

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Studium katalytické hydrogenace CO₂ na

katalyzátorech typu In_xO_y

Diplomová práce

Autor práce:

Bc. Tomáš Stryšovský

Studijní obor:

Materiálová chemie

Vedoucí bakalářské práce:

Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2021

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Bc. Tomáš Stryšovský
Název práce:	Studium katalytické hydrogenace CO ₂ na katalyzátorech typu In _x O _y
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2021
Abstrakt:	Diplomová práce se zabývá přípravou částic In ₂ O ₃ o různých velikostech a jejich využitím jako katalyzátoru pro katalytickou hydrogenaci CO ₂ . Dále se zabývá přípravou kompozitu In ₂ O ₃ s nanočásticemi Cu a následným studiem katalytické aktivity tohoto kompozitu, rovněž v reakci hydrogenace CO ₂ . Naměřená data prokazují vliv velikosti nanočástic In ₂ O ₃ na jeho katalytickou aktivitu.
Klíčová slova:	nanočástice, oxid inditý, měď, heterogenní katalýza, hydrogenace CO ₂ , syntéza metanolu
Počet příloh:	2
Počet stran:	91
Jazyk:	Čeština

Bibliographical identification

Author`s first name and surname:	Bc. Tomáš Stryšovský
Title:	Study of catalytic hydrogenation of CO ₂ using In _x O _y catalysts
Type of paper:	Master thesis
Department:	Department of Physical Chemistry
Supervisor:	Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
The year of presentation:	2021
Abstract:	This diploma thesis is focused on preparation of In ₂ O ₃ particles of various sizes and their use as catalyst for the catalytic hydrogenation of CO ₂ . It is also focused on preparation of In ₂ O ₃ composite with Cu nanoparticles and subsequent study of catalytic activity of this composite, also in the CO ₂ hydrogenation reaction. The measured data demonstrate the effect of In ₂ O ₃ nanoparticle size on its catalytic efficiency.
Keywords:	Nanoparticles, Indium(III) oxide, heterogeneous catalysis, hydrogenation of CO ₂ , methanol synthesis, copper
Number of appendices:	2
Number of pages:	91
Language:	Czech

Prohlašuji, že jsem uvedenou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. s použitím odborné literatury a odborných článků uvedených v seznamu literatury a s využitím laboratorního vybavení přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

Bc. Tomáš Stryšovský

Poděkování:

V první řadě bych rád poděkoval vedoucímu své diplomové práce doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za odborné vedení, rady, připomínky a rovněž za jeho čas a ochotu. V neposlední řadě bych rovněž rád poděkoval Mgr. Martině Kubíkové za pomoc s měřeními na mikroreaktoru a laborantce katedry Karle Slavičkové za pomoc s laboratorními aspekty mé práce.

Obsah

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1. Katalýza	9
2.1.1. Koncepty a principy v heterogenní katalýze	10
2.2. Chemická kinetika	14
2.2.1. Katalyzovaná reakce	16
2.2.1.1. Mechanismy heterogenní katalýzy	17
2.3. CO₂	21
2.3.1. Záchyt CO ₂	21
2.3.2. Přímé využití CO ₂	21
2.3.3. Konverze na jiné sloučeniny	22
2.3.3.1. Výroba syntézního plynu	23
2.3.3.2. Produkce CO	23
2.3.3.3. Produkce metanu	24
2.3.3.4. Produkce metanolu	25
2.3.3.5. Produkce dimethyletheru	28
2.3.3.6. Produkce močoviny	28
2.3.3.7. Produkce dimethylkarbonátu	28
2.3.3.8. Produkce polyuretanu	29
2.3.3.9. Mineralizace	29
2.3.4. Hydrogenace CO ₂ na površích kovů	30
2.4. Oxid inditý	32
2.5. Heterogenní katalyzátory	34
2.5.1. Příprava nanočástic In ₂ O ₃	35
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	41
3.1. Chemikálie	41
3.2. Přístrojové vybavení	41
3.3. Pracovní postupy	42
3.4. Výsledky	44
3.4.1. Charakterizace vzorků před katalýzou	44
3.4.2. Katalytická aktivita pro hydrogenaci CO ₂	53
3.4.3. Charakterizace katalyzátorů po katalýze	70
3.5. Diskuze	76
3.5.1. Příprava nanočástic In ₂ O ₃ a jejich modifikace mědí	76
3.5.2. Katalytická aktivita pro CO ₂ Hydrogenaci	78
3.5.3. Charakterizace katalyzátorů po katalýze	82
4. ZÁVĚR	84
5. SUMMARY	86
6. POUŽITÁ LITERATURA	88

1. Úvod

Skleníkové plyny tvořené hlavně vodní parou (36-70 %), oxidem uhličitým (9-26 %), metanem (4-9 %) a ozonem (3-7 %) se v atmosféře naší planety vyskytují odjakživa a jsou důležité pro samotnou existenci života. Od dob průmyslové revoluce se k nim ale přidaly ještě lidskou činností vytvořené, neboli antropogenní skleníkové plyny tvořené hlavně oxidem uhličitým, metanem, oxidem dusným, fluorovanými uhlovodíky, hydrofluorovanými uhlovodíky a fluoridem sírovým. Tyto uměle vytvořené skleníkové plyny jsou hlavní příčinou globálního oteplování a nejzastoupenější je právě CO₂, který k němu přispívá až ze 60 %. (1)(2)

Pro snižování emisí CO₂ funguje v přírodě přirozený uhlíkový cyklus, který zabezpečuje výměnu CO₂ mezi Zemí a její atmosférou. CO₂ je tak rozpuštěn ve vodě, spotřebován rostlinami na fotosyntézu, spotřebován mikroorganismy v oceánu, reaguje s jinými sloučeninami, je zabudováván do minerálů nebo zůstává volně v atmosféře. Koncentrace CO₂ v atmosféře se ale od dob průmyslové revoluce až do 60. let 20. stol. zvyšovala rychlostí 1 ppm/rok a od té doby dokonce rychlostí 2 ppm/rok. Jeho emise se tak nestačí odbourávat a jeho koncentrace v atmosféře tak stoupla z původních cca 280 ppm na dnešních 400 ppm a stále stoupá. (1)(2)(3)

Podle IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) jsou za $\frac{3}{4}$ emisí CO₂ zodpovědná fosilní paliva a za zbytek zásahy do krajiny (např. odlesňování). Dohromady je to přes 30 Gt za rok. Těžba fosilních paliv funguje jako dvojitý zdroj CO₂. CO₂ se uvolňuje během samotné těžby a další se uvolňuje jako produkt jejich hoření. Přímým následkem uvolňování tak velkého množství emisí bylo narušení rovnováhy termodynamiky Země a atmosféry, což vede k okyselování oceánů a globálnímu oteplování. První předpověď, že emise CO₂ vzniklé spalováním fosilních paliv mohou vést ke globálnímu oteplování, vyslovil už kolem roku 1880 švédský fyzik a chemik Svante Arrhenius, ale tato teorie byla v té době velmi kritizována. V roce 1938 ji potvrdil Guy Stewart Callendar pozorováními změny teploty klimatu popsané ve své teorii nazvané Callendarův efekt, ale ani pak nebyl na tento problém příliš brán zřetel a snaha snížit emise CO₂ a zpomalit globální oteplování je tak spíše záležitostí posledních cca 30ti let. (1)(2)(4)

Emise CO₂ je obecně možné snížit čtyřmi způsoby. Prvním je celkové snížení spotřeby energie, což je ale v dnešním světě prakticky nereálné. Druhým způsobem je nahrazení fosilních paliv jinými zdroji energie. To je ale v blízké budoucnosti rovněž

nereálné, jelikož by to bylo neekonomické. Třetím je záchyt a uchovávání CO₂ v podzemí nebo v oceánech. Existují zde ale obavy o bezpečnost takových úložišť, a navíc tato technologie už naráží na své limity. Čtvrtým způsobem je recyklace CO₂ jeho přímým využitím nebo konverzí na jiné sloučeniny. V centru pozornosti je hlavně konverze na jiné sloučeniny, jelikož konverze na vhodné sloučeniny pomocí efektivní metody může v budoucnu nahradit ropu a zemní plyn, a tím výrazně přispět ke snížení emisí. (1)(2)(5)

Ke konverzi CO₂ na jiné sloučeniny existují dva přístupy: elektrochemická redukce a populárnější termokatalytická redukce. V obou případech ale narážíme na problémy, hlavně se jedná o potřebu značného množství energie a obtížnou aktivaci oxidu uhličitého způsobenou jeho termodynamickou a chemickou stabilitou. První problém se dá vyřešit využitím energie z obnovitelných zdrojů. Stabilita CO₂ je podstatně větší problém a je jí potřeba řešit vhodnými reakčními podmínkami a použitím vhodného katalyzátoru. (4)(6)

V rámci této práce je studováno využití In₂O₃ jako katalyzátoru pro konverzi CO₂. Tento oxid vykazuje dobré výsledky pro katalytickou hydrogenaci CO₂ na metanol, ale ve srovnání s ostatními katalyzátory se mu věnuje jen omezené množství studií, přičemž nemalá část jsou teoretické DFT studie. V této studii budou připraveny nanočástice In₂O₃ o čtyřech různých velikostech, které budou využity jako katalyzátor, ať už samostatně nebo jako podpůrný materiál pro nanočástice mědi. Následně bude srovnána katalytická aktivita připravených katalyzátorů a množství produktů hydrogenace CO₂, kterými jsou primárně CH₃OH, CO a CH₄.

2. Teoretická část

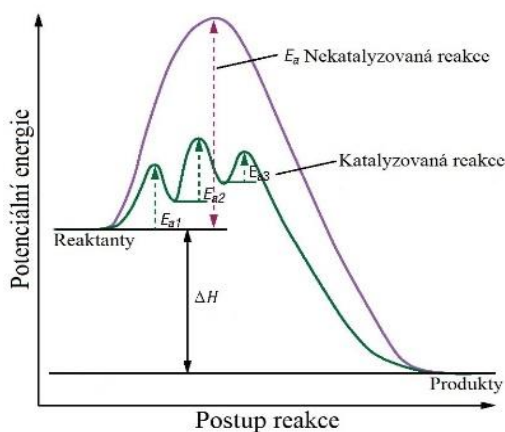
2.1. Katalýza

Katalýza je proces, při kterém dochází následkem přidavku další látky do reakčního systému k modifikaci rychlosti reakce, obvykle k její akceleraci, prostřednictvím snížení aktivační energie reakce přechodem na jinou reakční cestu (Obrázek 1). Rozdíl energií reaktantů a produktů (reakční entalpie) se přitom nemění. Této přidané látce se říká katalyzátor. V průběhu katalýzy vstupuje katalyzátor do vazby s molekulami reaktantů a tvoří s nimi intermediáty. Na konci reakce se katalyzátor opět uvolní a může vstoupit do reakce s dalšími molekulami reaktantů. Celkové množství katalyzátoru se tak v průběhu celé reakce nemění. Pokud by v průběhu reakce docházelo ke snižování jeho koncentrace, je vhodnější nazývat tento "katalyzátor" aktivátorem. Dále je důležité zmínit, že katalýza ovlivňuje pouze rychlost reakce, nikoli její rovnováhu. Urychlená je tedy dopředná i zpětná reakce. Jedinou výjimku zde představuje autokatalytická reakce. (7)(8)(9)

Jevem opačným ke katalýze je inhibice nebo též negativní katalýza. Přidanou látku zde nazýváme inhibitor nebo katalytický jed. Funkcí inhibitoru je zpomalit nebo úplně zastavit probíhající reakci. Princip jeho působení se dá rozdělit do tří kategorií:

- 1) Snižování koncentrace volného reaktantu tvorbou nereaktivního komplexu.
- 2) Snižování koncentrace aktivního katalyzátoru tvorbou neaktivního komplexu.
- 3) Zastavení řetězové reakce destrukcí přenašečů řetězce. (10)

Nejběžnějšími typy katalýzy jsou homogenní katalýza, heterogenní katalýza a samostatně uváděná enzymatická katalýza. Méně běžnými typy jsou intramolekulární katalýza (katalyzátorem je určitá část reagující molekuly) a autokatalýza (jeden z produktů reakce je zároveň katalyzátorem). (9)(11)



Obrázek 1: Průběh katalyzované reakce (12)

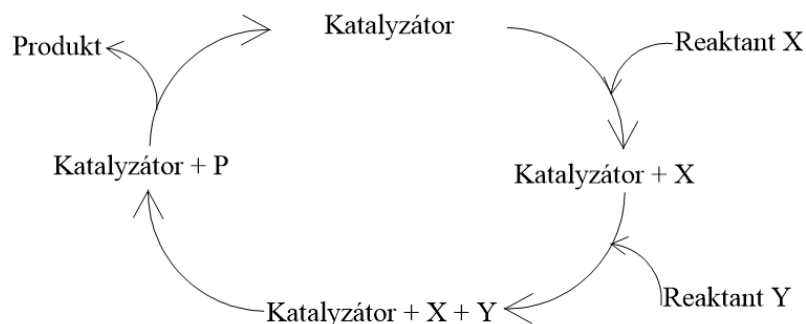
Heterogenní katalýza

Při heterogenní katalýze jsou reaktanty a katalyzátor v odlišných fázích. Katalyzátorem je obvykle pevná látka a reaktanty jsou plynné nebo kapalné. Chemická reakce zde probíhá výhradně na povrchu katalyzátoru, a je tak nutné, aby alespoň jeden reaktant na něj byl adsorbován. Síla této vazby je pak jeden z hlavních faktorů ovlivňujících aktivitu katalyzátoru. K zajištění vysoké aktivity je potřeba, aby byla vazba dostatečně silná na to, aby byl jeho povrch zcela pokryt reaktanty. Zároveň musí ale být dostatečně slabá, aby se mohly produkty dostatečně rychle desorbovat. Pokud je desorpce příliš pomalá, z produktů se stává inhibitor. Síla chemisorpce pak závisí hlavně na teplotě a povaze katalyzátoru. (7)(9)(10)

2.1.1. Koncepty a principy v heterogenní katalýze

Princip katalytického cyklu

Princip katalytického kruhu (Obrázek 2) je nejzákladnější princip v katalýze, který je platný pro všechny její typy. Katalyzátor je podle něj látka, která transformuje reaktanty na produkty přes nepřerušovaný a opakovaný cyklus základních kroků. Katalyzátor je v rámci tohoto kruhu součástí reaktivních intermediátů a na konci cyklu je obnoven do původní podoby. Ve své nejběžnější podobě má katalytický cyklus čtyři části: čistý katalyzátor, katalyzátor s jedním naadsorbovaným reaktantem, katalyzátor s dvěma naadsorbovanými reaktanty a katalyzátor s naadsorbovaným produktem. Následuje opět čistý katalyzátor, čímž se kruh uzavře. Katalyzátor musí být schopný absolvovat více než jeden cyklus, pokud toho není schopen, jedná se o reaktant. Na základě tohoto principu se aktivita katalyzátoru definuje jako počet cyklů za jednotku času. Životnost katalyzátoru je počet cyklů, které je schopen absolvovat, než dojde k jeho deaktivaci. (8)(11)



Obrázek 2: Katalytický cyklus

Sabatierův princip

Princip pojmenovaný po Paulu Sabatierovi předpokládající existenci nestabilního intermediátu vzniklého reakcí povrchu katalyzátoru a alespoň jednoho reaktantu. Tento intermediát musí být dostatečně stabilní, aby mohl vznikat v dostatečném množství a zároveň dostatečně nestabilní, aby se mohl rozkládat na produkty. Tento princip je spojený s lineárními vztahy pro volnou energii pracujícími s reakčním teplem (termodynamická kvantita) a aktivační bariérou (kinetická kvantita). Příkladem je Brønstedův vztah ve tvaru:

$$\Delta E = a\Delta q \quad (1)$$

kde E je aktivační energie, q reakční teplo a a empirický parametr. Tyto vztahy tvoří můstek mezi kinetikou a termodynamikou a společně se Sabatierovým principem umožňují sestavení takzvaných sopkových grafů (volcano plots). Tyto grafy se obvykle sestavují tak, že se kvantita korelující s rychlostí reakce (např. pozice katalyzátoru v PSP, teplo adsorpce reaktantů atd.) vynese proti stabilitě intermediátu. Z hotového grafu je pak možné odvodit závislost rychlosti reakce na teplotě pro jednotlivé katalyzátory. (11)(13)

Princip aktivních míst

Tento princip přímo vychází ze Sabatierova principu, jelikož ten pro existenci nestabilního intermediátu vyžaduje chemickou vazbu mezi reaktantem a povrchem katalyzátoru v určitých místech. Na základě tohoto principu pak Langmuir formuloval svůj model chemisorpce na povrchu kovů a vytvořil tak svou adsorpční izotermu. V tomto modelu předpokládal, že na povrchu kovu existují identická aktivní místa schopná vázat molekuly, ovšem už on sám si byl vědom toho, že se jedná pouze o aproximaci a skutečná aktivní místa identická vůbec nejsou, přičemž jejich aktivita je závislá na různých faktorech (defekty na povrchu, různá koordinační čísla povrchových atomů atd.). Vliv těchto faktorů na aktivitu je možné eliminovat, pokud je reakce necitlivá na povrchovou strukturu katalyzátoru, jelikož zde všechna aktivní místa vykazují stejnou aktivitu. Toto chování kupodivu vykazuje většina heterogenně katalyzovaných reakcí, jelikož se u nich povrch katalyzátoru, ve snaze snížit povrchovou energii, přizpůsobuje podmínkám reakce. Na druhou stranu, toto chování komplikuje studium aktivních míst, jelikož je třeba je studovat v průběhu reakce. (11)(13)

Modifikátory

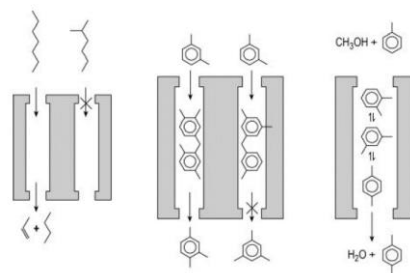
V průmyslu je běžnou praxí používat k úpravě vlastností katalyzátorů modifikátory. Modifikátory je možné dělit do dvou kategorií: promotéry a jedy. Promotérem je obvykle samostatně katalyticky neaktivní látka, která má příznivý vliv na vlastnosti katalyzátoru (aktivita, selektivita, životnost atd.). Katalytický jed je naopak látka, která zhoršuje vlastnosti katalyzátoru. Toto dělení v mnoha případech není tak jednoznačné, jelikož použití katalytického jedu může zabránit tvorbě některých vedlejších produktů a zvýšit tak selektivitu. Toho dosahují buď selektivní inhibicí tvorby některých produktů nebo omezením rychlosti reakce a snížením teploty, což učiní tvorbu některých produktů nevýhodnou (obzvláště významné u exotermických reakcí). V těchto případech je jed zároveň i promotérem. Otrava katalyzátoru a úplné zastavení reakce může být někdy rovněž žádoucí, jelikož je tak možné zastavit některé vícestupňové reakce, a získat tak jinak nezískatelné meziprodukty. (11)(13)(14)

Povrchová koordinační chemie

Lokální struktura povrchových komplexů vytvářených atomy nebo molekulami je často podobná molekulovým koordinačním komplexům. Díky tomuto chování je možné uspokojivě popsat celou řadu důležitých povrchových jevů na povrchu pevného katalyzátoru v rámci povrchové koordinační chemie a organometalické chemie. Tento přístup je v přímém rozporu s pásovou teorií (band theory), která se snaží najít korelaci mezi katalytickou aktivitou a elektrickými vlastnostmi materiálu. (11)(13)

Koncept tvarové selektivity

Poměrně jednoduchý koncept pracující s katalyzátory imobilizovanými v pórech některých pravidelných krystalických materiálů, nejčastěji se jedná o zeolity. Velikost pórů ovlivňuje, které výchozí látky se mohou účastnit reakce, jaké intermediáty mohou vznikat a které produkty mohou opustit póry (Obrázek 3). Hlavní uplatnění tento koncept nalézá v organické chemii, jelikož umožňuje selektivní přeměnu jen určitého izomeru ze směsi. (11)(13)



Obrázek 3: Koncept tvarové selektivity (13)

Fenomén přelévání (Spillover phenomena)

Tento termín se obvykle používá k vysvětlení nelineárních efektů (synergií) kombinace chemicky rozdílných komponent tvořících pevný katalyzátor na jeho efektivitu. Jeho princip spočívá v přenosu aktivní částice adsorbované nebo vytvořené na jedné fázi (donor) do druhé fáze (akceptor), která za stejných podmínek není schopna tuto aktivní částici vytvořit ani adsorbovat. Nejznámějším příkladem tohoto fenoménu je přesun molekul vodíku naadsorbovaných na Pt na WO_3 za vzniku takzvaného wolframového bronzu. Méně známým, ale katalyticky velmi významným příkladem je přelévání kyslíku v rámci směsných oxidů, kdy se z katalyticky neaktivního oxidu může stát aktivní. (11)(13)

Interakce aktivní fáze a podpůrného materiálu

Jedná se o jevy spojené s některými typy katalyzátorů (aktivní fáze na nosiči), které souvisejí s volnou povrchovou energií komponent a volnou energií na jejich rozhraní. Tyto interakce mají poměrně výrazný vliv na morfologii, fyzikální vlastnosti, a tím i katalytickou aktivitu, což je obzvláště výrazné u malých částic, jakými jsou nanočástice drahých kovů. V případě těchto malých částic s velkou povrchovou energií jsou tyto interakce jedním ze způsobů, jak zabránit jejich aglomeraci, ale je nutné brát v potaz, že změny vlastností nosiče za vysokých teplot mohou mít takový vliv, že mohou způsobovat aglomeraci nebo enkapsulaci těchto částic, čímž dochází ke snížení katalytické aktivity katalyzátoru nebo k jeho úplnému znehodnocení.

