong, et al. Hydrogen production by tri-reforming of methane over nickel–alumina aerogel catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2015, **410**, 74-80 [cit. 2021-08-15]. ISSN 13811169. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2015.09.008
- [67] BANG, Yongju, Jeong Gil SEO, Min Hye YOUN a In Kyu SONG. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogel catalyst prepared by a single-step epoxide-driven sol-gel method. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2012, **37**(2), 1436-1443 [cit. 2021-08-15]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.008
- [68] SCHLOSSER, Radek. *Studium katalytické aktivity keramických perovskitových materiálů pro energetické aplikace*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Jaroslav Cihlář.
- [69] WEI, Te-Yu, et al. Cobalt Oxide Aerogels of Ideal Supercapacitive Properties Prepared with an Epoxide Synthetic Route. *Chemistry of Materials* [online]. 2009, **21**(14), 3228-3233 [cit. 2021-08-15]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm9007365
- [70] DOBEŠ, Jiří. *Studium přípravy a katalytické aktivity dopovaných ABO<sub>3</sub> perovskitů pro syntézu vodíku*. Brno, 2015. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Jaroslav Cihlář.
- [71] HE, Juan, et al. 3D ordered macroporous SmCoO<sub>3</sub> perovskite for highly active and selective hydrogen peroxide detection. *Electrochimica Acta* [online]. 2018, **260**, 372-383 [cit. 2021-08-15]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2017.12.084

## 10 Seznam použitých zkratk a symbolů

### Zkratky

AlCl	hexahdrát chloridu hlinitého
AlNO	nonahdrát nitrátu hlinitého
BET	Brunauer-Emmet-Tellerova metoda měření specifického měrného povrchu
BSE	zpětně odražené elektrony
CaCl	chlorid vápenatý bezvody
CaNO	tetrahydrát nitrátu vápenatého
CoCl	hexahdrát chloridu kobaltnatého
CoNO	hexahdrát nitrátu kobaltnatého
EDS	energiově disperzní spektroskopie
EtOH	etanol
FA	formamidin
GDC	gadolinem dopovaný oxid ceričitý
GNP syntéza	glycinová spalovací syntéza
LSM	lantanem dopovaný molybdeničitan strontnatý
LSTF	lantanem a železem dopovaný titaničitan strontnatý
MA	metyl amonný kationt
MeOH	metanol
MO-NA-Aerogel	aerogel vyrobený alkoxidovou sol-gel syntézou
NiFe/GDC	kompozit slitiny železa a niklu a gadolinem dopovaného oxidu ceričitého
PO	propylenoxid
PO-SG-Aerogel	aerogel vyrobený propylenoxidem řízenou sol-gel syntézou
PO-SG syntéza	propylenoxidem řízená sol-gel syntéza
PZT	zirkonát olovnato-titaničitý

SE	sekundární elektrony
SEM	skenovací elektronový mikroskop
SPS	spark plasma sintering
TPO	teplotně programovaná oxidace
TPR	teplotně programovaná redukce
XRD	rentgenová difrakce
YSZ	yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý

### **Symbols**

$d_{33}$  [ $\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ] piezoelektrický koeficient