Oxidy používané jako aktivní fáze mají ve srovnání s kovy výrazně nižší volnou povrchovou energii a tyto interakce se tak u nich projevují mírně odlišným způsobem. Největší roli u nich hrají fenomény šíření (spreading) a smáčení (wetting), které se projevují nad Tammannovou teplotou (polovina jejich teploty tání). Aktivní fáze se po dosažení této teploty stává mobilní a smáčí povrch nosiče za tvorby monovrstvy. Jak

u kovů, tak u oxidů platí, že dispergace aktivní fáze na nosiči je závislá na teplotě kalcinace nebo redukce. (11)(13)

Fázová kooperace a koncept izolace aktivních míst

Oba koncepty nalézají uplatnění v případě oxidací. Koncept fázové kooperace předpokládá existenci dvou aktivních fází (např. α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ a γ - Bi_2MoO_6), které spolu kooperují. Jedna z nich je katalyticky aktivní a druhá provádí její zpětnou oxidaci.

Koncept izolace aktivních míst je spojován hlavně se selektivní oxidací a amoxidací, kde je klíčový pro získání požadovaných produktů částečné oxidace. Předpokládá existenci aktivních míst (reaktivních kyslíkových atomů), které jsou vzájemně separovány nebo jsou ve skupinkách. Množství a rozmístění těchto aktivních míst ve skupince určuje reakční cestu, a tím i možné produkty. Samostatná aktivní místa jsou buď neaktivní nebo produkují alylové radikály. (11)(13)

2.2. Chemická kinetika

Chemická kinetika je částí fyzikální chemie, která se zabývá studiem rychlostí chemických reakcí a jejich reakčních mechanismů, což je v kontrastu s termodynamikou, která se zabývá hlavně směrem reakce prostřednictvím studia změn energie mezi počátečním a konečným stavem, ale o rychlosti a mechanismu reakce neříká nic. (11)(15)

Jedním z důvodů, proč je chemická kinetika důležitá, je porozumění mechanismu chemické reakce a jeho správný popis, což umožňuje určit, jaký je nejpraktičtější/nejjednodušší způsob provedení konkrétní reakce. Některé průmyslově používané reakce tak umožňují volbu mezi několika reakčními mechanismy prostřednictvím úpravy reakčních podmínek. (16)

Rychlost chemické reakce je možné definovat jako rychlost, jakou se spotřebovávají reaktanty a jakou vznikají produkty. Nejčastěji se uvádí jako změna koncentrací nebo počtu molekul reaktantů a produktů za jednotku času. V případě jednoduché reakce $A + B \rightarrow C$ je rychlost možné zapsat jako:

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} \quad (2)$$

n_x zde označuje látková množství, t čas a V objem systému. V případě reakcí probíhající za konstantního objemu, je možné tento vztah zjednodušit na:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} \quad (3)$$

kde c_X označuje koncentrace. (11)(15)(16)

Závislost reakční rychlosti na vnějších podmínkách reakce (jmenovitě koncentraci a času) je možné zapsat pomocí kinetické (rychlostní) rovnice. Ta může nabývat tvaru:

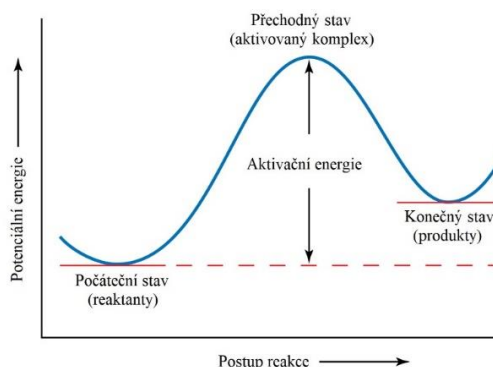
$$r = \frac{1}{\nu_X} \frac{dc_X}{dt} = k c_X^\alpha c_Y^\beta \dots \dots \dots \quad (4)$$

kde k značí rychlostní konstantu, ν_X značí stechiometrické koeficienty a α, β, \dots jsou dílčí reakční řády. (11)(15)

Vliv teploty na rychlost reakce, konkrétně na rychlostní konstantu, popisuje tzv. Arrheniova rovnice ve tvaru:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

ve které A označuje frekvenci srážek mezi molekulami a E aktivační energii. Obecně přijímaným pravidlem zde je, že zvýšení reakční teploty o 10°C zdvojnásobí rychlost reakce. Aktivační energie je minimální množství energie potřebné ke vzniku produktů (Obrázek 4), ve většině případů je to desetinásobek energie potřebné k rozbití vazby ve výchozí látce. (16)



Obrázek 4: Průběh potenciální energie během reakce (16)

Reakce pseudoprvního řádu

Studium složitějších reakcí a jejich popis pomocí kinetiky vyššího řádu (druhý řád a vyšší) je poměrně obtížné, jelikož je potřeba sledovat koncentraci všech reaktantů, což mnohdy není reálně uskutečnitelné. Další komplikaci představuje to, že k určení reakční rychlosti je potřeba určitá koncentrace všech reaktantů, což v případě vysoké ceny reaktantů experiment značně prodražuje. Pro snížení nákladů a zjednodušení výpočtů se

tak běžně používá kinetika pseudoprvního řádu. V případě reakce s dvěma reaktanty je jeden reaktant v takovém nadbytku, že je jeho koncentrace v průběhu reakce prakticky konstantní a vliv její změny na rychlost reakce je tak možné zanedbat. Rychlost reakce je tak závislá pouze na změně koncentrace reaktantu, kterého je méně. V případě, že je v nadbytku reaktant Y, má rychlostní rovnice tvar:

$$-\frac{dc_X}{dt} = kc_X \quad \text{kde } c_Y = k'/c_X \quad (5)$$

Jak je z rovnice patrné, jedná se defacto o zjednodušení druhého řádu na první řád. Zanedbáním změny koncentrace jednoho reaktantu se jedná o aproximaci a přesnost výpočtu je tak nižší než při použití kinetiky odpovídajícího řádu, ale pro většinu aplikací je dostatečná. (11)(15)(17)

2.2.1. Katalyzovaná reakce

Nejzákladnějším mechanismem katalyzované reakce je adsorpce reaktantů v aktivním místě katalyzátorů a jejich následné přeměně na produktu. Nejjednodušší možný případ, což je adsorpce jednoho reaktantu a jeho přeměna na produkt je možné zapsat jako:



X zde značí reaktant, L_V volné aktivní místo, XL katalyzátor s adsorbovaným reaktantem a P produkt. Rovnovážná konstanta adsorpce má v tomto případě tvar:

$$K_{ads} = \frac{c_{XL}}{c_X c_{L_V}} \quad (7)$$

c_{L_V} značí koncentraci volných aktivních míst, c_{XL} celkovou koncentraci adsorbovaného reaktantu a c_X koncentraci volného reaktantu. Koncentraci adsorbovaného reaktantu je pomocí experimentálně dostupných veličin možné určit ze vztahu:

$$c_{XL} = \frac{K_{ads} c_X c_{L_0}}{1 + K_{ads} c_X} \quad (8)$$

Ten vznikl spojením Rovnice 7 a tzv. bilance aktivních míst, která definuje c_{L_0} (celková koncentrace aktivních míst) jako součet c_{L_V} a c_{XL} . V případě plynného adsorbátu je stupeň pokrytí povrchu určen vztahem:

$$\Theta = \frac{bp_X}{1+bp_X} \quad \text{kde } b = \frac{K_{ads}}{RT} \quad (9)$$

T je termodynamická teplota, p_X parciální tlak adsorbovaného plynu a R univerzální plynová konstanta. V tomto tvaru je tento vztah rovněž známý jako Langmuirova adsorpční izoterma. Rychlostní rovnice má v tomto jednoduchém případě (Rovnice 6) tvar:

$$r = \frac{k_3 b p_X}{1 + b p_X} \quad (10)$$

b je v Rovnici 9 definovaná adsorpční konstanta. V případě, že je produkt k povrchu katalyzátoru vázán silně, tato rovnice přechází na tvar:

$$r = \frac{k_3 b_X p_X}{b_P p_P} \quad (11)$$

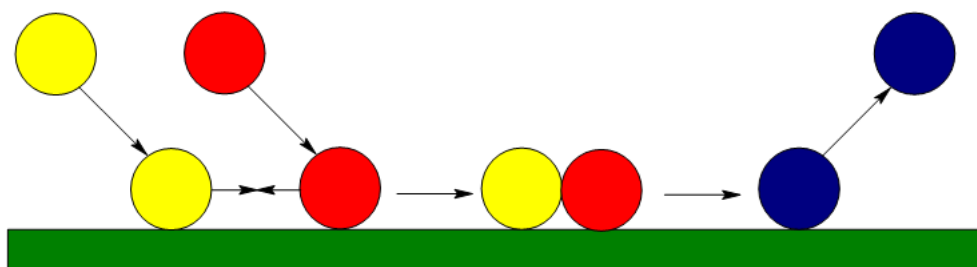
p_X je parciální tlak adsorbátu, p_P parciální tlak adsorbovaného produktu, b_X adsorpční konstanta výchozí látky a b_P adsorpční konstanta produktu. V tomto případě působí produkt reakce jako katalytický jed. Obdobné rovnice jako v případě plynů (9 a 10) platí i pro adsorpci z roztoku, jen se nepočítá s parciálními tlaky ale s koncentracemi.

V závislosti na koncentraci výchozí látky může nastat jeden ze dvou krajních případů. Při vysoké koncentraci je reakční rychlost závislá pouze na jejím parciálním tlaku. V případě nízké koncentrace je rovna součinu jejího parciálního tlaku a množství katalyzátoru. Vliv parciálního tlaku se dá dobře demonstrovat na příkladu plynného adsorbátu. Pokud je jeho tlak nízký, rychlostní rovnice přechází na tvar odpovídající prvnímu řádu. V případě vysokého tlaku přechází na tvar typický pro nultý řád. Ve tvaru jako v Rovnici 10 je pouze mezi těmito dvěma extrémy. (8)(11)(15)

2.2.1.1. Mechanismy heterogenní katalýzy

V literatuře jsou obvykle popsány pouze dva mechanismy heterogenní katalýzy, které reprezentují krajní případy. Prvním je Langmuirův-Hinshelwoodův (LH). U většiny povrchově katalyzovaných reakcí se předpokládá, že probíhají právě tímto mechanismem. Druhým je Eleyův-Ridealův mechanismus, který byl identifikován jen u několika reakcí. Příkladem může být reakce $H(g)$ a $D(ads)$ za vzniku $HD(g)$. Pouze vzácně zmiňovaným je Mars-Van Krevelenův mechanismus, který se používá k popisu selektivních oxidací uhlovodíků. (8)(9)(11)

Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus



Obrázek 5: Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus

Tento mechanismus byl představen Cyrilem Normanem Hinshelwoodem v roce 1926 v jeho díle *The Kinetics of Chemical Change* jako další rozvoj starší Langmuirovy myšlenky. Tento mechanismus předpokládá, že reaktanty jsou nejprve samostatně adsorbovány na povrchu katalyzátoru a následně mezi sebou reagují za vzniku produktu, který je v posledním kroku reakce desorbován (Obrázek 5). Z toho důvodu zde lze očekávat rychlostní rovnici druhého řádu ve tvaru:

$$r = k\Theta_X\Theta_Y \quad (12)$$

Pokud do této rovnice dosadíme Θ_X a Θ_Y z Langmuirovy adsorpční izotermy, dostaneme vztahy pro pokrytí povrchu oběma reaktanty:

$$\Theta_X = \frac{K_{ads_X}p_X}{1 + K_{ads_X}p_X + K_{ads_Y}p_Y} \quad (13)$$

$$\Theta_Y = \frac{K_{ads_Y}p_Y}{1 + K_{ads_X}p_X + K_{ads_Y}p_Y} \quad (14)$$

a následně rychlostní rovnici ve finálním tvaru:

$$r = \frac{kK_{ads_X}K_{ads_Y}p_Xp_Y}{(1 + K_{ads_X}p_X + K_{ads_Y}p_Y)^2} \quad (15)$$

Za předpokladu, že se oba reaktanty vážou slabě, což je ideální případ, tato rovnice přechází na jednodušší tvar:

$$r = kp_Xp_Y \quad (16)$$

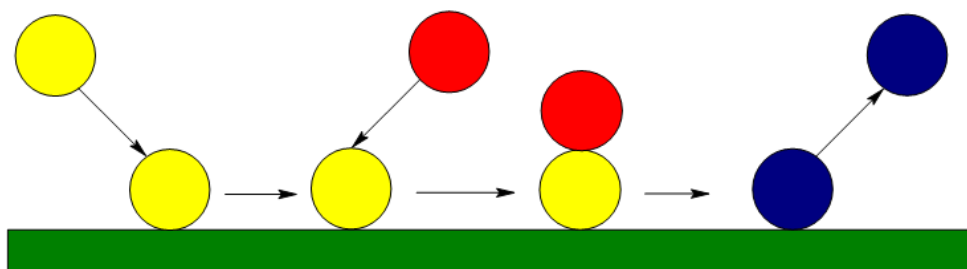
V případě, že je jeden reaktantů vázán silně a jeden slabě rovnice přejde na tvar:

$$r = \frac{k_3K_{ads_X}p_X}{K_{ads_Y}p_Y} \quad (17)$$

V reálném systému se situace komplikuje v případě silné adsorpce produktu nebo přítomností katalytického jedu. Tyto situace jsou ale daleko nad rámec tohoto textu.

Obdobně jako v případě jednoduché reakce zmíněné v předchozí kapitole jsou všechny konstanty v rychlostní rovnici závislé na teplotě. Hodnoty rychlostní konstanty i adsorpční konstanty s růstem teploty obvykle rovněž rostou. Za určitých podmínek ale může dojít k situaci, kdy bude hodnota adsorpční konstanty s rostoucí teplotou klesat. Toto chování značně komplikuje vyjádření závislosti rychlostní konstanty na teplotě, jelikož jednoduchý tvar Arrheniovy rovnice je zde nepoužitelný. (8)(9)(11)

Eley-Rideal mechanismus



Obrázek 6: Eley-Rideal mechanismus

Tento mechanismus byl poprvé představen v roce 1939 Eleyem a Ridealem v souvislosti s prací popisující reakce vodíku na kovech. Dnes se používá hlavně k popisu komplikovanějších případů. Mechanismus předpokládá situaci, kdy se nejprve adsorbuje jeden reaktant a druhý do něj následně naráží (Obrázek 6). Produkt jejich vzájemné reakce se pak z povrchu desorbuje. Předpokládá se, že rychlost tvorby produktu závisí na stupni pokrytí povrchu Θ_X a parciálním tlaku p_Y . Tuto závislost je možné zapsat jako:

$$r = k\Theta_X p_Y \quad (18)$$

Pokud známe Langmuirovu adsorpční izotermu pro reaktant X, je možné reakční rovnici vyjádřit i pomocí parciálního tlaku p_X . V tomto případě bude mít tvar:

$$r = \frac{kK_{ads_X} p_X p_Y}{1 + K_{ads_X} p_X} \quad (19)$$

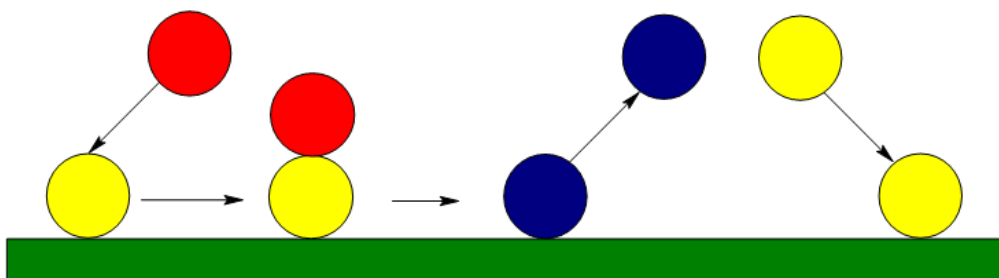
Je dobré zmínit, že ekvivalentní rovnici je možné sestavit, když budeme předpokládat, že reaktanty X a Y se adsorbují na jiném typu míst. K vyjádření reakční rychlosti se tak použijí dvě separátní Langmuirovy izotermy:

$$r = k \frac{K_{ads_X} p_X}{1 + K_{ads_X} p_X} \frac{K_{ads_Y} p_Y}{1 + K_{ads_Y} p_Y} \quad (20)$$