$\Delta H_{298}$  [ $\text{J/mol}$ ] reakční teplo

## 11 Seznam obrázků

- Obr. 1: Přehled možných variant perovskitové struktury. [6] ..... 4
- Obr. 2: Krystalová struktura perovskitového piezomateriálu BaTiO<sub>3</sub>. Kationt titanu je mírně vychýlený ze středové polohy v krystalové mřížce, což způsobuje vznik elektrického pole mezi dolní a vrchní částí krystalové mřížky. [7; 8; 9; 10]..... 5
- Obr. 3: Schématické zobrazení perovskitového solárního článku. Fotony ze slunečního záření excitují elektrony z perovskitového materiálu díky vhodné šířce zakázaného pásu. Elektrony jsou poté odebírány akceptorem (jinak by došlo k rychlé rekombinaci elektronu a díry) jsou odevzdávány do elektrické sítě (skrz kterou putují nazpět do perovskitového materiálu) [16; 17; 18]..... 6
- Obr. 4: Schéma palivového článku s tuhým elektrolytem. Na anodu je přiváděn vodík (případně jednoduché uhlovodíky) a odpadem je voda, případně nespotebovaný vodík (a oxid uhličitý, pokud je jako palivo použit uhlovodík). Na katodu je přiváděn plynný kyslík, který přijme elektrony a putuje skrz elektrolyt na anodu . [20] ..... 7
- Obr. 5: Schématické zobrazení počátečního průběhu slinování. Modře zvýrazněný povrch v místě dotyku zrn má povrch konkávní profil se zvýšenou koncentrací vakancí, což je hnací silou pro difuzi atomů z červeně zvýrazněného konvexního povrchu, který má oproti konkávnímu povrchu sníženou koncentraci vakancí. [53]..... 11
- Obr. 6: Schéma dvou způsobů napěňování keramických suspenzí. Obrázky a), b), c), f) znázorňují stabilizaci plynových bublin pomocí keramických částic a surfaktantů. Obrázky a), d), e), f) znázorňují běžnou stabilizaci plynových bublin pomocí surfaktantů. [58; 52; 57] ... 13
- Obr. 7: Schématické zobrazení vodného roztoku po rozpuštění požadovaných nitrátů ve vodě. [59; 60] ..... 15
- Obr. 8: Po přidání glycinu do roztoku na sebe glycin naváže kovové kationty skrz volné elektrony na kyslíku a dusíku. Zahříváním dochází k odpařování vody z roztoku a zároveň ke polykondenzaci mezi N-H a OH vazbami za vzniku vody a polymerního řetězce. [59; 60]... 15
- Obr. 9: Po dokončení gelace dochází při dalším vzrůstu teploty ke samovznícení gelu a rozpadu organických složek na odpadní plyny. Vzniklý popel poté obsahuje různé oxidické fáze a zároveň zbytky polymerních řetězců. Výsledný žádoucí keramický materiál se připraví tuhofázovou reakcí těchto fází. [59; 60]..... 15
- Obr. 10: Schéma propylen oxidem řízené sol-gel syntézy. Po rozpuštění soli do roztoku sůl disociuje na hydratovaný kovový kationt a chloridový nebo dusičnanový aniont (obecně značeno jako A<sup>-</sup>). Zároveň dochází k částečné disociaci vody na vodíkový kationt a hydroxidový aniont. Po přidání propylen oxidu se vodíkový kationt váže na kyslík (s parciálně záporným nábojem) v propylen oxidu, a zároveň dochází k tvorbě vazby mezi kovovým kationtem a OH<sup>-</sup> skupinou. V druhém kroku reaguje primární uhlík v propylen oxidu, který má nyní kladný náboj, s nukleofilem A<sup>-</sup> za vzniku 1-chlorpropan-2-olu. V třetím kroku dochází ke polykondenzaci OH skupin vázaných na kovových kationtech a dochází tím ke tvorbě 3D sítě tvořené kovovými kationty a kyslíkem. [61; 62; 63] ..... 16
- Obr. 11: Záznam z XRD analýzy zkušební vzorku VB261. Lze vidět, že množství perovskitové fáze je v tomto vzorku pouze 85,3 %. ..... 28
- Obr. 12: Struktura vzorku GNP1. Snímek je pořízený v módu SE..... 29

Obr. 13: Záznam z měření chemického složení pomocí EDS na vzorku GNP1. Lze vidět, že rozprostření všech prvků je rovnoměrné (tmavé oblasti se nachází u všech prvků a jsou způsobeny morfologií vzorku). .....	29
Obr. 14: Záznam z první teplotně programované redukce vzorku GNP1. ....	30
Obr. 15: Záznam z teplotně programované oxidace vzorku GNP1. ....	31
Obr. 16: Záznam z druhé teplotně programované oxidace vzorku GNP1. ....	31
Obr. 17: Výsledky měření katalytické aktivity vzorku GNP1 při suché reformaci metanu. ....	32
Obr. 18: Struktura vzorku GNP2. Snímek byl pořízen v módu SE. ....	33
Obr. 19: Záznam z mapování chemického složení vzorku GNP2 pomocí EDS analýzy. Shluky vápníku jsou vyznačeny modře. ....	33
Obr. 20: Výsledky měření katalytické aktivity vzorku GNP2 při suché reformaci metanu. ....	34
Obr. 21: Struktura vzorku GNP3. Snímek byl pořízen v módu BSE. ....	35
Obr. 22: Záznam z mapování chemického složení vzorku GNP3 pomocí EDS analýzy. ....	35
Obr. 23: Záznam z měření katalytické aktivity vzorku GNP3 během suché reformace metanu. ....	36
Obr. 24: Struktura vzorku GNP4. Snímek byl pořízen v módu BSE. ....	37
Obr. 25: Záznam z mapování chemického složení pomocí EDS analýzy na vzorku GNP4. V záznamu lze pozorovat mírné shlukování vápníku (zvýrazněno modře). ....	38
Obr. 26: Záznam z měření katalytické aktivity vzorku GNP4 během suché reformace metanu. ....	39
Obr. 27: : Struktura vzorku SG1. Snímek je pořízený v módu BSE. ....	39
Obr. 28: Záznam z mapování chemického složení pomocí EDS analýzy na vzorku SG1. ....	40
<i>Obr. 29: Záznam z měření katalytické aktivity vzorku SG1 během suché reformace metanu. ....</i>	<i>41</i>
Obr. 30: Struktura vzorku SG2. Snímek byl pořízen v módu BSE. ....	41
Obr. 31: Záznam z mapování chemického složení pomocí EDS analýzy na vzorku SG2. V záznamu lze zcela jasně vidět velmi nerovnoměrné rozložení vápníku, jehož převážná část se nachází v místě, které má odlišnou strukturu, než zbytek vzorku. ....	42
Obr. 32: Záznam z měření katalytické aktivity vzorku SG2 během suché reformace metanu. ....	43
Obr. 33: Struktura vzorku SG3. Snímek byl pořízen v módu SE. ....	43
Obr. 34: Záznam z mapování chemického složení pomocí EDS na vzorku SG3. ....	44
Obr. 35: Záznam z měření katalytické aktivity vzorku SG3 během suché reformace metanu. ....	45
Obr. 36: Přehledový snímek struktury vzorku SG4. Snímek byl pořízen v módu BSE. ....	45
Obr. 37: Detailní snímek struktury vzorku SG4. Snímek byl pořízen v módu SE. ....	46
Obr. 38: Záznam z mapování chemického složení pomocí EDS na vzorku SG4. Lze vidět, že vápník není ve vzorku rovnoměrně rozprostřen a tvoří shluky. ....	46