Rychlost reakce je zde značně závislá na p_X . Pokud je tento parciální tlak vysoký, je povrch katalyzátoru pokryt téměř úplně a rychlost reakce je rovna kp_Y . Rychlost

určujícím krokem je zde frekvence nárazů reaktantu Y do adsorbovaného reaktantu X. V případě nízkého parciálního tlaku je rychlost reakce úměrná $k p_X p_Y$. Rychlost reakce tedy závisí na stupni pokrytí povrchu katalyzátoru Θ_X . (8)(9)(11)

Mars-Van Krevelenův mechanismus



Obrázek 7: Mars-Van Krevelenův mechanismus

Jak již bylo zmíněno, jedná se o mechanismus primárně používaný k popisu selektivní oxidace uhlovodíků. Mechanismus předpokládá, že na molekulu, která je na povrchu již naadsorbovaná se naadsorbují další molekula. Následuje jejich vzájemná reakce a desorpce produktu za vzniku volného místa. V posledním kroku se do tohoto volného místa naadsorbují další molekula (Obrázek 7). Zjednodušeně je tento proces možno zapsat jako:



\square reprezentuje volné místo na povrchu. Adsorpce nové molekuly na povrch je uvedena až jako poslední, jelikož volné místo, do kterého se adsorbují, vzniklo až v průběhu reakce a před reakcí tak nebylo na katalyzátoru přítomno. Rychlostní rovnice pro tyto procesy mají tvar:

$$r_1 = k_1 \Theta_Y p_X \quad a \quad r_2 = k_2 \Theta_{\square} p_Y \quad (22)$$

Θ_{\square} je stupeň pokrytí povrchu volnými místy. Za předpokladu, že $r_1 = r_2$ pak můžeme sestavit rychlostní rovnici pro celou rovnici ve tvaru:

$$r = \frac{k_1 k_2 p_X p_Y}{k_1 p_X + k_2 p_Y} \quad (23)$$

V závislosti na velikosti rozdílů velikostí mohou nastat dva limitní případy. Pokud $k_1 \ll k_2$, tak rychlostní rovnice přejde na tvar:

$$r = k_1 p_X \quad (24)$$

V opačném případě, tedy $k_1 \gg k_2$, pak získává tvar (8):

$$r = k_2 p_Y \quad (25)$$

2.3. CO₂

Oxid uhličitý je bezbarvý plyn nakyslého zápachu těžší než vzduch. Jeho molekula je lineární a je složena ze dvou atomů kyslíku a jednoho atomu uhlíku v hybridizaci *sp*. Je rozpustný ve vodě i méně polárních rozpouštědlech. Dále je nehořlavý, netoxický, nekorozivní, snadno zkapalnitelný a v kapalném stavu snadno skladovatelný a přepravitelný. Velké množství ho vzniká spalováním fosilních paliv při dostatečném přístupu kyslíku, a díky tomu je z něj velmi hojný, snadno dostupný, levný a hlavně obnovitelný zdroj uhlíku, který je možné z ovzduší nebo z výfukových plynů zachytávat a následně dále využívat, ať už přímo nebo jako surovinu pro výrobu jiných chemikálií. (5)(18)(19)

2.3.1. Záchyt CO₂

Aby bylo možné odpadní CO₂ využít, je ho třeba nejprve zachytit. Je možné ho zachytávat přímo z ovzduší, ale ze zřejmých důvodů je jeho záchyt realizován přímo u podniků spalujících fosilní paliva. Existuje několik použitelných technologií, ovšem nejpropracovanější a nejdéle používanou je PCC (post-combustion carbon capture), která je používaná už od sedmdesátých let minulého století jako levný zdroj CO₂ pro EOR (enhanced oil recovery). PCC může fungovat na principu rozpouštědlové absorpce-desorpce, membránové separace, adsorpce nebo mineralizace. (1)

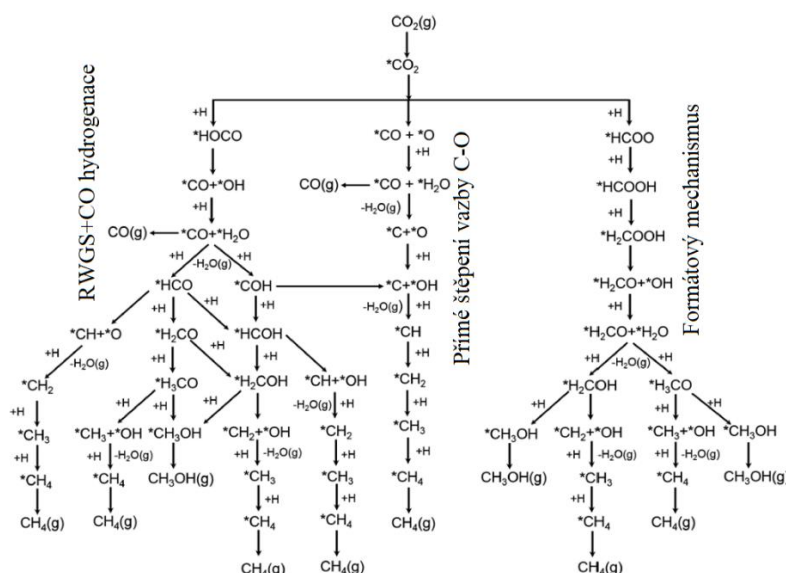
2.3.2. Přímé využití CO₂

Jednou z možností recyklace zachyceného CO₂ je jeho přímé využití pro výrobu sycených nápojů a suchého ledu nebo jako náplň hasicích přístrojů, rozpouštědlo, chladicí médium, procesní kapalinu nebo pro pěstování mikrořas. Tímto způsobem je ale využito jen malé množství zachyceného oxidu uhličitého a vliv jeho přímého využití na snižování jeho koncentrace v ovzduší je tak mizivý. (1)(2)

2.3.3. Konverze na jiné sloučeniny

Konverze oxidu uhličitého na jiné sloučeniny je slibný, a proto velmi studovaný způsob, jak snižovat jeho koncentraci v ovzduší. Pro plošné využití CO₂ jako suroviny je ale nejdříve nutné vyřešit dva hlavní problémy. Prvním problémem je zdroj energie a vodíku, který nebude produkovat emise CO₂. Druhým problémem je termodynamická stabilita a nízká reaktivita molekul CO₂ (disociační energie je 1072 kJ/mol). U prvního problému lze očekávat, že bude v blízké budoucnosti vyřešen využitím energie z obnovitelných zdrojů. Nízká reaktivita CO₂ je ale větší problém, který je nutné řešit optimalizací reakčních podmínek a volbou vhodného katalyzátoru. (5)(6)

Nejvíce studovanými reakcemi v této oblasti jsou syntéza metanolu, CO, methanu a vyšších uhlovodíků (Obrázek 8). V menší míře pak syntéza dimethyletheru, močoviny, dimethylkarbonátu a polyuretanů. Tyto reakce budou rozebrány dále. (1)(2)



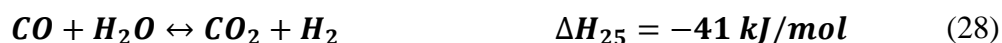
Obrázek 8: Reakční mechanismy hydrogenace CO₂ pro tvorbu CO, CH₄ a CH₃OH. (4)

Pro katalytickou hydrogenaci CO₂ je možné použít homogenní i heterogenní katalyzátory. Homogenní katalyzátory vykazují obecně velmi dobrou aktivitu i selektivitu, ale jejich znovuvyužití je problematické. Heterogenní katalyzátory mají zase lepší stabilitu, jednodušší separaci, manipulaci a design reaktorů. Jejich produkce ve velkém měřítku je rovněž levnější. Heterogenní katalyzátory je možné rozdělit na katalyzátory založené na kovech, dále kyslíkově deficitní materiály (oxidy) a ostatní katalytické systémy. (2)(20)

2.3.3.1. Výroba syntézního plynu

Reformování nebo zplyňování jsou prvním krokem v konverzi surových materiálů, jako fosilních paliv (uhlí, zemní plyn, zbytky po zpracování ropy) nebo biomasy v cennější chemikálie a paliva. Syntézní plyn, který je tvořen vodíkem a oxidem uhelnatým je nejdůležitějším intermediátem tohoto procesu, který se pak dále zpracovává vhodnou metodou např. Fischer-Tropschovým procesem. Z historického pohledu se syntézní plyn vyráběl z fosilních paliv, hlavně díky jejich nízké ceně. Jako vysokoteplotní médium se používala pára. Z terminologického hlediska se pojem reformování používá pro produkci syntézního plynu ze zemního plynu a zplyňování znamená výrobu syntézního plynu z pevných látek. (1)(21)

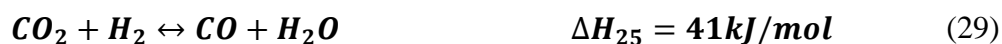
V současnosti se syntézní plyn vyrábí hlavně ze zemního plynu, přičemž máme na výběr z několika technologií. Nejčastěji používanými jsou: SMR (steam-methane reforming), DMR (dry-methane reforming), POX (partial oxidation) a ATR (auto-thermal reforming). Volba vhodné technologie pak závisí na požadovaném složení syntézního plynu. ATR a POX poskytují plyn s poměrem H_2/CO okolo dvou, což je velmi blízko optimálnímu poměru pro Fischer-Tropschův proces. Nevýhodou ovšem představuje vysoká cena potřebných přístrojů. SMR je zase levnější na provedení, ale poměr H_2/CO se plíží ke třem, takže je pak třeba odstraňovat přebytečný vodík. Komerčně nejpoužívanější je SMR, která probíhá podle rovnic: (1)(5)



Jak je patrné z Rovnice 27, k produkci syntézního plynu je možné použít přímo i oxid uhličitý. Jako ideální technologie se v tomto případě jeví POX na katalyzátorech založených na Rh. Konverze CO_2 zde dosahuje až 77 % a poměr H_2/CO je mezi 1 a 2, v závislostech na molárních poměrech O_2/CH_4 a CO_2/O_2 . (1)

2.3.3.2. Produkce CO

Oxid uhelnatý je nejjednodušší produkt hydrogenace CO_2 přes RWGS (reverse water-gas shift), která probíhá podle rovnice: (1)(4)



CO je cenná výchozí surovina, která může být dále využita k syntéze metanolu nebo ve Fischer-Tropschově procesu. Jedná se o endotermický proces, a tudíž probíhá efektivněji při vyšších teplotách. Z toho důvodu je RWGS často nechtěnou vedlejší reakcí při syntéze jiných chemikálií. Ty totiž musejí probíhat alespoň při 200°C, aby došlo k aktivaci molekul CO₂. (4)

Mezi studované katalyzátory pro tuto reakci patří nanočástice různých kovů (Pt, Pd, Rh, Au, Cu, Fe, Ni) imobilizované na nosiči. Nejintenzivněji studovanými katalyzátory z této skupiny jsou měď a platina. Mezi další katalyzátory patří hlavně oxidy železa. (4)(22)

2.3.3.3. Produkce metanu

Hydrogenace CO₂ na CH₄ je považována za velmi efektivní metodu pro konverzi CO₂, jelikož konverze a selektivita pro methan jsou vysoké. Nicméně je vyžadována vysoká reakční teplota (300-400°C), což limituje teoretický výtěžek metanu. Hlavní průmyslové uplatnění této reakce je snižování obsahu oxidů uhlíku v syntézním plynu určeném pro syntézu amoniaku. Tato reakce probíhá podle rovnic: (1)



Rovnice 30 je tzv. Sabatierova reakce, která se využívá při cílené syntéze metanu. Získaný metan je pak možné využít jako výchozí látku k výrobě ethynu, vodíku nebo amoniaku. (1)(3)

V současné době je populární technologie PTG (power-to-gas), která v sobě kombinuje RWGS a DMR. Tato technologie slouží výrobě plynu bohatého na metan, neboli syntetického zemního plynu. Takto vyrobený zemní plyn obsahuje kromě metanu i CO₂ a vodu. Dále může být využit k výrobě syntézního plynu (CO+H₂) a po odstranění vody i jako běžný zemní plyn. Za předpokladu využití elektřiny z obnovitelných zdrojů má PTG větší ekologický potenciál než samotná syntéza metanu. (1)

Pro syntézu metanu je možných několik reakčních mechanismů. Nejběžnější jsou: formátový mechanismus, přímé štěpení vazby C-O a RWGS+CO hydrogenace. Ve všech třech mechanismech je rychlost určujícím krokem rozpad vazby C-O v H_xCO. Je možné narazit i na studie, které označují za rychlost určující krok poměr adsorbovaného H₂ a adsorbovaného *CO. Detailně byl reakční mechanismus vzniku metanolu studován

pomocí DFT na Ru(0001). Preferovaný reakční mechanismus vzniku metanu z CO₂ v tomto případě zahrnuje přímou disociaci *CO₂ na *O a *CO. Následuje hydrogenace *CO na *HCO následovaná disociací *HCO na *CH a *O. Metan pak vzniká hydrogenací *CH. Rychlost určujícím krokem celé reakce je disociace *HCO. (3)(4)

Mezi nejefektivnější katalyzátory pro syntézu metanu se řadí hlavně vzácné kovy jako Ru, Rh a Pd imobilizované na nosiči (Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, SiO₂). Mezi jejich výhody patří hlavně vysoká aktivita, téměř výhradní selektivita pro CH₄ a schopnost fungovat za mírnějších podmínek než ostatní katalyzátory (150-200°C). Některé z nich mají i poměrně unikátní vlastnosti, například Ru/TiO₂. Přítomnost vody na tomto katalyzátoru podporuje tvorbu OH skupin pro adsorpci a disociaci molekul CO₂, což zvyšuje selektivitu metanolu. Na většinu ostatních katalyzátorů voda buď nemá výrazný vliv nebo způsobuje jejich deaktivaci. Hlavní nevýhodou je vysoká cena, která je činí z průmyslového hlediska nezajímavými. Z tohoto důvodu jsou zde snaha najít levnější katalyzátor s podobnými vlastnostmi. Mezi nejvíce studované patří Ni a Co. Cu a Pt se dají použít taky, ale jsou selektivní spíše vůči CO a CH₃OH. Katalyzátory založené na niklu se připravují převážně ve formě Ni/nosič. Mezi používanými nosiči vykazují slibné výsledky zeolity, Ce_xZr_{1-x}O₂ a organometalické nosiče (MOF-5). Společnou nevýhodou všech katalyzátorů založených na Ni je náchylnost ke spékání, která se řeší přidávkou promotérů (Ce, Zr, La, Mg, V, Fe). Ty nejenže snižují náchylnost ke spékání, ale rovněž zvyšují katalytickou aktivitu. Katalyzátory založené na Co se dají používat ve formě Co₃O₄ (dopovaný nebo samostatný) nebo stejně jako Ni ve formě Co/nosič. (3)(4)(23)

2.3.3.4. Produkce metanolu

Přímá hydrogenace CO₂ na metanol je potencionálně důležitý způsob, jak snížit emise CO₂. Koncept jeho ekonomiky představil v roce 1994 George A. Olah, který tvrdil, že globální závislost na ubývajících zásobách ropy a zemního plynu může být snížena nahrazením těchto paliv metanolem. (1)(24)

Metanol je velmi univerzální sloučenina s velkým množstvím uplatnění. Může sloužit jako přímý zdroj energie jako palivo, aditivum do paliv nebo jako zdroj vodíku v palivových článcích. Využívá se jako prekurzor pro syntézu dalších chemikálií, například kyseliny octové, formaldehydu nebo dimethyletheru. V této oblasti je průmyslově velmi významný proces MTH (methanol to hydrocarbons), který zahrnuje MTO (methanol to olefins), MTP (methanol to propene), MOGD (Mobil's olefin-to-

gasoline and distillate process) a TIGAS (Topsøe's improved gasoline synthesis). V neposlední řadě je jej možné použít jako rozpouštědlo. (1)(5)(18)(20)(24)(25)

Průmyslově se metanol vyrábí ze syntézního plynu, do kterého se navíc přidává CO₂ pro zvýšení reakční rychlosti a výtěžku. Tato reakce probíhá podle rovnic: (3)(16)



Jako katalyzátor se používá Cu/ZnO/Al₂O₃, který ale není příliš vhodný, jelikož trpí na spékání aktivní fáze a následnou deaktivaci. Jeho selektivita rovněž není příliš vysoká (do 40%). Používají se teploty v rozsahu 200-270°C a tlak 5 až 10 MPa pro upřednostnění dopředné reakce a potlačení RWGS. (24)(26)

Syntéza metanolu čistě z CO₂ je méně termodynamicky výhodná než v případě CO. Při 200°C je výtěžek metanolu při syntéze z CO₂ mírně pod 40 %, při syntéze z CO je mírně nad 80 %. Navíc je kineticky limitována za nízkých teplot kvůli aktivaci molekul CO₂ a termodynamicky za vysokých teplot kvůli kompetitivní RWGS reakci, která je na rozdíl od syntézy metanolu endotermická, a tudíž preferovaná za vyšších teplot. Efektivní katalýza je tak klíčem k syntéze metanolu za průmyslově přijatelných podmínek a výtěžků. (5)(20)(24)

Z CO₂ může metanol vznikat třemi reakčními mechanismy, přičemž preferovaný reakční mechanismus je určen vazebnými vlastnostmi katalyzátoru. Prvním mechanismem je RWGS následovaný hydrogenací CO na metanol. Zbývající dvěma jsou formátový a hydrokarboxylový mechanismus. Při formátovém mechanismu je CO₂ nejprve hydrogenován na *HCOO (formát), který je následně hydrogenován na *H₂COO. Následuje hydrogenace na *CH₃O, následovaná hydrogenací na finální produkt, kterým je CH₃OH. Rychlost určujícím krokem je stabilita *HCOO a jeho hydrogenace na *H₂COO. Při hydrokarboxylovém mechanismu je CO₂ nejprve hydrogenován na *COOH (hydrokarboxyl), který je následně hydrogenován na *COHOH. *COHOH se pak rozpadá na *COH a *OH. Metanol vzniká následnou hydrogenací *COH. Důležitá je zde hlavně schopnost katalyzátoru stabilizovat *COOH. (4)(27)

Mezi nejvíce studované katalyzátory pro syntézu metanolu patří katalyzátory založené na mědi (např. CuO/ZrO₂, CuO/ZnO/ZrO₂ nebo CuO/ZnO/Ga₂O₃), jelikož vykazují dobrou selektivitu pro metanol a potlačují vznik nežádoucích vedlejších produktů. Pouze malé množství z nich ale vykazuje skutečně vysokou selektivitu

(88-100 %), a proto je velmi populární vývoj nových metod jejich přípravy a optimalizace jejich složení. Prakticky vždy se jedná o Cu nebo CuO na nosiči, jelikož samotná měď je velmi málo aktivní. Mezi slibné cesty vývoje se řadí příprava katalyzátorů obsahujících CuO, ZnO a ZrO₂. ZrO₂ ve srovnání s běžně používaným Al₂O₃ lépe snáší vodu, je termicky stabilnější, lépe disperguje měď na svém povrchu a má výraznější vliv na její katalytickou aktivitu, jelikož při interakci Cu a ZrO₂ vzniká velké množství kyslíkových vakancí a rohových defektů. ZnO pak dále ovlivňuje strukturu katalyzátoru. Dalšího zvýšení katalytické aktivity se dá dosáhnout přidáním vzácných kovů, jelikož se tím zvýší redukovatelnost CuO. (5)(18)(22)(24)