Obr. 39: Záznam z měření katalytické aktivity vzorku SG4 během suché reformace metanu. ....	47
Obr. 40: Porovnání struktury materiálu $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,9}$ připraveného pomocí GNP syntézy a PO-SG syntézy. ....	49
Obr. 41: Porovnání struktury materiálu $\text{Sm}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ připraveného GNP syntézou (vzorek GNP4) a PO-SG syntézou (vzorek SG4). Červeně zakroužkovaná fáze je potenciálně hexagonální fáze s prostorovou grupou R-3c. ....	50
Obr. 42: Porovnání hlavního píku ze záznamů XRD analýzy pro vzorky připravené GNP syntézou (vrchní graf) a PO-SG syntézou (dolní graf).....	51
Obr. 43: Porovnání struktury materiálu $\text{SmCoO}_3$ . Struktury na snímcích (a), (b), (c) a (d) byly připraveny Heem a spol., přičemž struktura na snímcích (a) a (b) byla připravena templátovou metodou o průměru pórů 800 nm. Struktura na snímku (c) byla připravena templátovou metodou s průměrem pórů 200nm a struktura na snímku (d) byla připravena citrátovou sol-gel metodou. Struktura na snímku (e) patří vzorku SG1 připraveného PO-SG syntézou a snímek (f) ukazuje strukturu vzorku GNP1, připraveného GNP syntézou. [69] ...	53

## 12 Seznam tabulek

Tabulka 1 :oxidační čísla iontů v perovskitové struktuře. V závorce jsou uvedeny oxidační čísla iontů, kterých nabývají v případě, že se nejedná o oxidický perovskit, nýbrž halogenidový perovskit. [5; 6] .....	3
Tabulka 2: Seznam použitých látek pro glycinovou spalovací syntézu. ....	18
Tabulka 3: Navážky jednotlivých vzorků připravených syntézou GNP. [66].....	19
Tabulka 4: Seznam použitých látek pro propylenoxidem řízenou sol gel syntézu .....	19
Tabulka 5: Navážky a podmínky syntézy zkušebních gelů na bázi Al. ....	20
Tabulka 6: Navážky a podmínky syntézy zkušebních gelů na bázi Sm. ....	21
Tabulka 7: Navážky a podmínky syntézy zkušebních gelů na bázi Co. První sada vzorků. ....	21
Tabulka 8: Navážky a podmínky syntézy zkušebních gelů na bázi Co. Druhá sada vzorků.....	21
Tabulka 9: Navážky a podmínky syntézy zkušebních gelů na bázi Sm a Co. ....	22
Tabulka 10: Navážky a podmínky syntézy zkušebních gelů na bázi Sm a Co, které byly dopovány prvky Ca a Al.....	22
Tabulka 11: Navážky a podmínky syntézy finálních vzorků, na kterých byly provedeny veškeré analýzy. Množství prekurzorů bylo 3× vyšší oproti zkušebním syntézám pro větší množství syntetizovaných vzorků. ....	23
Tabulka 12: Výsledky syntéz zkušebních gelů na bázi Al. ....	26
Tabulka 13: Výsledky syntéz zkušebních gelů na bázi Sm.....	26
Tabulka 14: Výsledky syntéz zkušebních gelů na bázi Co, první sada vzorků.....	26
Tabulka 15: Výsledky syntéz zkušebních gelů na bázi Co, druhá sada vzorků. ....	27
Tabulka 16: Výsledky syntéz zkušebních multikomponentních gelů na bázi Sm a Co. ....	27

Tabulka 17: Hodnoty teplotních píku a množství uvolněného tepla během TPR/TPO na vzorku GNP2. Červeně vyznačené hodnoty znamenají, že píky 1 a 2 se částečně překrývají a není možné určit množství uvolněného tepla pro jednotlivé píky zvlášť.....	34
Tabulka 18: Hodnoty teplotních píku a množství uvolněného tepla během TPR/TPO analýzy na vzorku GNP3.....	36
Tabulka 19: Hodnoty teplotních píku a množství uvolněného tepla během TPR/TPO na vzorku GNP4.....	38
Tabulka 20: Hodnoty teplotních píku a množství uvolněného tepla během TPR/TPO analýzy na vzorku SG1. ....	40
Tabulka 21: Hodnoty teplotních píku a množství uvolněného tepla během TPR/TPO na vzorku SG2.....	42
Tabulka 22: Hodnoty teplotních píku a množství uvolněného tepla během TPR/TPO na vzorku SG3.....	44
Tabulka 23: Hodnoty teplotních píku a množství uvolněného tepla během TPR/TPO analýz na vzorku SG4. ....	47
Tabulka 24: Přehledová tabulka poměru kovových prvků změřeného pomocí EDS analýzy a jejich předpokládaného množství.....	48
Tabulka 25: Porovnání hodnot konverze metanu a oxidu uhličitého a objemového podílu H <sub>2</sub> a CO v produktech reformace. Hodnoty jsou porovnány pro stejné podmínky reformace všech vzorků, tj. T = 800 °C a objemový poměr plynů CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :Ar = 3:3:54.....	54
Tabulka 26: Porovnání konverze CH <sub>4</sub> a CO <sub>2</sub> při rostoucím množství CH <sub>4</sub> a CO <sub>2</sub> v reakčním plynu. ....	55

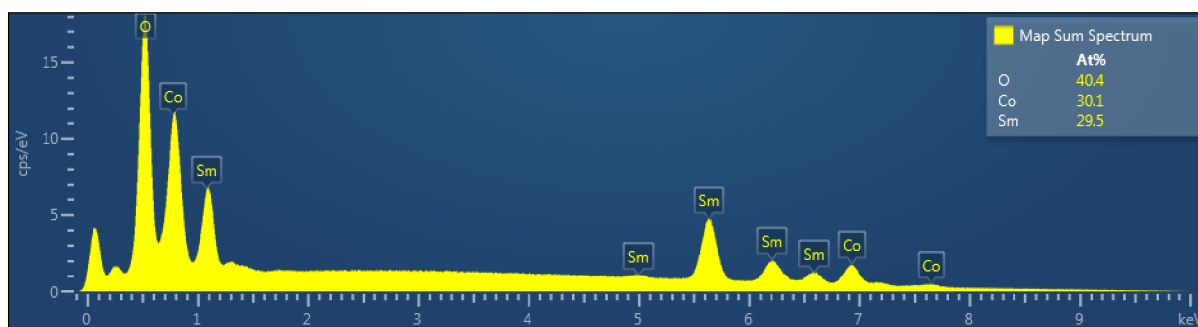
## 13 Seznam grafů

<i>Graf 1: Souhrnné porovnání konverze metanu vzorků připravených PO-SG syntézou pro všechny testované teploty. ....</i>	55
--	----

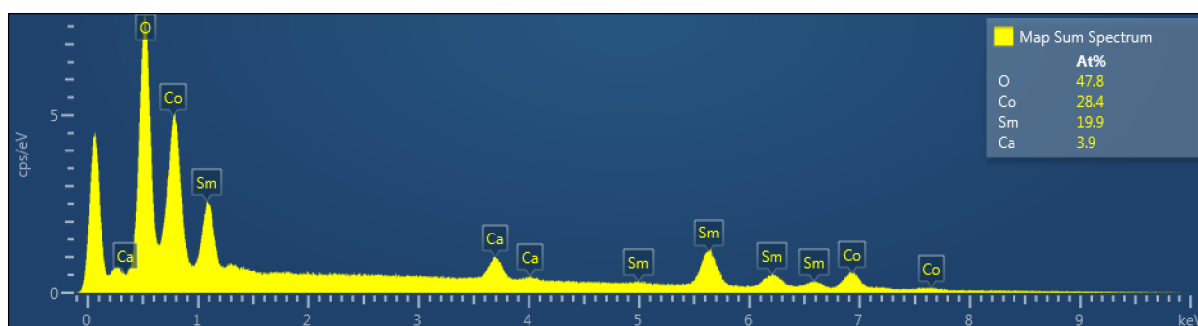


# PŘÍLOHY

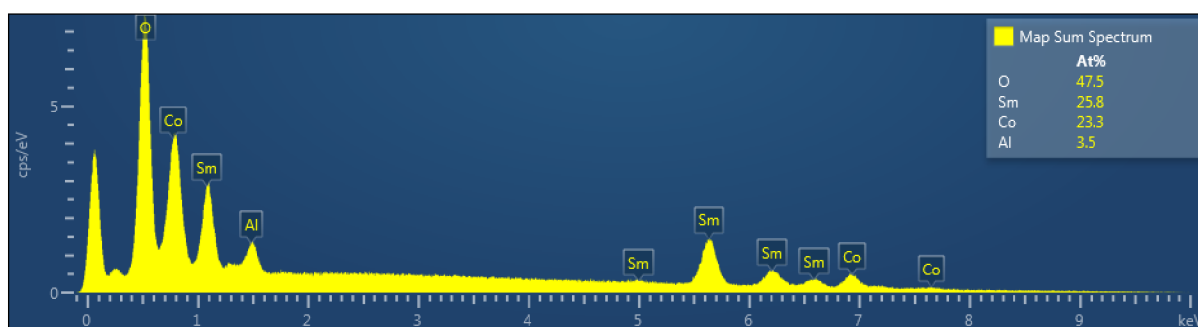
## Příloha 1: Záznamy z měření EDS celkového chemického složení finálních vzorků