Mezi další katalyzátory založené na kovech patří Pd, Pt, Au a Ag na nosičích. Tyto katalyzátory vykazují obdobnou nebo dokonce lepší aktivitu a selektivitu než Cu, ale vysoká cena je činí průmyslově nezajímavými, a to se pravděpodobně projevuje i na malé pozornosti, které se jim od výzkumníků dostává. Největší pozornosti se dostává Pd. Stejně jako u mědi je aktivita a selektivita silně závislá na zvoleném nosiči a metodě přípravy. Jako vhodný nosič se zde jeví ZnO, jelikož podporuje tvorbu mřížky PdZn, která potlačuje RWGS a stává se aktivním místem pro syntézu metanolu. Mimo výše jmenovaných kovů existují i jiné, které se studují, například Ga nebo Mo, těm je ale ve srovnání s předchozí skupinou věnována jen velmi malá pozornost. (4)(5)(20)

Další skupinou jsou katalyzátory schopné tvorby kyslíkových vakancí, jedná se zde hlavně o oxidy. Tato skupina přitahuje čím dál větší pozornost, jelikož jsou relativně levné a některé se již používají jako nosiče pro nanočástice kovů. Naneštěstí, pouze pár oxidů je katalyticky aktivních. Mezi těch pár aktivních patří ZnO a In₂O₃. In₂O₃ bude podrobněji rozebrán v samostatné kapitole. ZnO je jeden z prvních katalyzátorů pro syntézu metanolu, používaný od roku 1923. V současnosti je atraktivní jeho kompozit se ZrO₂. Ten vykazuje dobrou konverzi CO₂ a selektivitu pro metanol. Navíc je necitlivý na sloučeniny síry, což jej činí vhodným pro průmyslové aplikace. (6)(20)

Další katalytické systémy. Do této kategorie se dají zařadit karbidy přechodných kovů, AB_{1-x}B_xO₃ perovskity a kaskádovité katalyzátory. Unikátní vlastností kaskádovitých katalyzátorů je to, že část katalyzátoru katalyzuje vznik intermediátu a jiná jeho část pak katalyzuje vznik produktu. Mezi ně patří např. (PMe₃)₄Ru(Cl)(OAc) a Sc(OTf)₃. (20)

2.3.3.5. Produkce dimethyletheru (DME)

Dimethylether je derivát metanolu, který se původně získával destilací vedlejších produktů vysokoteplotní syntézy metanolu. Je snadno zkapalnitelný, termicky stálý, biodegradovatelný a netoxický. Mezi jeho nejzajímavější vlastnosti patří vysoké cetanové číslo a fyzikálně-chemické vlastnosti podobné kapalnému LPG. Při hoření neprodukuje žádné emise síry a emise NO_x a uhlovodíků jsou nižší než v případě LPG a nafty. Díky tomu se jeví jako vhodná náhrada za tyto dvě paliva v plynových turbínách a palivových člancích. (2)

V současnosti se vyrábí ze syntézního plynu jednostupňovým nebo dvoustupňovým procesem. V případě dvoustupňového procesu nejdříve dochází k syntéze metanolu, který je následně dehydratován: (1)(2)



U jednostupňového procesu dochází k oběma reakcím současně v jednom reaktoru. Problém představuje velké množství vznikající vody, které vede k deaktivaci katalyzátorů, a tudíž jsou na vlastnosti katalyzátoru kladeny velké nároky. Mezi vhodné katalyzátory patří například Cu/ZnO/zeolit. (1)(2)

2.3.3.6. Produkce močoviny

Močovina se z CO₂ vyrábí Bosch-Meiserovým procesem představeným v roce 1922. Syntéza probíhá podle rovnic: (1)(2)



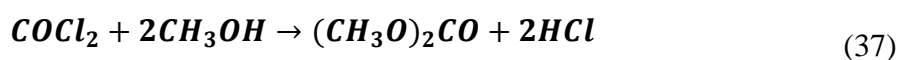
Při průmyslové výrobě se spotřebuje přibližně 0,75 tuny CO₂ na 1 tunu močoviny, ale hlavně z důvodu energetické náročnosti procesu se vyprodukuje ekvivalent 2,27 tun CO₂. Bez zefektivnění celého procesu je tak výroba močoviny jako prostředek ke snižování množství CO₂ v atmosféře zcela nevhodná. Jedním z nejdůležitějších využití močoviny je výroba hnojiv. Při jejich kontaktu s vodou dochází k uvolňování CO₂ a NH₃ do půdy. (1)(2)

2.3.3.7. Produkce dimethylkarbonátu (DMC)

DMC je považována za ekologicky přívětivou sloučeninu, která je biodegradovatelná a má nízkou toxicitu a bioakumulaci. Je velmi aktivní vůči nukleofilním molekulám, a je tak

cenným reaktantem pro výrobu dalších organických látek, například jako náhrada fosgenu při výrobě polykarbonátu nebo isokyanátu. Dále se DMC používá jako aditivum do paliv pro zvýšení oktanového čísla nebo jako rozpouštědlo. Rovněž se přidává do elektrolytu Li-on baterií, jelikož zvyšuje konduktivitu a snižuje viskozitu a odpor elektrolytu, a tím zvyšuje efektivitu elektrochemického cyklu. (2)

DMC se původně vyráběl fosgenací podle Rovnice 37, ale kvůli toxicitě fosgenu se od tohoto postupu upouští a používají se jiné postupy, například karbonylace methylnitrilu, oxykarbonylace metanolu, transesterifikace nebo přímá syntéza z metanolu a CO₂, která probíhá podle Rovnice 38. Jako katalyzátor se dá použít nanokompozit Ce-Zr oxid/grafen. (1)(2)



2.3.3.8. Produkce polyuretanu (PUR)

Polyuretany jsou skupinou syntetických polymerů, jejichž základem je uretanová vazba -NH-(C=O)-O-. Běžně se vyrábějí reakcí vícefunkčních isokyanátů s polyalkoholy. Z CO₂ je možné vyrábět reakcí s propylenoxidem a multifunkčními alkoholy na hexakyanokobaltitanu zinečnatém jako katalyzátoru. PUR se takto dá vyrábět přímou a nepřímou syntézou. Při přímé syntéze se spotřebuje 0,3 kg CO₂ na 1 kg PUR a při nepřímé syntéze se spotřebuje 1,7 kg CO₂ na 1 kg PUR. Jelikož PUR patří svým objemem k nejvyráběnějším polymerům, představuje jeho výroba z CO₂ velmi slibný způsob snižování jeho koncentrace v atmosféře. (1)(28)

2.3.3.9. Mineralizace

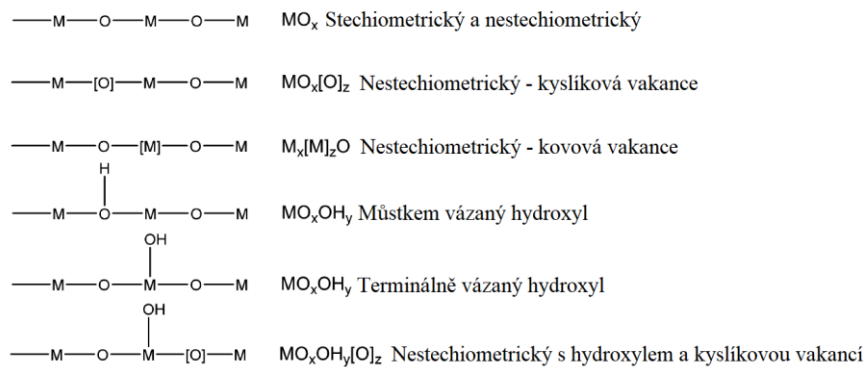
Mineralizace CO₂ je proces, při kterém dochází k reakci CO₂ a alkalických minerálů (nejběžněji Ca(OH)₂) za vzniku CO₃⁻² a uvolnění energie. Pokud reakce probíhá v mineralizační palivové cele, tak se dá uvolněná energie přeměnit na elektrickou energii reverzní membránovou elektrolýzou. Vzniklé uhličitany se pak využijí třeba k výrobě stavebních materiálů. Při výrobě jedné tuny cementu se spotřebuje 72,9 kg CO₂. Na výrobu jedné GWh elektriny pak připadá 41,9 kg CO₂. (1)(29)

2.3.4. Hydrogenace CO₂ na površích oxidů kovů

Jak je patrné z předchozí kapitoly, značná část katalyzátorů pro konverzi CO₂ jsou oxidy kovů nebo jsou podstatnou částí kompozitních katalyzátorů. Mezi jejich vlastnosti patří hlavně hojnost, stabilita, škálovatelnost, příznivá cena a syntetizovatelnost v nanostrukturované podobě. Z pohledu této kapitoly je nejdůležitější vlastností oxidů kovů jejich schopnost kontrolovat vlastnosti defektů. Typ a množství defektů, které se na povrchu oxidu nachází, totiž nemalou měrou ovlivňuje katalytickou aktivitu.

Vlastnosti samotného defektu jsou ovlivněny hlavně dvěma faktory. Prvním je energie vzniku defektu a druhým jsou energetické stavy spojené s elektronovými přechody v defektu. Energie defektu je elektronový chemický potenciál, při kterém defekt mění svůj náboj. Pozice a povaha této energetické hladiny v zakázaném pásmu tak určuje, jestli se defekt chová jako donor (Lewisova báze) nebo akceptor elektronů (Lewisova kyselina). Na poli oxidů kovů jako polovodičů byly způsoby ovlivnění vlastností defektů změnou jejich náboje v poslední době intenzivně studovány, ale v kontextu heterogenní katalýzy příliš studovány nebyly.

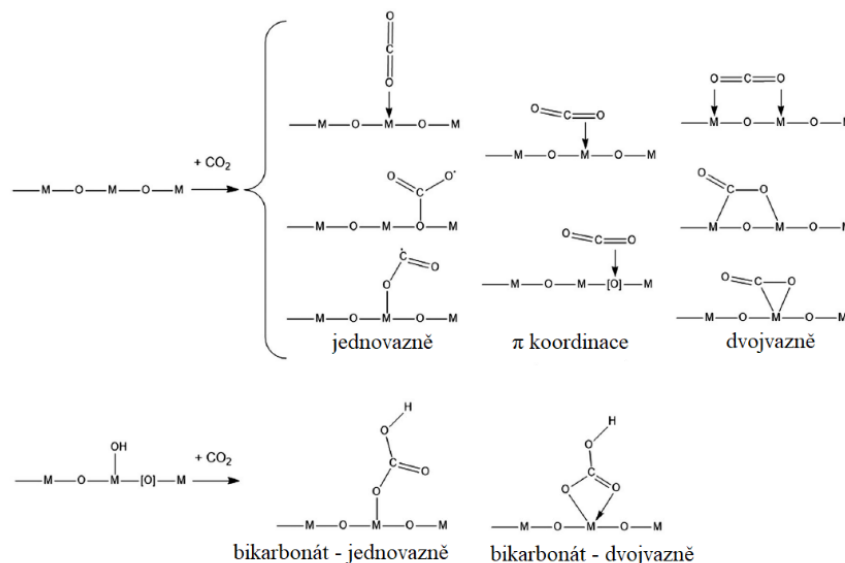
Podle stechiometrie můžeme oxidy kovů dělit do dvou kategorií: na stechiometrické a nestechiometrické (Obrázek 9). Toto dělení není ale z pohledu povrchových vlastností příliš přesné, jelikož stechiometrické oxidy mohou mít na svém povrchu vrstvičku nestechiometrického oxidu. Typický stechiometrický oxid má vzorec MO_x. Nestechiometrické oxidy je možno dále dělit na defektní a nedefektní. Defektní oxidy mají podle toho, jestli je defekt na místě kovu nebo kyslíku obecný vzorec MO_x[O]_y nebo MO_x[M]_z. Nedefektní oxidy mají obecný vzorec MO_x. Od stechiometrických oxidů se liší tím, že v jejich případě byly defekty odstraněny během syntézy, ale existuje u nich možnost atomy kyslíku reverzibilně odebrat, což je činí zajímavými pro katalytické aplikace. Zvláštním případem jsou oxidy s terminálně nebo můstkem vázaným hydroxylem. Ty mohou být jak stechiometrické (MO_xOH_y) tak nestechiometrické (MO_xOH_y[O]_z). (30)



Obrázek 9: Typy oxidů kovů (30)

Aktivace CO_2

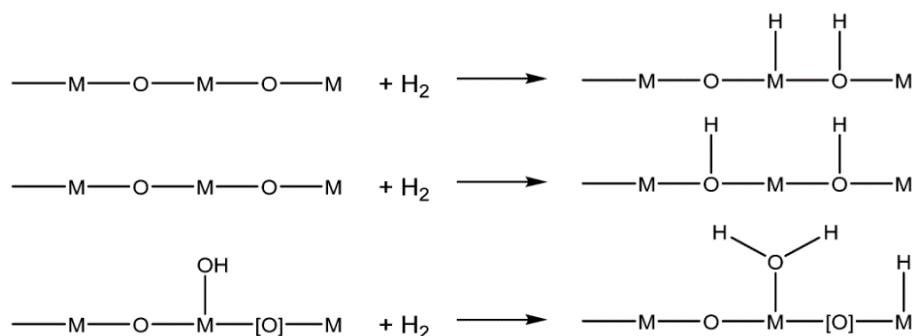
Typ vazebního místa pro CO_2 je závislý na typu použitého oxidu. V případě stechiometrického i nestechiometrického MO_x se buď atomy kyslíku z CO_2 vážou na atom kovu nebo se atomy C vážou na kyslík. U $\text{MO}_x[\text{O}]_z$ a $\text{MO}_x[\text{M}]_z$ slouží jako hlavní vazebná místa vakance, které mohou reagovat s uhlíkem i kyslíkem. V případě MO_xOH_y a MO_xOH_y se CO_2 váže v podobě karbonátu nebo bikarbonátu (Obrázek 10). (30)



Obrázek 10: Možnosti vazby CO_2 na povrch oxidu kovu (30)

Aktivace vodíku

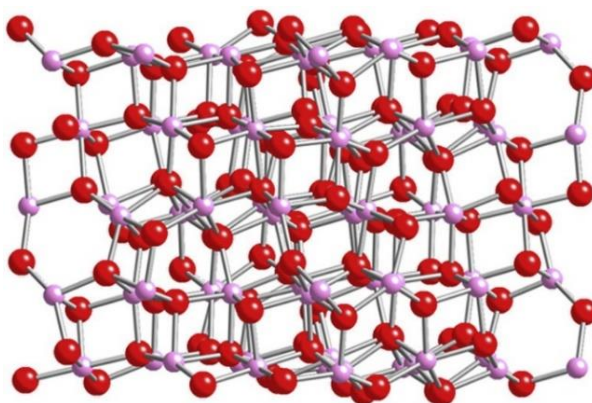
Oxidy kovů jsou obecně schopné aktivovat vodík jeho rozštěpením. Toto štěpení může probíhat buď heterolyticky na proton a hydrid nebo homolyticky na dva protony. To, který proces převládá je určeno vlastnostmi daného oxidu. Povaha (náboj) iontů vodíku pak určuje jejich primární vazebná místa (Obrázek 11). (30)



Obrázek 11: Vazebné možnosti iontů vodíku (30)

2.4. Oxid inditý (In_2O_3)

Oxid inditý je jedním ze dvou oxidů india. Druhým je In_2O , který vzniká termickým rozkladem In_2O_3 při teplotách nad 700°C . In_2O_3 je světle žlutý nebo jasně žlutý prášek vznikající hořením india na vzduchu nebo termickým rozkladem jiných In^{+3} sloučenin. Jeho relativní molekulová hmotnost je 277,64, teplota tání 1910°C a hustota $7,18 \text{ g/cm}^3$. Je nerozpustný ve vodě a v zásadách, v kyselinách rozpustný je. Krystalizovat může v kubické nebo romboedrické soustavě (Obrázek 12). Oxid samotný je normálně nevodivý, ale některé jeho perovskitové struktury vodivé jsou a díky tomu se používá při výrobě polovodičů typu n (zakázaný pás 3,6 eV), solárních článků, Li-on baterií a v kombinaci s SnO_2 k výrobě tenkých transparentních vrstev pro tranzistory a LED. Dále se dá použít na výrobu plynových senzorů a katalyzátorů. Jako katalyzátor vykazuje vysokou aktivitu a selektivitu v katalyzované konverzi CO_2 na jiné sloučeniny. (31)(32)(33)(34)



Obrázek 12: Krystalická struktura In_2O_3 (35)

In₂O₃ jako katalyzátor

Vzhledem k problémům s komerčním katalyzátorem Cu/ZnO/Al₂O₃ používaným pro redukci CO₂ je vynakládáno nemalé úsilí na objevení vhodnějších katalyzátorů pro syntézu metanolu. Jedním ze slibných katalyzátorů pro tento účel je právě oxid inditý. Mezi jeho přednosti patří hlavně snadná příprava, dobrá selektivita pro metanol, která může být ještě zvýšena jeho deponováním na ZrO₂ nebo přidáním vzácných kovů. Teoreticky je možné dosáhnout až 100 % selektivity, což z něj dělá vysoce účinný katalyzátor nebo velmi dobrý podpůrný materiál. V Tabulce 1 je srovnání některých, v literatuře publikovaných katalyzátorů pro hydrogenaci CO₂ na metanol na bázi In₂O₃.(20)(21)

Tabulka 1: Srovnání katalyzátorů na bázi In₂O₃ pro redukci CO₂ za tvorby metanolu (24)(36)

Katalyzátor	Teplota (K)	Tlak (bar)	Konverze CO ₂ (%)	Selektivita (%)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	553	46	23	13
In ₂ O ₃	603	40	7,1	40
In ₂ O ₃	573	50	3,7	100
In ₂ O ₃	573	50	8,2	71
In ₂ O ₃ /ZrO ₂	573	50	5,2	99,8
1,5YIn ₂ O ₃ /ZrO ₂	573	40	7,6	69
Ni/In ₂ O ₃	573	50	18,5	54
Pd/In ₂ O ₃ -CP	553	50	12,2	75
Rh/In ₂ O ₃	573	50	17,1	56
Pt/In ₂ O ₃	573	50	17,3	53
Au/In ₂ O ₃	573	50	11,7	68

Podle DFT výpočtů zaměřených na pravděpodobný mechanismus redukce CO₂, vzniká většina metanolu v přítomnosti In₂O₃ formátovým mechanismem, přičemž klíčovou roli hrají kyslíkové vakance, které stabilizují intermediáty *H₂COO, *H₂CO a klíčový intermediát *HCOO, přičemž všechny jsou na povrchu In₂O₃ stabilnější než na povrchu Cu. Vakance jsou vytvářeny reakcí s vodíkem a následně zacelovány vznikajícím metanolem, což vytváří cyklus, který katalyzuje průběh celé reakce (Obrázek 13). Většina studií se shoduje na tom, že kyslíkové vakance mají stěžejní úlohu. Je ovšem možné narazit na DFT studie, které naznačují, že mnohem důležitější než vakance jsou hydroxylací indukované oxidační stavy In, které podporují adsorpci CO₂.(6)(20)(24)(26)(27)