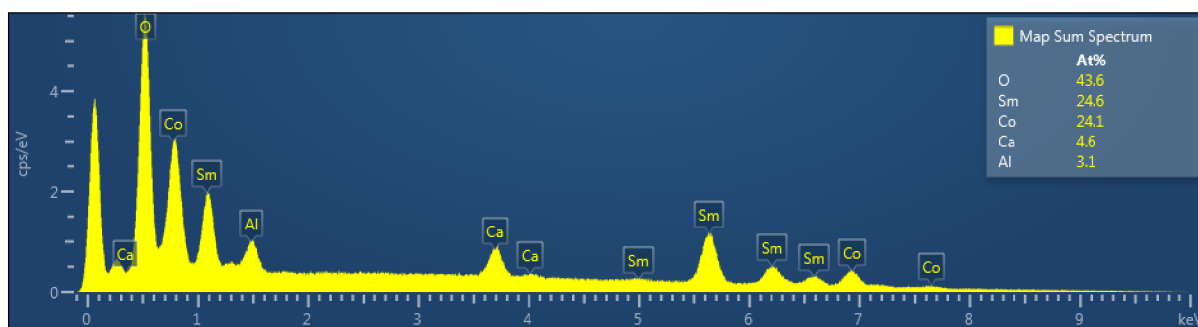
Obr. P1.1: Vzorek GNP1



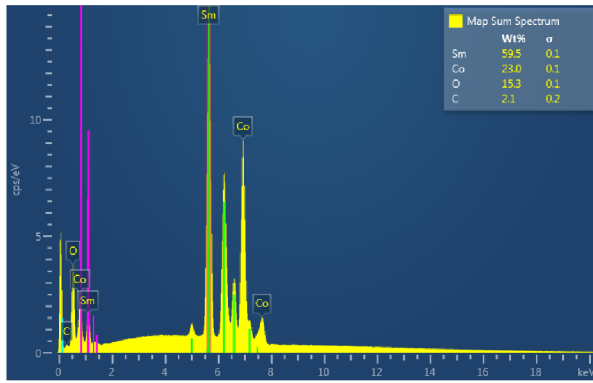
Obr. P1.2: Vzorek GNP2



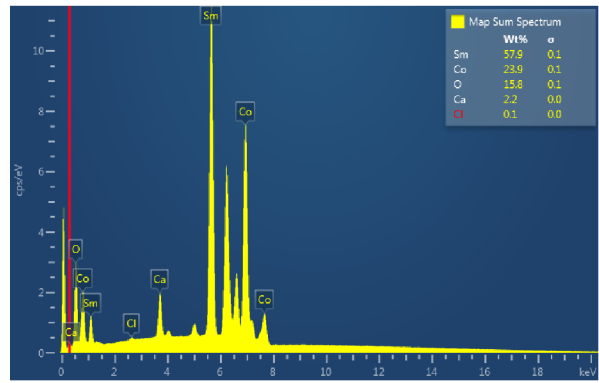
Obr. P1.3: Vzorek GNP3



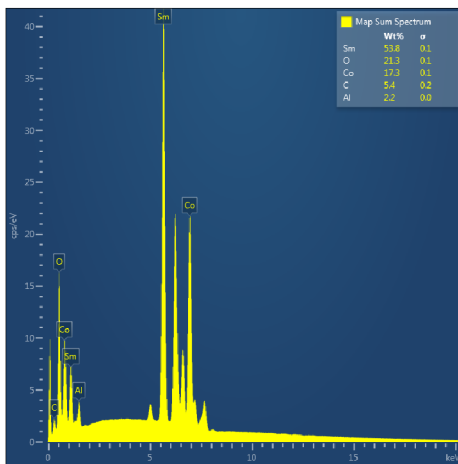
Obr. P1.4: Vzorek GNP4



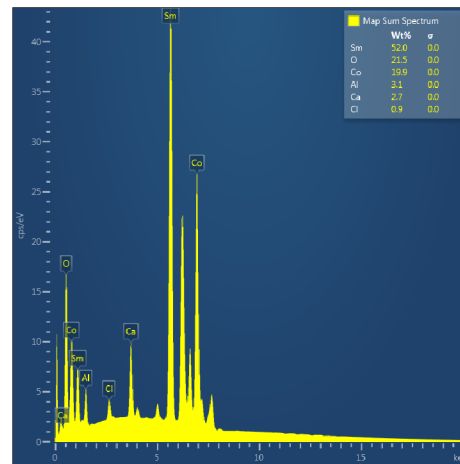
Obr. P1.5: Vzorek SG1



Obr. P1.6: Vzorek SG2

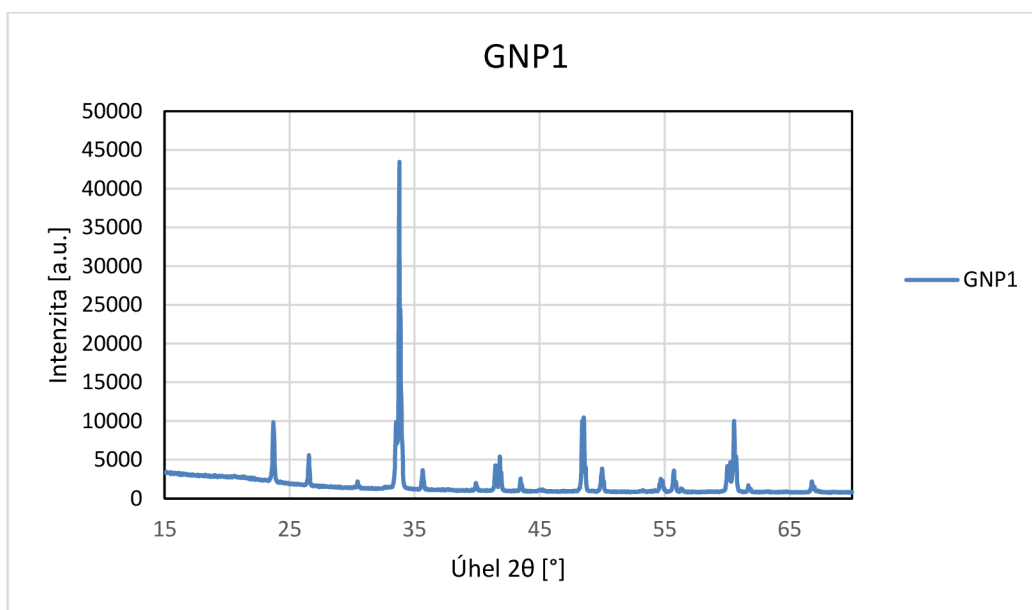


Obr. P1.7: Vzorek SG3

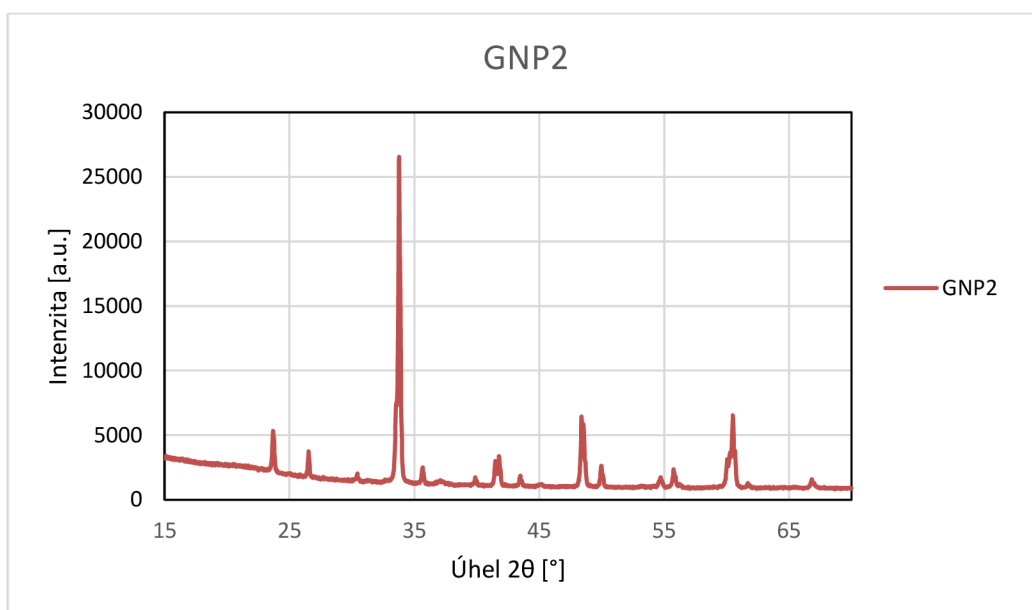


Obr. P1.8: Vzorek SG4

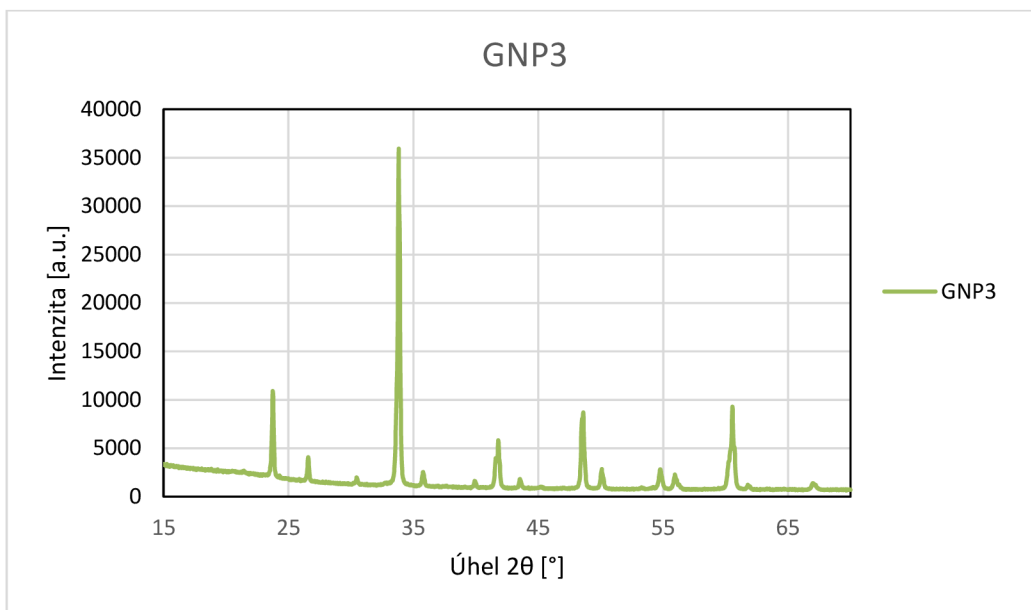
## Příloha 2: Záznamy XRD analýz finálních vzorků