Stejně jako u jiných katalyzátorů se i v případě In₂O₃ vyskytuje problém s RWGS. In₂O₃ má v tomto případě jednu unikátní vlastnost. Při podmínkách pro syntézu metanolu (50 barů, 200-300°C) je aktivační energie pro syntézu metanolu na jeho povrchu nižší než v případě RWGS (103 kJ/mol proti 117 kJ/mol). Pokud se k tomu připočte vliv vakancí,

bude hydrogenace na metanol přes *HCOO termodynamicky i kineticky výhodnější. Díky této schopnosti inhibovat RWGS je možné při syntéze používat vyšší teploty, a tím zvýšit stupeň konverze CO_2 a výtěžek metanolu. Hlavním problémem čistého In_2O_3 je neschopnost katalyzovat přeměnu oxidu uhelnatého na metanol, což limituje výtěžek. K vyřešení tohoto problému je nutné upravit katalyzátor a reakční podmínky tak, aby bylo dosaženo buď 100% selektivity nebo aktivity i vůči CO. (6)(20)(21)(37)



Obrázek 13: Proces vzniku metanolu na defektním povrchu In_2O_3 (27)

2.5. Heterogenní katalyzátory

Komponenty heterogenních katalyzátorů

Heterogenní katalyzátor může být složen až ze tří komponent. První komponentou, která tvoří základ funkce katalyzátoru jako takového, je aktivní fáze. Aktivní fáze je složená z jedné nebo i více složek a určuje aktivitu katalyzátoru vůči dané katalytické reakci. Druhou komponentou je promotér. Promotér je malé množství dalšího materiálu, které se přidává k aktivní fázi. Promotér může být fyzikální nebo chemický a jeho účelem je vylepšení vlastností katalyzátoru (teplotní stabilita, mechanická odolnost, modifikace aktivity a selektivity atd.). Poslední komponentou je podpůrný materiál nebo též nosič. Tento materiál obvykle tvoří největší část objemu katalyzátoru a jeho synergie s aktivní fází může ovlivňovat vlastnosti katalyzátoru. (38)

Příprava heterogenních katalyzátorů

Volba správné metody přípravy heterogenního katalyzátoru je nejdůležitějším krokem výroby katalyzátoru. Příprava katalyzátoru je velmi komplexní proces, přičemž jeho komplexita není omezena jen na strukturu a složení materiálu, ale je dána i přenosem

tepla, přenosem hmoty, probíhajícími chemickými reakcemi atd. V Tabulce 2 je přehled některých parametrů, které ovlivňují vlastnosti připraveného materiálu. (38)

Tabulka 2: Parametry ovlivňující vlastnosti materiálu (38)

Parametr	Ovlivněná vlastnost
pH	Fáze
Složení roztoku	Fáze, čistota, složení sraženiny
Stárnutí	Čistota, krystalinita, struktura povrchu
Aditiva	Struktura povrchu
Srážecí činidlo	Fáze, homogenita
Stupeň nasycení roztoku	Velikost částic, rychlost srážení
Rozpouštědlo	Krystalinita, struktura povrchu
Důsledek míchání	Složení sraženiny, homogenita
Teplota	Fáze, struktura povrchu

Samotnou přípravu katalyzátoru je pak možné rozdělit na několik kroků:

- 1) Volba vhodných prekurzorů aktivní fáze a promotéru a dále volba podpůrného materiálu a rozpouštědla.
- 2) Smíchání všech látek (srážení, depozice, impregnace atd.).
- 3) Sušení (teplota a doba).
- 4) Smíchání s dalšími činidly.
- 5) Tvarování povrchu pro získání požadované morfologie a velikosti částic.
- 6) Teplota a délka trvání kalcinace.
- 7) Aktivace nebo redukce pro dosažení požadovaného oxidačního stavu.

Dle použité metody jsou pak využity jen některé kroky nebo i všechny. Použitelné metody přípravy jsou pak precipitační, koprecipitační, sol-gel metoda, iontová výměna, impregnace, adsorpce, depozičně-precipitační metoda, plazmová metoda, mikroemulzní metoda, spalovací metoda atd. Každá z těchto metod má své výhody i nevýhody. Rozhodujícím faktorem pro volbu je hlavně to, jaký katalyzátor se snažíme připravit. (38)

2.5.1. Příprava nanočástic In_2O_3

Stejně jako jakékoliv jiné nanočástice lze i nanočástice In_2O_3 připravovat různými metodami. A stejně jako u jiných nanočástic rovněž platí, že stejná látka připravená různými způsoby může mít jiné vlastnosti. V tomto případě jde hlavně o morfologii a velikost částic a tím ovlivněnou katalytickou aktivitu. (38)

Obecně lze říci, že nejpoužívanější metodou pro přípravu nanočástic In_2O_3 je solvotermální nebo hydrotermální syntéza prekurzoru nanočástic (meziproduktu) z vhodných výchozích látek a následná kalcinace tohoto prekurzoru. Dalšími často

používanými metodami jsou precipitace a sol-gel metoda, opět následované kalcinací prekurzoru. Jako zdroje In nejčastěji slouží $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nebo InCl_3 . Dále v textu je uvedeno několik metod pro přípravu nanočástic In_2O_3 , včetně konkrétních příkladů. Precipitační metoda a obě termální metody jsou občas spojovány dohromady a tyto metody tak budou děleny podle toho, jak je označili autoři daných studií. Dále je vhodné poznamenat, že vzhledem k malému množství studií, které se věnují využití In_2O_3 jako katalyzátoru, je většina metod přípravy publikovaných v literatuře určena k jinému účelu než k přípravě katalyzátorů. Často se jedná o detektory různých plynů. (21)(39)

Kalcinace komerčního In_2O_3

Kalcinace komerčně dostupného práškového In_2O_3 je pravděpodobně nejjednodušší metoda přípravy jeho nanočástic. Spočívá pouze v tom, že se komerční oxid kalcinuje 5 hodin při 500°C . Produktem jsou pak nanočástice s průměrnou velikostí 28 nm. (6)

Hydrotermální metoda

Hydrotermální metody jsou založeny na smíchání výchozích látek a následném ohřevu vzniklé směsi na požadovanou teplotu, při které je pak ponechána potřebnou dobu. Získaný prekurzor se pak kalcinuje za vzniku finálního produktu. Níže je uvedeno několik možných postupů.

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, TEG a $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ se za míchání rozpustí ve vodě. Po dalších třiceti minutách míchání se směs umístí do autoklávu, ve kterém se při 200°C udržuje 18 hodin. Vzniklý meziprodukt je pak oddělen centrifugací, promyt, vysušen a kalcinován 2 hodiny při teplotě 450°C . Poměrem TEG, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ a vody je pak určena morfologie a velikost vzniklých nanočástic. Ty mohou být kubické nebo romboedrické o velikostech 23-30 nm. Organizované jsou pak v květinách s rozměry 650-1700 nm. (40)

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se rozpustí ve směsi 1,4-butandiolu a vody. Vzniklá směs se pak míchá 30 minut při 40°C . Následně se pH upraví na 10 přidávkem amoniaku a směs se dalších 10 hodin udržuje při teplotě 80°C . Následně se teplota zvýší na 150°C a směs se při této teplotě nechá 8 hodin, aby došlo k odpaření rozpouštědla a vysušení vzniklého prášku. Ten se pak kalcinuje 4 hodiny při 450°C . Produktem jsou je směs kubických nanočástic a tyčinek s velikostí pohybující se v rozpětí 11-66 nm. (41)

InCl_3 , Na_2SO_4 a citronová kyselina se rozpustí ve vodě. Následně se za intenzivního míchání přidá NH_4HCO_3 . Směs se pak umístí do autoklávu a 8 hodin udržuje při 140°C . Vzniklý meziprodukt je pak oddělen centrifugací, promyt, vysušen

a kalcinován 2 hodiny při teplotě 500°C. Kalcinací vzniká sférické útvary s průměrnou velikostí 200 nm. (39)

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a glukóza se rozpustí ve vodě. Následuje přidavek ethanolaminu a 30 minut míchání. Směs se pak po dalších 12 hodin ponechá v autoklávu při 150°C. Následuje centrifugace, promytí, vysušení a kalcinace prekurzoru při 500°C po 2 hodiny. Produktem jsou nanočástice s průměrnou velikostí 20 nm. (42)

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a H_2BDC se za stálého míchání smíchají s DMF, následuje přidavek vodného roztoku NaOAc. Směs se pak v olejové lázni udržuje při 100°C 30 minut. Následuje centrifugace, promytí, vysušení a kalcinace prekurzoru při 500°C po dobu 1 hodiny. Poměrem $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, H_2BDC a NaOAc je možné měnit délku vzniklých hexagonálních tyčinek od jednoho μm až po několik μm . (42)

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se rozpustí ve vodném roztoku etanolu a směs se 30 minut míchá. Následně se směs umístí do vodní lázně a při 60°C se udržuje 1 hodinu. Sraženina se pak promyje, vysuší a kalcinuje. Kalcinace probíhá 4 hodiny a volbou teploty v rozsahu 300-1200°C je možné ovlivnit velikost vzniklých nanočástic v rozmezí 28-300 nm. Poměr vody a etanolu pak ovlivňuje, jestli budou částice organizovány v destičkách nebo budou samostatné. (43)

Solvotermální metoda

Princip solvotermálních metod pro přípravu nanočástic je úplně stejný jako v případě hydrotermálních metod. Jediný rozdíl spočívá v tom, že místo vody je použito jiné rozpouštědlo. Níže je opět několik příkladů.

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se rozpustí ve směsi ethylenglykolu a benzylalkoholu a vzniklý roztok se pak udržuje při 180°C pod zpětným chladičem 1 hodinu. Následuje centrifugace, promytí, vysušení a čtyřhodinová kalcinace vzniklého prekurzoru. Velikost nanočástic je říditelná teplotou kalcinace (600-900°C) v rozmezí 14-25 nm. (44)

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a H_2BDC se za stálého míchání rozpustí v DMF. Roztok se pak umístí do autoklávu a udržuje při 100°C dva dny. Meziprodukt se pak promyje, vysuší a kalcinuje při 475°C. Produktem jsou tyčinky s délkou v řádu několika desítek μm . (45)

InAc_3 se rozpustí ve směsi oleylaminu a olejové kyseliny a následně se 1 hodinu míchá ve vakuu. Roztok se následně udržuje při teplotě 240°C v atmosféře dusíku po 30 minut. Vzniklé kvantové tečky se oddělí centrifugací a promyjí. Jejich průměrná velikost je 3,7 nm. (46)

$\text{In}(\text{acac})_3$ se rozpustí v oleylaminu a následně se tato směs udržuje 7 hodin při 250°C v atmosféře dusíku. Po ochlazení na pokojovou teplotu se přidá dichlormetan a vzniklý meziprodukt se pak oddělí centrifugací, promyje, umístí do toluenu, vysuší a následně kalcinuje při teplotě 400°C 3 hodiny. Produktem je mix sférických a kubických částic s průměrnou velikostí 7 nm. (37)

Mikrovlnná hydrotermální metoda

Jedná se o modifikaci klasické hydrotermální metody. Rozdíl je v tom, že jako zdroj tepla se zde používá mikrovlnný reaktor. Příkladem je příprava agregovaných nanosfér o průměru přibližně 100 nm. InCl_3 a citran sodný se rozpustí ve vodě a míchají 30 minut. Následně se přidá močovina a směs se míchá dalších 30 min. Směs se pak v mikrovlnném reaktoru 10 minut ohřívá na teplotu 180°C a při této teplotě se za stálého míchání udržuje 1 hodinu. Následuje opět centrifugace, promytí, vysušení a kalcinace meziproduktu při 400°C 2 hodiny. (47)

Precipitační metoda

Precipitační metody přípravy jsou principiálně i na provedení velmi jednoduché. Typická příprava nanočástic tímto způsobem probíhá tak, že se $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nebo InCl_3 , a občas i jiné látky (např. glukóza), rozpustí ve vodě, popřípadě vodném roztoku etanolu a následně se přidává amoniak, který zde slouží jako srážecí činidlo. Roztok se sraženinou se pak ještě určitou dobu míchá nebo nechá odstát při laboratorní nebo zvýšené teplotě. Sraženina se následně oddělí centrifugací nebo filtrací, promyje, vysuší a kalcinuje. Velikost vzniklých nanočástic je pak závislá na teplotě kalcinace. Obvyklé velikosti částic vzniklých touto metodou jsou 10-30 nm. (21)(43)(48)(49)

Mechanochemická metoda

V tomto případě jsou nanočástice připravovány mechanickým rozdrcením a smísením výchozích látek v hmoždíři bez použití rozpouštědel. Pokud se jako výchozí látky použijí $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a NH_4HCO_3 , tak po kalcinaci produktu při 400°C trvajícím 3 hodiny dostaneme buď kulovité nanočástice s průměrem 15 nm nebo oválné nanočástice s délkou 50 nm. Morfologie je v tomto případě řízena poměrem výchozích látek. (31)

Pokud použijeme nějakou matici, například mezoporézní SiO_2 , můžeme připravit tyčinkovité nanočástice s délkou až několik desítek nm. Matrice se odstraní louhováním v NaOH . (50)

Sol-gel metoda

Při použití sol-gel metod je důležité, aby alespoň jedna z výchozích látek byla schopná vytvářet síť. Příkladem využití této metody je rozpuštění $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a kyseliny citronové ve vodě. Tento roztok se 20 minut míchá při 40°C a následně udržuje při 120°C 3 hodiny pod zpětným chladičem. Dalších 10 hodin se směs udržuje při 80°C , aby došlo k vytvoření gelu. Zvýšením teploty na 100°C a nakonec na 150°C se odstraní zbylé rozpouštědlo. Meziprodukt se pak jednu hodinu kalcinuje při 450°C . Produktem jsou kubické nanočástice s průměrnou velikostí 25 nm.

Pokud se k výchozím látkám přidá $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, směs se nejprve míchá hodinu při 70°C . Následně se teplota zvýší na 100°C a udržuje se až do odpaření rozpouštědla. Gel se suší při 200°C 3 hodiny. Kalcinace pak probíhá při 500°C 1 hodinu. Velikost částic je škálovatelná v rozmezí 58 a 67 nm přes koncentraci mědi. (41)(51)

Mikroemulzní metoda

Příkladem této metody je smíchání vodného roztoku $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nebo InCl_3 s n-oktanem, Tritonem X-100 a n-heptanolem za intenzivního míchání, čímž dojde ke vzniku emulze. Následně se přidává amoniak až do chvíle, kdy pH dosáhne hodnoty 8,5. Emulze se rozbije přidávkem acetonu. Meziprodukt se pak oddělí centrifugací, promyje, vysuší a kalcinuje. Vzniklé nanočástice jsou pak v rozmezí 7-40 nm, přičemž velikost je říditelná teplotou kalcinace. (52)

Impregnace

Impregnační metody se obvykle používají pro přípravu nanočástic na nosiči, kterým může být například ZrO_2 nebo SiO_2 . Příprava typicky probíhá tak, že se vhodná sůl india rozpustí ve vodě nebo vodném roztoku etanolu a následně se k ní přidá požadovaný podpůrný materiál. Tento koloid se pak několik hodin míchá. Následně se odstraní rozpouštědlo a meziprodukt se vysuší a kalcinuje. Pokud podpůrný materiál slouží čistě k ovlivnění morfologie a nemá být součástí finálního produktu, je vhodné použít SiO_2 , který je pak možné snadno odstranit louhováním v NaOH. (24)(50)

Elektrodepozice

V případě této metody se vodný roztok $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ umístí to potenciostatu (cínem dopovaný In_2O_3 jako pracovní elektroda, Pt fólie jako pomocná elektroda a argentchloridová referenční elektroda) a vytemperuje na 65°C nebo 85°C . Vzniklý film

se pak omyje, vysuší a kalcinuje 30 minut při 300°C. Produktem jsou pak 5 nm částice organizované ve větších útvarech o velikosti až 1 μm. Morfologie těchto útvarů je řízena jak teplotou, tak nastaveným potenciálem (katodické potenciály -0,8 V, -1 V a -1,2 V). Může se jednat o sférické, kubické, tyčinkovité nebo elipsoidní částice. (53)

3. Praktická část

3.1. Chemikálie

V níže uvedené tabulce jsou uvedeny všechny použité chemikálie včetně výrobce, molekulové hmotnosti a jejich čistoty, respektive jejich obsah v roztoku.

Tabulka 3: Použité chemikálie

Název	Výrobce	Mr	Čistota
Silikagel pro GC chromatografii	Penta	-	-
NaBH ₄	Sigma-Aldrich	37,83	≥98 %
D-glukóza monohydrát	Lach-Ner	198,17	-
NaOH perly	Lach-Ner	40	≥99,6 %
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Penta	249,68	99 %
NH ₄ OH	Sigma-Aldrich	35,05	28-30 %
In ₂ O ₃	Merck	277,64	>99,5 %
In(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Sigma-Aldrich	300,83 (bezvodá báze)	99,99 %

3.2. Přístrojové vybavení

Katalytická aktivita studovaných vzorků byla měřena na přístroji Microactivity EFFI od výrobce PID Eng&Tech. Jedná se o kompaktní, plně automatický reaktor vhodný ke studiu katalytické aktivity, výtěžků a kinetiky chemických reakcí v plynné fázi v širokém rozsahu teplot, tlaků a průtoků plynů. (54)

Kvantitativní a kvalitativní analýza produktů probíhala na přístroji Agilent 5977B MSD, který byl propojený s přístrojem Agilent 7890B GC. Agilent 5977B MSD je jeden z nejspolehlivějších kvadrupólových hmotnostních spektrometrů, který nalézá široké spektrum využití. Agilent 7890B GC je jeden z nejpoužívanějších chromatografických systémů využívajících plynovou chromatografii. (55)(56)

Velikost povrchu byla měřena metodou sorpce plynů na přístroji Autosorb IQ Station 2 od firmy Quantachrome Instruments. Jedná se o přístroj schopný analyzovat až tři vzorky současně. Pro výpočet plochy povrchu byl použit klasický BET model. (57)

Termické vlastnosti byly měřeny na přístroji SDT 650 od výrobce TA Instruments, který umožňuje simultánně měřit v režimu diferenciální skenovací kalorimetrie a termogravimetrie. Měření probíhala za přístupu vzduchu a teplotní rampa byla nastavena na 10°C/min v rozsahu 70-600°C. (58)

Fázové složení vzorků bylo stanoveno na základě RTG difrakce na přístroji X'Pert PRO MPD od výrobce Malvern Panalytical. Toto zařízení umožňuje měřit široké spektrum materiálů od prášků po tenké filmy a od nanomateriálů po pevné objekty. (59)

SEM snímky byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu HITACHI SU 6600 FESEM, který poskytuje maximální rozlišení 1,2 nm a zvětšení 10-600000x. EDS spektra byla měřena na stejném přístroji. Snímky z transmisního elektronového mikroskopu byly pořízeny na přístroji JEM-2100 od firmy Jeol, který poskytuje maximální rozlišení 0,19 nm a rozlišení v závislosti na módu měření v rozmezí 50-1500000x. Velikost částic byla určována z TEM snímků pomocí programu ImageJ. (60)(61)

3.3. Pracovní postupy

V rámci této diplomové práce byl oxid inditý připravován precipitační metodou následovanou kalcinací při různých teplotách. Část připraveného oxidu byla dále modifikována mědí za vzniku Cu/In₂O₃. Katalytická aktivita všech vzorků byla studována na redukci CO₂ pomocí H₂ za zvýšené teploty a tlaku. Referenci tvořily tři vzorky: komerční In₂O₃, mědí modifikovaný komerční In₂O₃ a mědí modifikovaný silikagel.

Příprava In₂O₃

Prvním krokem přípravy In₂O₃ bylo rozpuštění 0,5727 g In(NO₃)₃·xH₂O ve 100 ml deionizované vody. Následně byl za stálého míchání přidán 1 g glukózy. Po zprůhlednění se do roztoku po 5 ml přidávaly roztoky NaOH a NH₄OH. Oba roztoky měly objem 25 ml a jejich koncentrace byla 0,2 mol/l pro NaOH a 0,04 mol/l pro NH₄OH. Vzniklá směs se pak ještě jednu hodinu míchala za laboratorní teploty. Vzniklá sraženina byla oddělena centrifugací a promyta. Následně se nechala vysušit přes noc při 60°C. Posledním krokem byla kalcinace při 300, 400, 500 nebo 600°C po dobu 2 hodin.

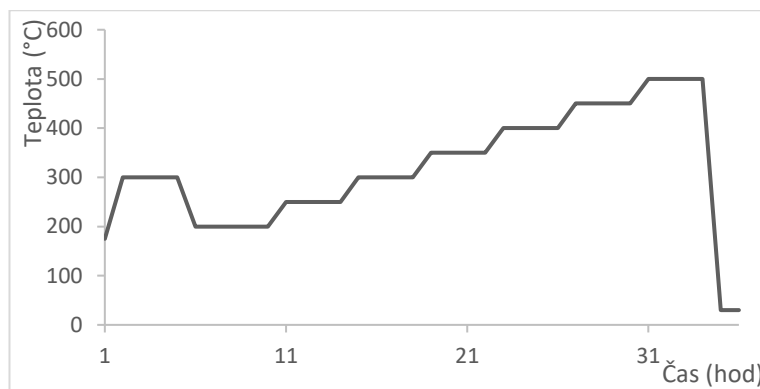
Modifikace mědí

Prvním krokem pro modifikaci In₂O₃ mědí bylo rozpuštění 59,3 mg NaBH₄ ve 100 ml deionizované vody. Tento roztok se pak nechal odstát 20 minut ve vodní lázni s ledovou vodou. Jako zdroj Cu bylo použito 196,2 mg CuSO₄·5H₂O rozpuštěného ve 100 ml deionizované vody. K tomuto roztoku se za stálého míchání přidal 1 g In₂O₃. Do takto

vzniklé směsi se vložila sonda sonikátoru a následně se po 5 ml přidával odstátý roztok NaBH_4 . Tato směs se pak míchá a sonikuje dalších 10 minut. Modifikovaný oxid byl oddělen centrifugací a promyt. Posledním krokem bylo jeho vysušení přes noc při 60°C . Referenční vzorek Cu/silikagel byl připraven stejným způsobem.

Měření katalytické aktivity

Katalytická aktivita pro hydrogenaci CO_2 byla studována u všech připravených vzorků a u reference, dohromady tedy 11 měření. Hydrogenace probíhala v mikroreaktoru a byla použita kovová kapilára o průměru 5,1 mm. Do této kapiláry byla umístěna směs In_2O_3 (Cu/ In_2O_3 , Cu/silikagel) a silikagelu v poměru 1:1,5 (w:w), použité navážky byly 100 mg pro katalyzátor a 150 mg pro silikagel. Aktivace probíhala při teplotě 300°C po dobu 3 hodin (+1 hodina potřebná na dosažení požadované teploty). Samotná reakce probíhala v rozmezí $200\text{--}500^\circ\text{C}$. Teplotní krok byl nastaven na 50°C a každá teplota byla udržována 4 hodiny. Teplota 200°C byla nastavená o hodinu déle, aby mohlo dojít k dosažení požadované teploty a tlaku. Během samotné reakce byla do reaktoru dodávána reakční směs, kterou tvořilo H_2 , CO_2 a He v poměru 80:20:30 a tlak byl nastaven na 20 barů. Při aktivaci bylo do reaktoru dodáváno pouze He a tlak byl 5 barů. Analýza produktů reakce probíhala každou hodinu. Po vyjmutí z mikroreaktoru byly vzorky uchovávány v gloveboxu (atmosféra N_2), aby nedošlo k jejich znehodnocení případnou reoxidací.



Obrázek 14: Nastavené teploty pro celou reakci a aktivaci

Vyhodnocení výsledků

Pro všechny studované vzorky byla vypočtena konverze CO_2 , selektivita CH_3OH , selektivita CO , selektivita CH_4 a FR (formation rate) všech hlavních produktů. FR vyjadřuje množství vznikající látky za jednotku času vztažené na jednotku hmotnosti

katalyzátoru. Nejčastěji se zapisuje jako množství v mmol za hodinu na jeden gram katalyzátoru [mmol/(h·g_{cat})]. Konverze CO₂ byla vyjádřena jako:

$$x_{CO_2}(\%) = \left(1 - \frac{[CO_2]}{[CO_2] + [CO] + [CH_4] + [CH_3OH]} \right) * 100 \quad (39)$$

Kde [X] vyjadřuje koncentrace. Selektivity pro jednotlivé produkty byly vyjádřeny jako:

$$S_x(\%) = \left(\frac{[X]}{[CO] + [CH_4] + [CH_3OH]} \right) * 100 \quad (40)$$

FR pro jednotlivé produkty byly vyjádřeny jako:

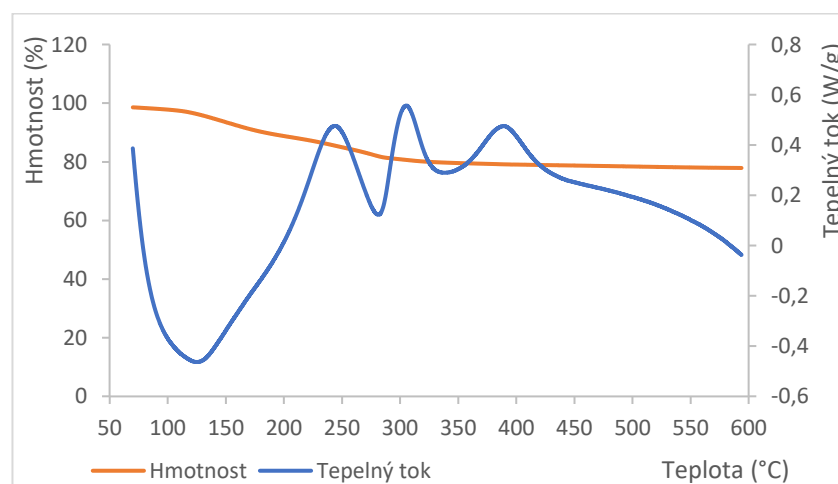
$$FR_x = \left(\frac{P_{CO_2} * x_{CO_2} * S_x}{m_{kat}} \right) * 1000 \quad (41)$$

Kde P_{CO_2} je průtok CO₂ za hodinu (v molech) a m_{kat} je hmotnost katalyzátoru.

3.4. Výsledky

Kalcinace prekurzoru

Teploty kalcinace byly zvoleny tak, aby se připravené nanočástice navzájem lišily. Na grafu níže je zaznamenán průběh kalcinace. Na DSC křivce je možno pozorovat endoeffekt s maximem okolo 128°C, který odpovídá dehydrataci a dále tři exoeffekty. První s maximem okolo 249°C odpovídá krystalizaci In₂O₃. Zbylé dva náleží blíže neidentifikovaným reakcím v pevné fázi.



Obrázek 15: DSC a TGA průběh vypalování na 600°C

3.4.1. Charakterizace vzorků před katalýzou

V rámci této diplomové práce bylo k měření katalytické aktivity použito 11 vzorků, jejichž přehled je v tabulce níže. S výjimkou Cu/silikagel byly všechny vzorky charakterizovány metodami TEM, SEM a EDS. Metodou XRD byly charakterizovány

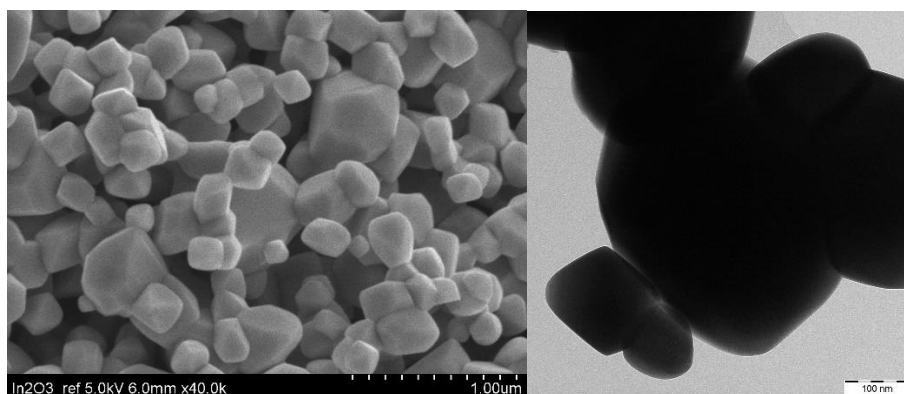
pouze referenční In_2O_3 , všechny čtyři připravené vzorky In_2O_3 , referenční In_2O_3 modifikovaný mědí a $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3 - 500$. Metodou sorpce plynů byly charakterizovány pouze referenční In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3 - 500$ a $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3 - 500$.

Tabulka 4: Seznam vzorků

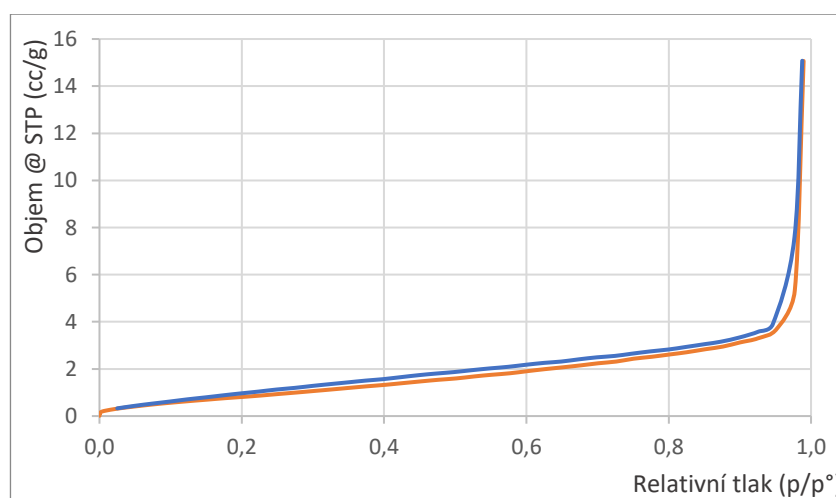
Vzorek	Teplota kalcinace	Vzorek	Teplota kalcinace
In_2O_3 - ref	-	$\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3$ - ref	-
In_2O_3 - 300	300°C	$\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3$ - 300	300°C
In_2O_3 - 400	400°C	$\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3$ - 400	400°C
In_2O_3 - 500	500°C	$\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3$ - 500	500°C
In_2O_3 - 600	600°C	$\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3$ - 600	600°C
		Cu/silikagel	-

In_2O_3 – ref

Komerčně dostupný a neupravovaný In_2O_3 od firmy Merck s velikostí částic 321 ± 90 nm. Na Obrázku 16 jsou snímky z mikroskopů. XRD a EDS spektra jsou k dispozici v příloze (Příloha 1, obrázek 1) a (Příloha 2, Obrázek 1). Tvar adsorpční izotermy (Obrázek 17) odpovídá typu V. Specifická plocha povrchu je $3,833 \text{ m}^2/\text{g}$.



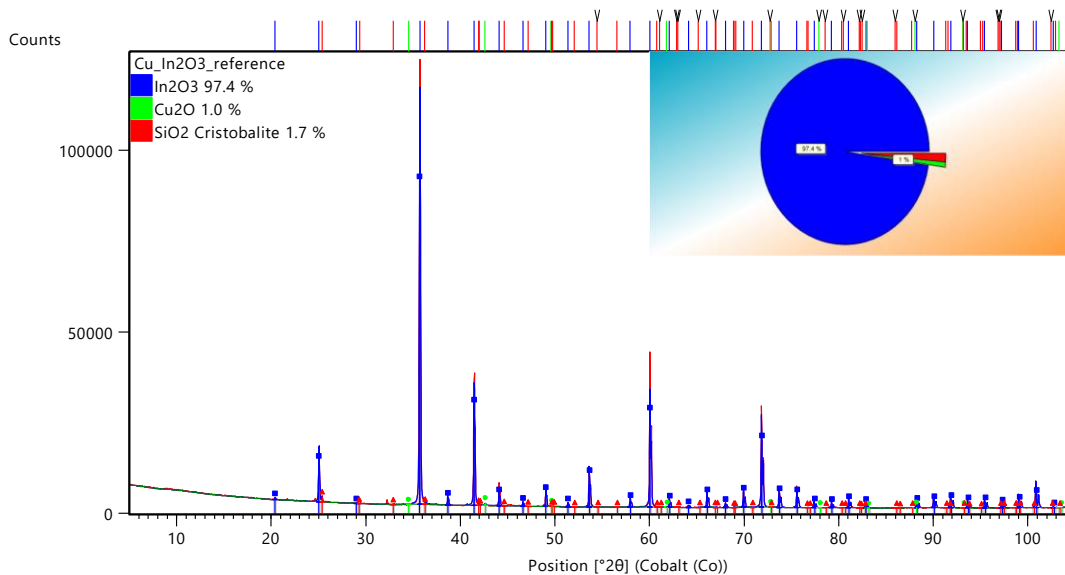
Obrázek 16: SEM a TEM snímek referenčního In_2O_3



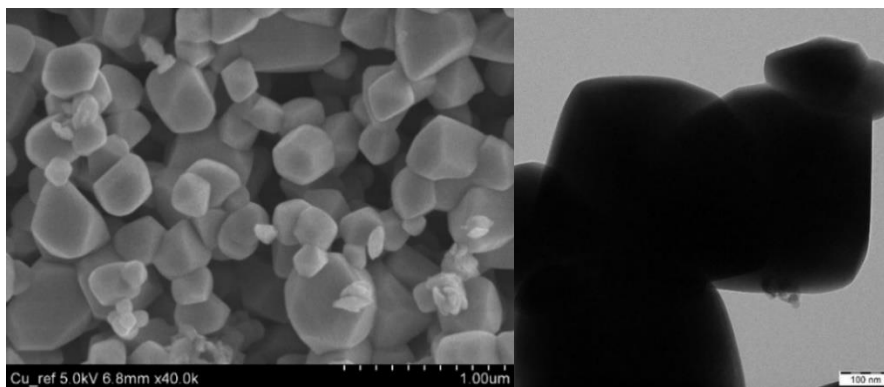
Obrázek 17: BET izoterma pro In_2O_3 – ref

Cu/In₂O₃ – ref

Mědi modifikovaný komerčně dostupný oxid s průměrnou velikostí částic 326±93 nm. Podle XRD analýzy (Obrázek 18) vzorek obsahuje 97,4% In₂O₃, 1% Cu₂O a 1,6% Cristobalitu (nečistota obsažená v komerčním In₂O₃). Obrázek 19 jsou snímky z mikroskopů a Obrázek 20 ukazuje prvkové složení katalyzátoru.

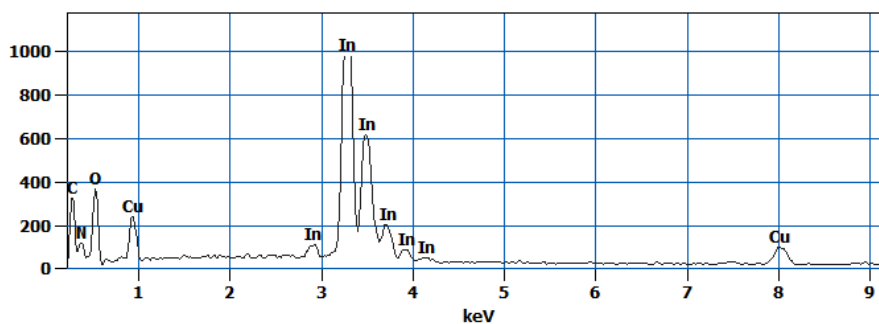


Obrázek 18: XRD spektrum referenčního Cu/In₂O₃



Obrázek 19: SEM a TEM snímek Cu/In₂O₃ – ref

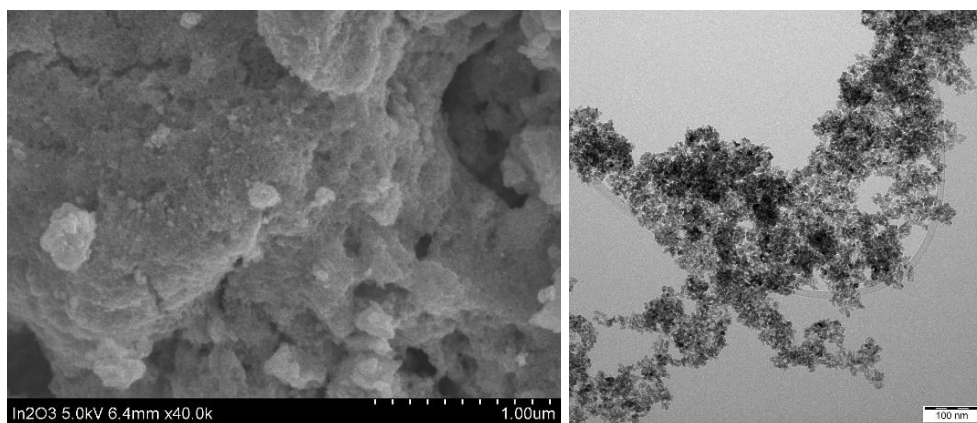
Full scale counts: 981



Obrázek 20: EDS spektrum Cu/In₂O₃ – ref

In₂O₃ – 300

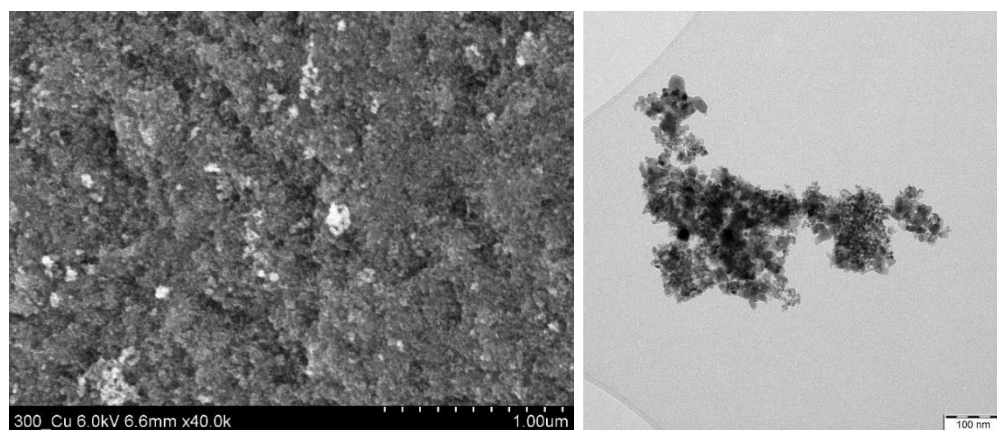
Připravený vzorek s teplotou kalcinace 300°C a průměrnou velikostí částic 7,9±1,2 nm. Na základě XRD analýzy (Příloha 1, Obrázek 2) se jedná o kubickou strukturní modifikaci. Obrázek 21 jsou snímky z mikroskopů. V příloze (Příloha 2, Obrázek 2) jsou k dispozici EDS spektra.