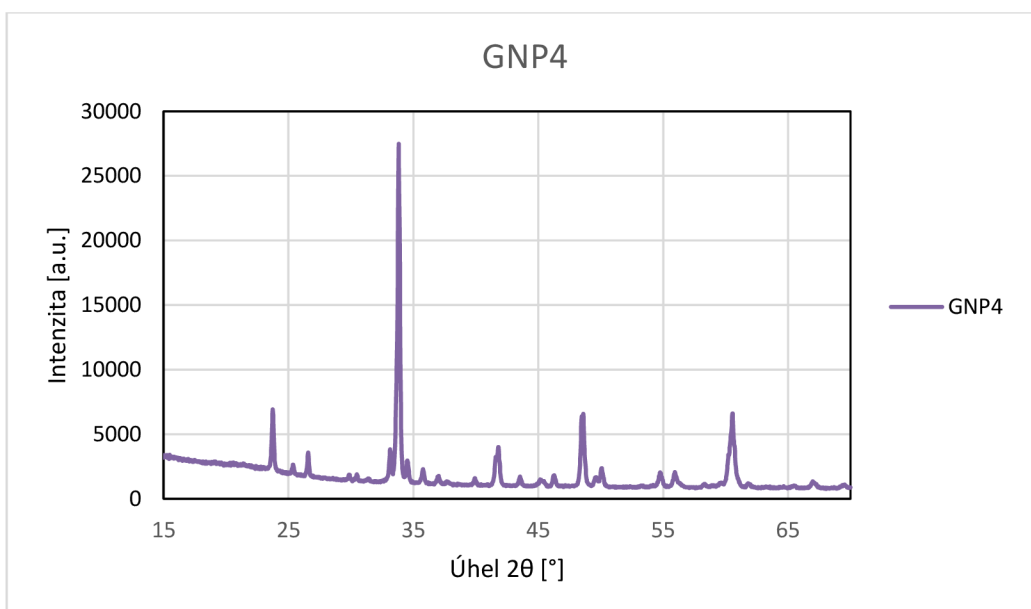
Obr. P2.1: Záznam XRD analýzy vzorku GNP1.



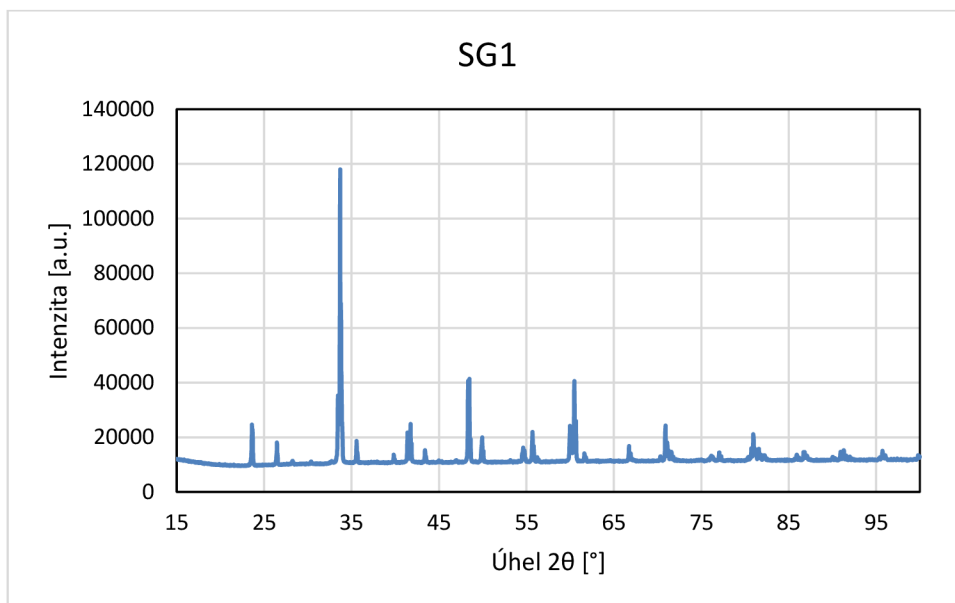
Obr. P2.2: Záznam XRD analýzy vzorku GNP2.



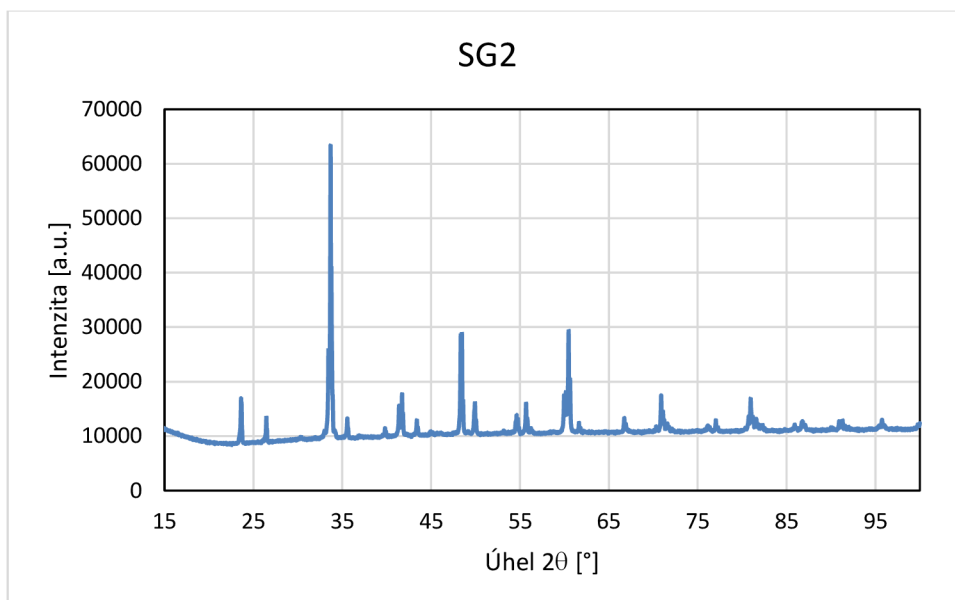
Obr. P2.3: Záznam XRD analýzy vzorku GNP3.