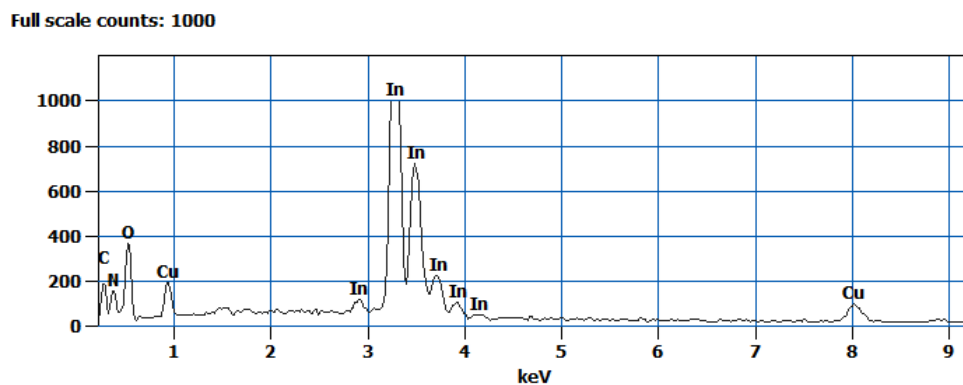
Obrázek 21: SEM a TEM snímek In₂O₃ – 300

Cu/In₂O₃ – 300

Připravený vzorek s teplotou kalcinace 300°C a modifikovaný mědí s průměrnou velikostí částic 8,5±3,1 nm. Obrázek 22 ukazuje snímky z mikroskopů a Obrázek 23 ukazuje prvkové složení katalyzátoru.



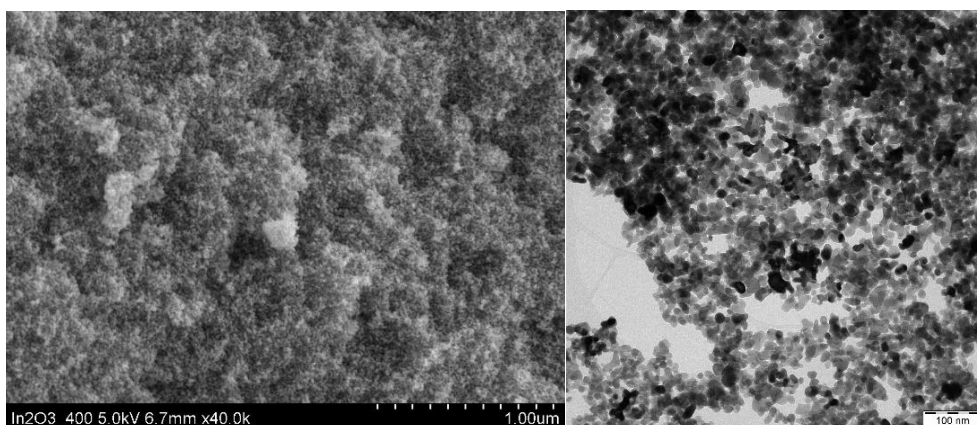
Obrázek 22: SEM a TEM snímek Cu/In₂O₃ – 300



Obrázek 23: EDS spektrum Cu/In₂O₃ – 300

In₂O₃ - 400

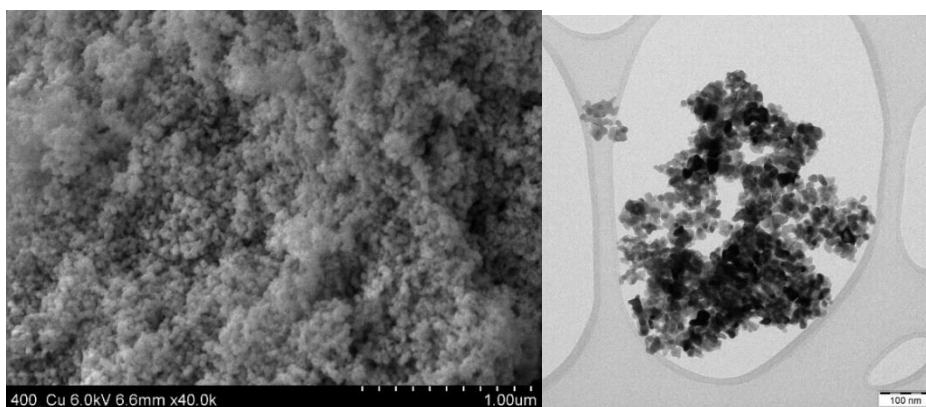
Připravený vzorek s teplotou kalcinace 400°C a průměrnou velikostí částic 14,2±2 nm. Na základě XRD analýzy (Příloha 1, Obrázek 3) se jedná o primárně kubickou strukturní modifikaci s malým obsahem romboedrické modifikace. Obrázek 24 jsou snímky z mikroskopů. V příloze (Příloha 2, Obrázek 3) jsou k dispozici EDS spektra.



Obrázek 24: SEM a TEM snímek In₂O₃ – 400

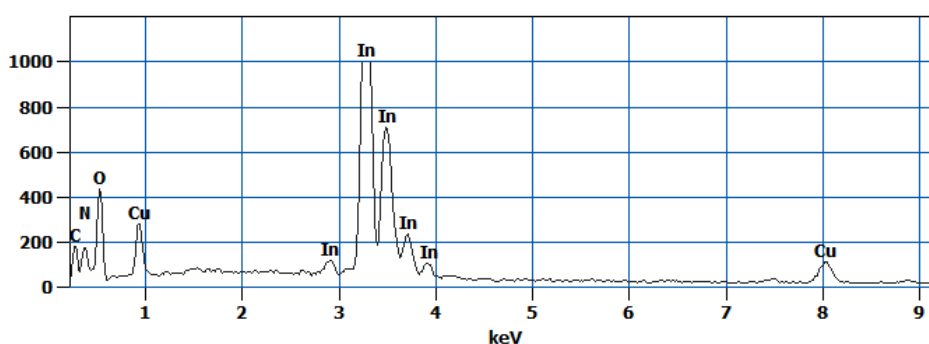
Cu/In₂O₃ – 400

Připravený vzorek kalcinovaný na 400°C a modifikovaný mědí s průměrnou velikostí částic 14,8±4 nm. Obrázek 25 jsou snímky z mikroskopů a Obrázek 26 ukazuje prvkové složení katalyzátoru.



Obrázek 25: SEM a TEM snímek Cu/In₂O₃ – 400

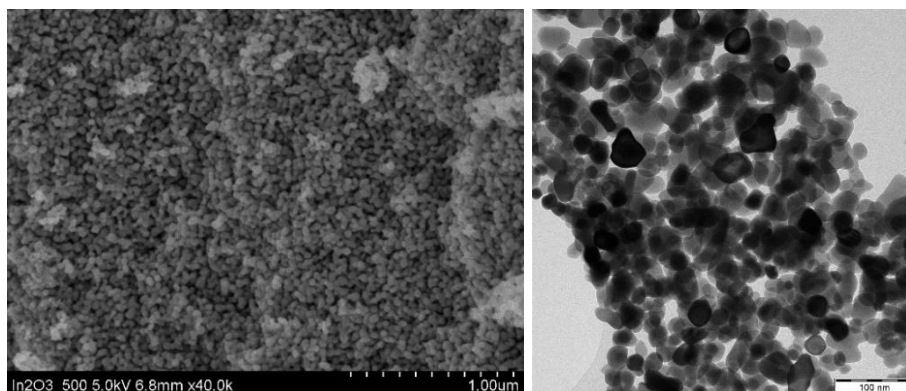
Full scale counts: 1000



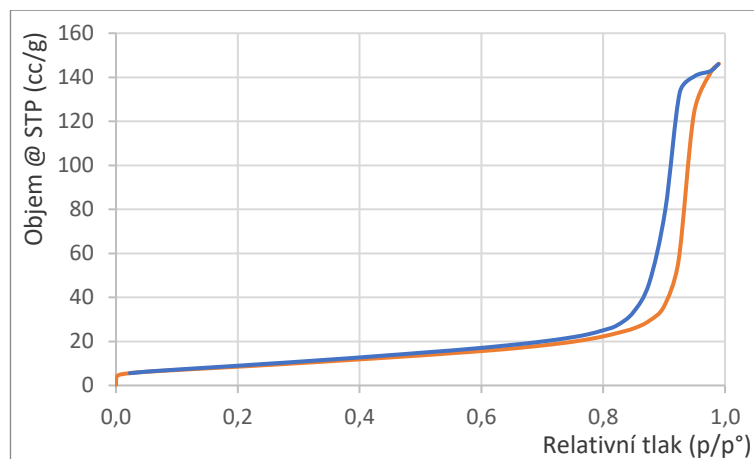
Obrázek 26: EDS spektrum Cu/In₂O₃ – 400

In₂O₃ - 500

Připravený vzorek s teplotou kalcinace 500°C a průměrnou velikostí částic 26,1±7,3 nm. Na základě XRD analýzy (Příloha 1, Obrázek 4) se jedná o kubickou strukturní modifikaci. Tvar adsorpční izotermy (Obrázek 28) odpovídá typu V a tvar hysterezní smyčky odpovídá sférickým částicím. Specifická plocha povrchu je 32,575 m²/g. Obrázek 27 jsou pak snímky z mikroskopů. EDS spektrum je k dispozici v příloze (Příloha 2, Obrázek 4).



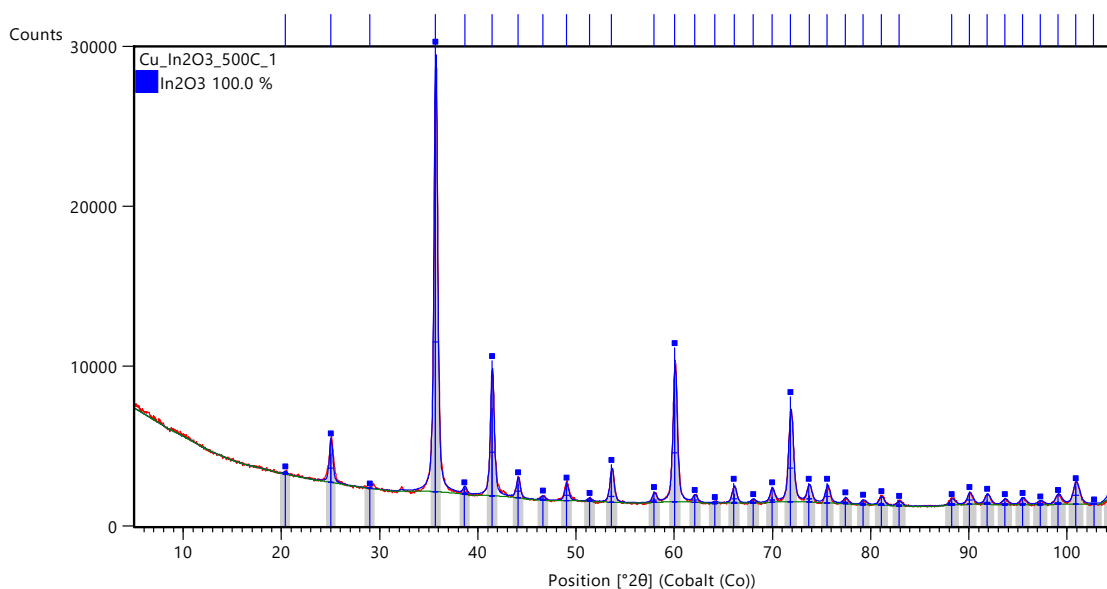
Obrázek 27: SEM a TEM snímek In₂O₃ – 500



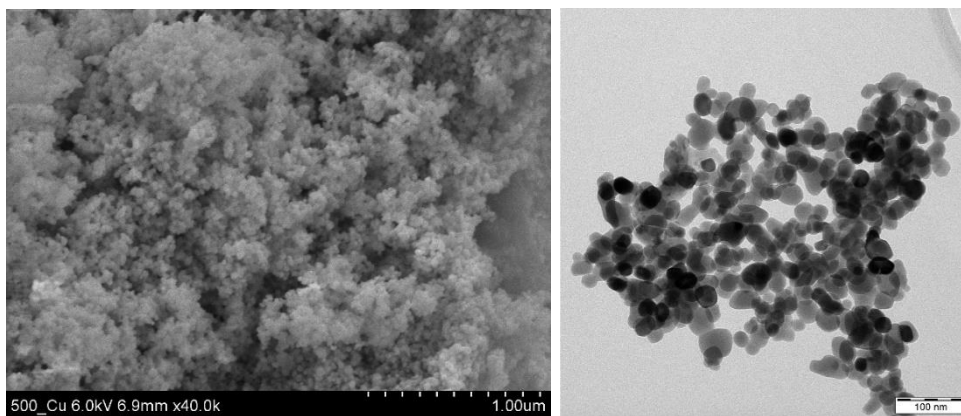
Obrázek 28: BET izoterma pro $\text{In}_2\text{O}_3 - 500$

Cu/ $\text{In}_2\text{O}_3 - 500$

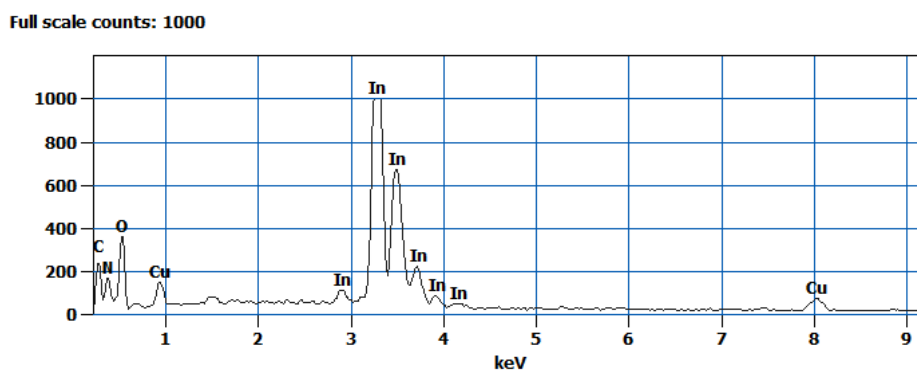
Připravený vzorek kalcinovaný na 500°C a modifikovaný mědí s průměrnou velikostí částic $25,9 \pm 6,5$ nm. Podle XRD analýzy (Obrázek 29) vzorek obsahuje pouze oxid inditý, ale porovnání se spektrem pro čistý oxid (Příloha 1, Obrázek 4) naznačuje přítomnost amorfní fáze a EDS spektrum (Obrázek 31) přítomnost mědi jednoznačně dokazuje. Tvar adsorpční izotermy (Obrázek 32) odpovídá typu V a tvar hysterezní smyčky odpovídá sférickým částicím. Specifická plocha povrchu je $33,073 \text{ m}^2/\text{g}$. Obrázek 30 jsou snímky z mikroskopů.



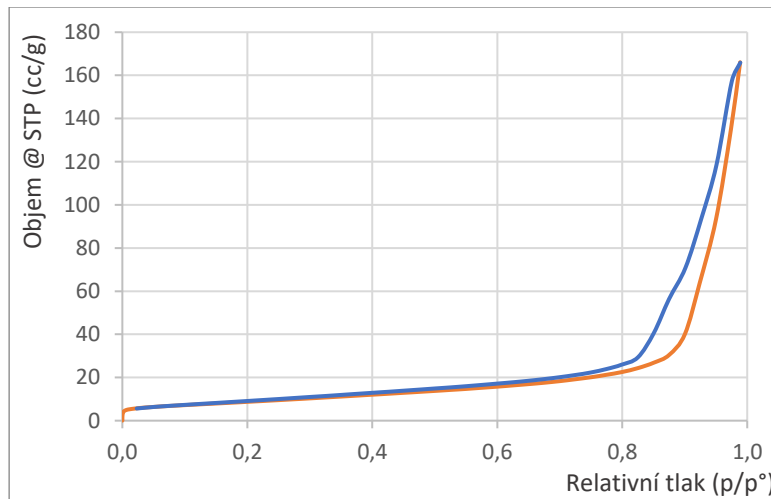
Obrázek 29: XRD spektrum $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3 - 500$



Obrázek 30: SEM a TEM snímek Cu/In₂O₃ – 500



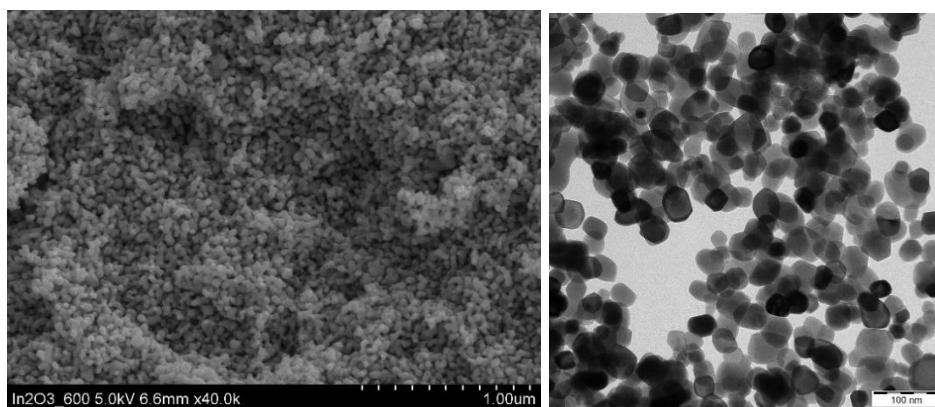
Obrázek 31: EDS spektrum Cu/In₂O₃ – 500



Obrázek 32: BET izoterma pro Cu/In₂O₃ – 500

In₂O₃ - 600

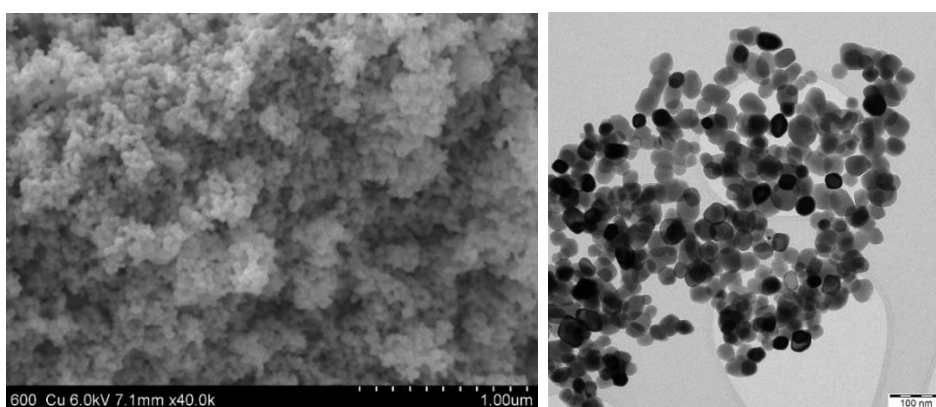
Připravený vzorek s teplotou kalcinace 600°C a průměrnou velikostí částic 30,8±8 nm. Na základě XRD analýzy (Příloha 1, Obrázek 5) se jedná o kubickou strukturální modifikaci. Obrázek 33 jsou pak snímky z mikroskopů. EDS spektrum je v dispozici v příloze (Příloha 2, Obrázek 5)



Obrázek 33: SEM a TEM snímek $\text{In}_2\text{O}_3 - 600$

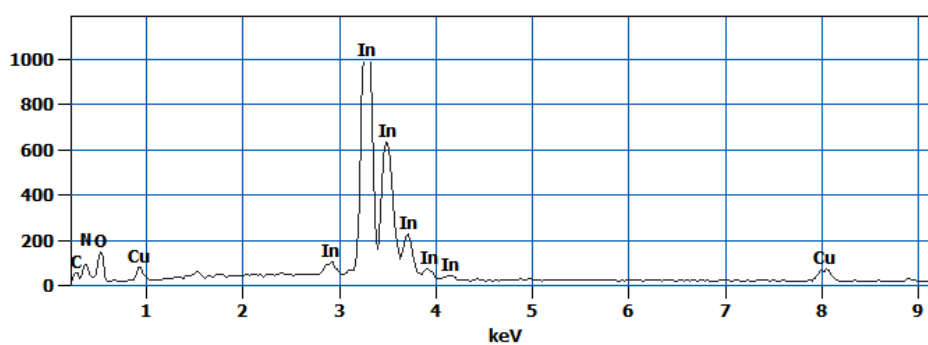
$\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3 - 600$

Připravený vzorek kalcinovaný na 600°C a modifikovaný mědí s průměrnou velikostí částic $33 \pm 6,6$ nm. Obrázek 34 jsou snímky z mikroskopů a Obrázek 35 ukazuje prvkové složení katalyzátoru.