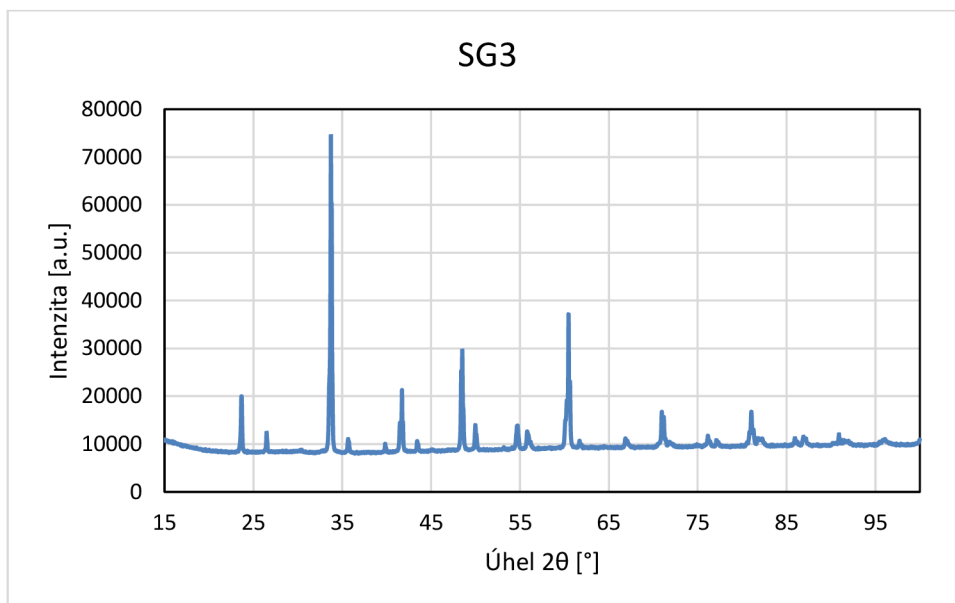
Obr. P2.4: Záznam XRD analýzy vzorku GNP4.



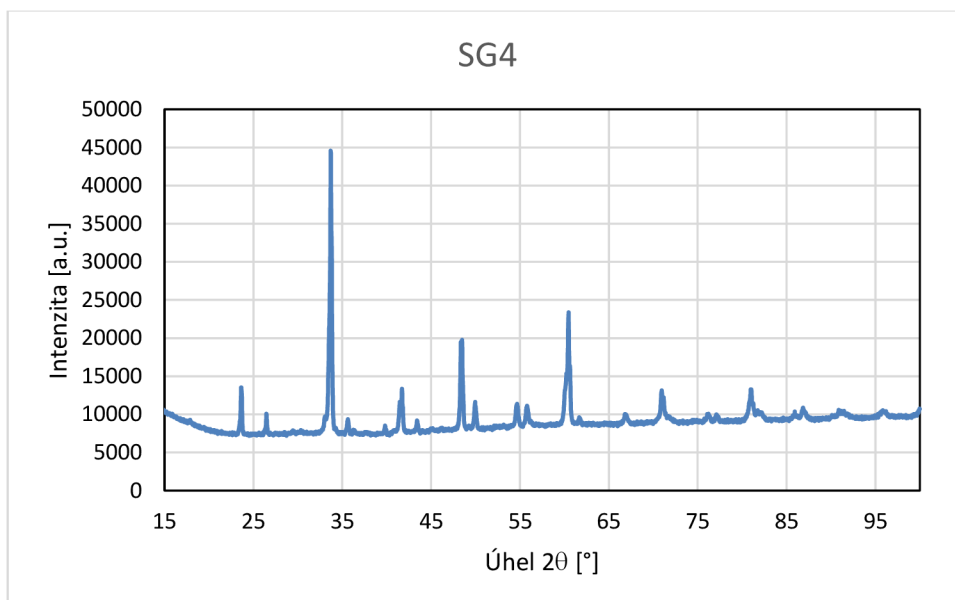
Obr. P2.5: Záznam XRD analýzy vzorku SG1.



Obr. P2.6: Záznam XRD analýzy vzorku SG2.



Obr. P2.7: Záznam XRD analýzy vzorku SG3.



Obr. P2.8: Záznam XRD analýzy vzorku SG4.