Obrázek 34: SEM a TEM snímek $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3 - 600$

Full scale counts: 990



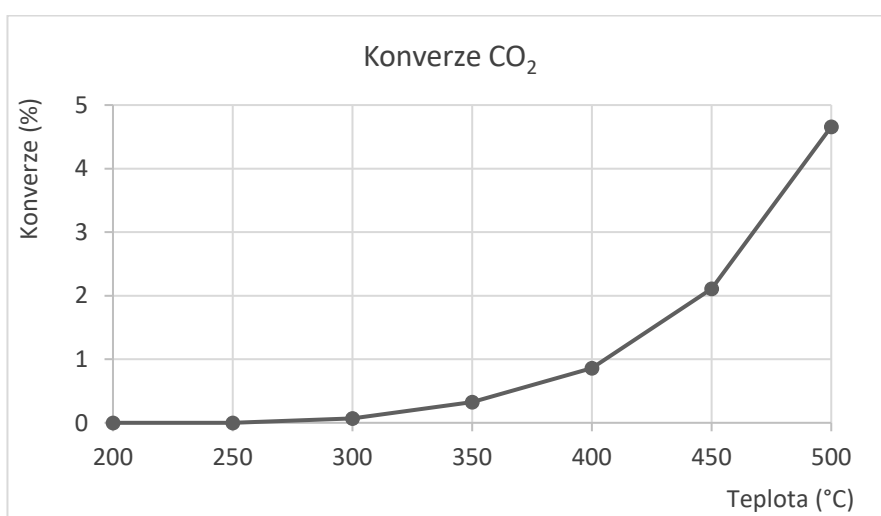
Obrázek 35: EDS spektrum $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3 - 600$

3.4.2. Katalytická aktivita pro hydrogenaci CO₂

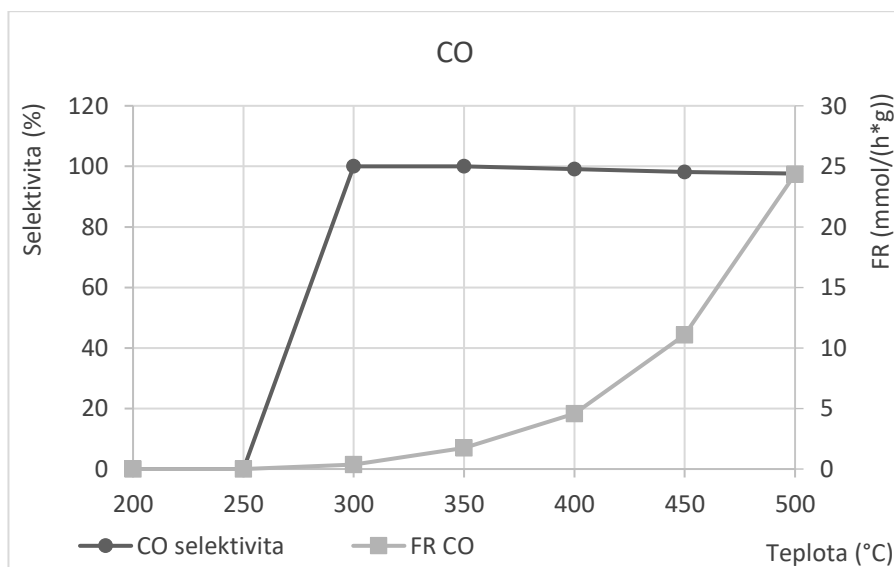
Produkty katalyzované hydrogenace CO₂ za použití katalyzátorů založených na In₂O₃ jsou převážně CO, CH₃OH, CH₄ a voda. Žádoucími produkty jsou hlavně metanol a dále pak metan. U všech katalyzátorů byla sledována konverze CO₂, selektivita a FR. Výsledky všech měření jsou zaznamenány v grafech níže (pro jejich konstrukci byly použity aritmetické průměry).

Cu/silikagel

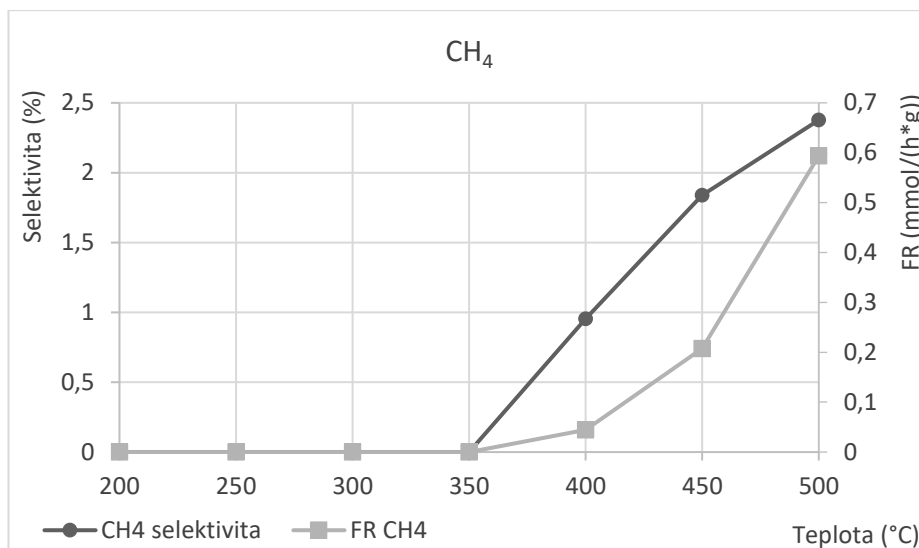
Na Obrázcích 36-38 jsou grafy pro konverzi CO₂ a dále selektivitu a FR hlavních produktů. Metanol byl vynechán, jelikož nevznikal.



Obrázek 36: Konverze CO₂ pro Cu/silikagel



Obrázek 37: Selektivita a FR pro CO Cu/silikagel

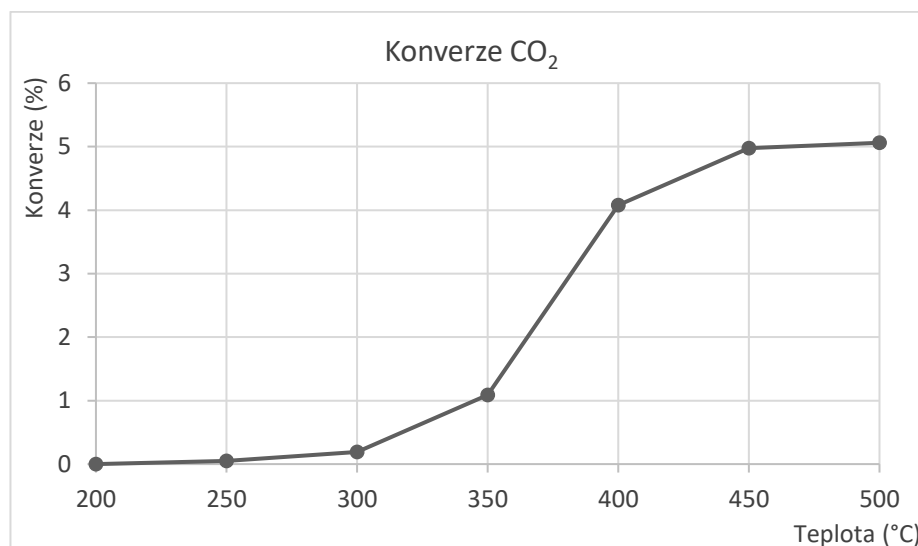


Obrázek 38: Selektivita a FR pro CH₄ Cu/silikagel

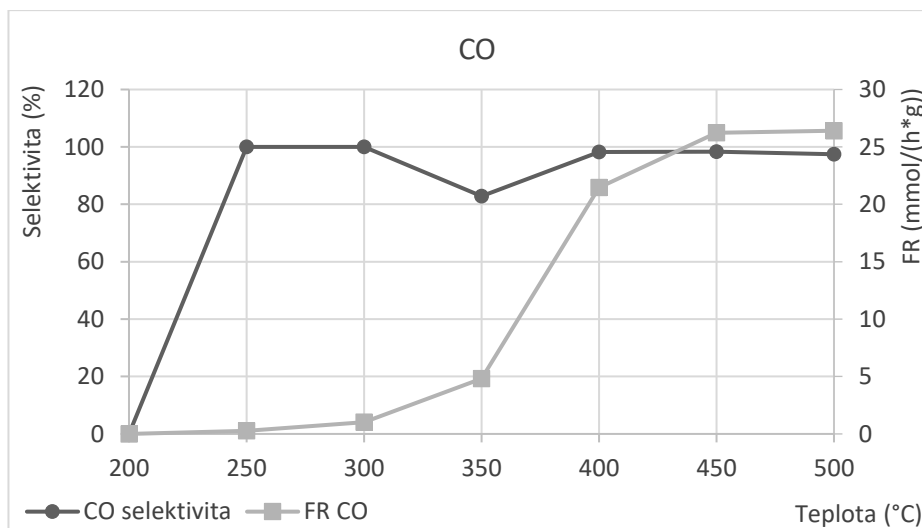
Mědí funkcionalizovaný silikagel sloužil jako referenční katalyzátor pro určení katalytické aktivity samotných nanočástic mědi. Produkty této reakce jsou hlavně CO, který vzniká při teplotách od 300°C a CH₄, který byl detekován při teplotách od 400°C. Metanol během reakce nevzniká. Nejvyšší selektivitu a FR pro metan vzorek vykazuje při 500°C.

In₂O₃ – ref

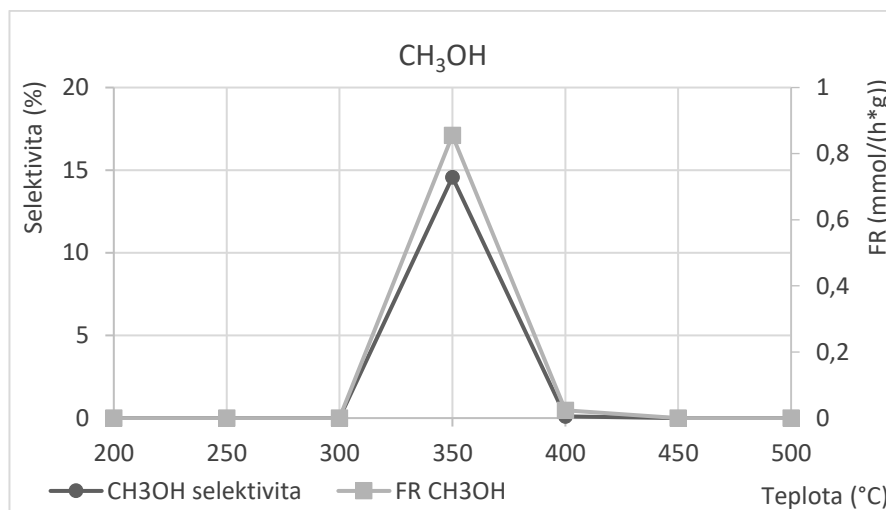
Na Obrázcích 39-42 jsou grafy pro konverzi CO₂ a dále selektivitu a FR hlavních produktů.



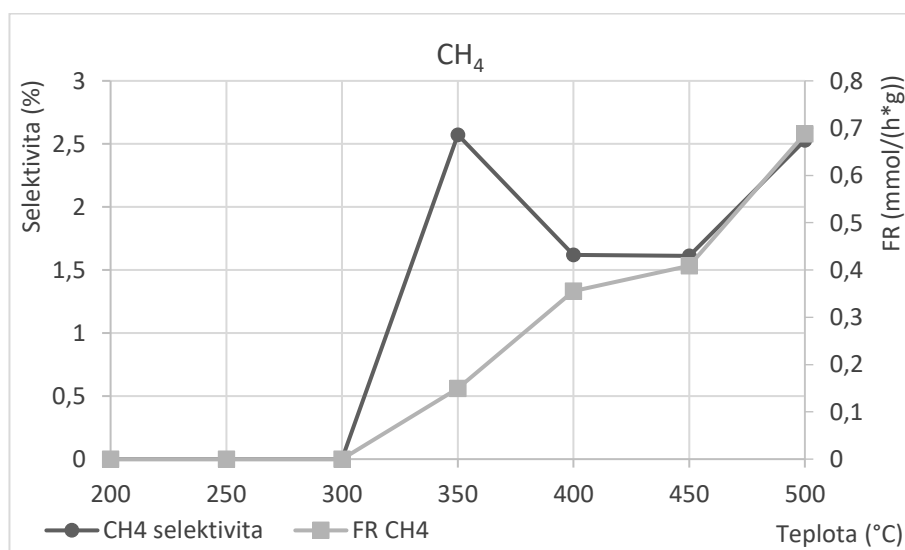
Obrázek 39: Konverze CO₂ pro In₂O₃ – ref



Obrázek 40: Selektivita a FR pro CO pro In₂O₃ - ref



Obrázek 41: Selektivita a FR pro CH₃OH pro In₂O₃ - ref

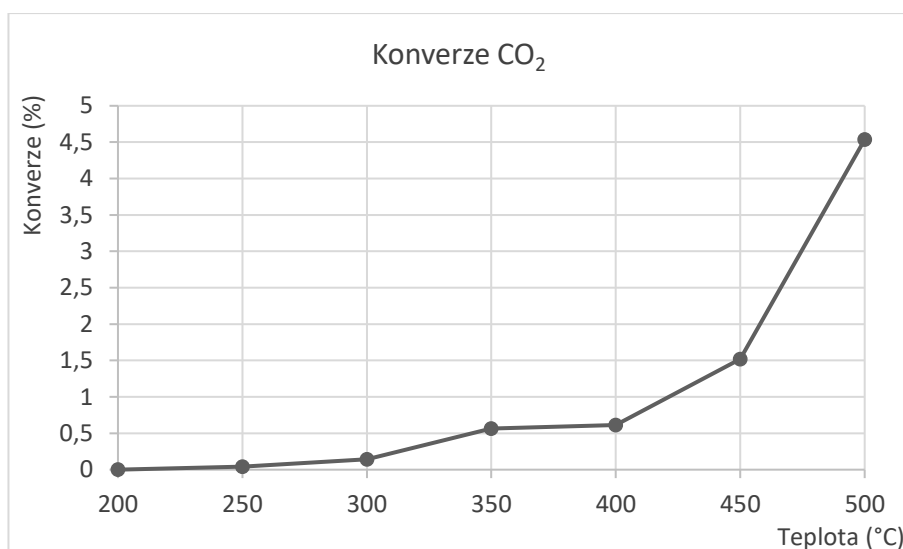


Obrázek 42: Selektivita a FR pro CH₄ pro In₂O₃ - ref

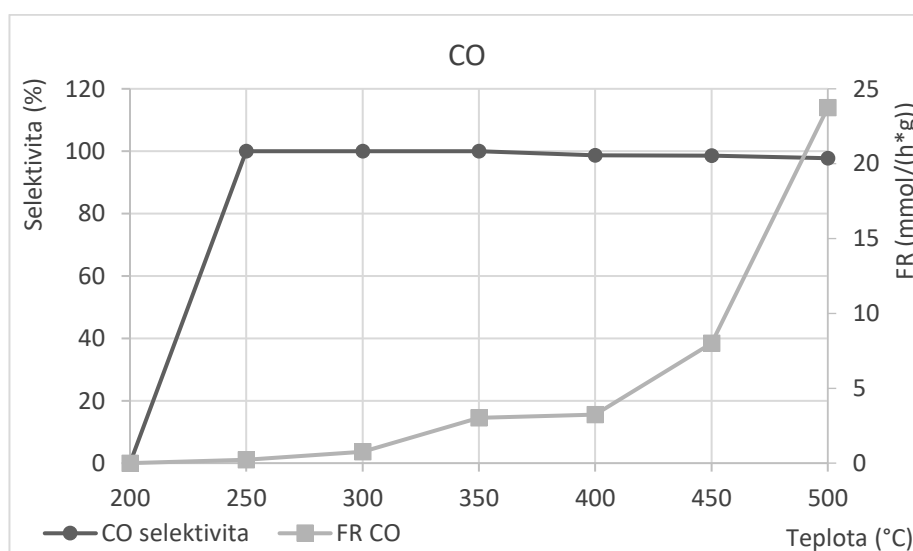
Produkty hydrogenace na referenčním In_2O_3 jsou CO , CH_4 a CH_3OH . CO vzniká při teplotách 250°C a vyšších. Metanol vzniká hlavně při 350°C a v menším množství i při 400°C . CH_4 vzniká při teplotách od 350°C . Nejvyšší selektivitu a FR vůči metanolu tento katalyzátor vykazuje při 350°C . Nejvyšší selektivitu vůči metanu katalyzátor vykazuje při 350°C , nejvyšší FR při 500°C .

Cu/In₂O₃ – ref

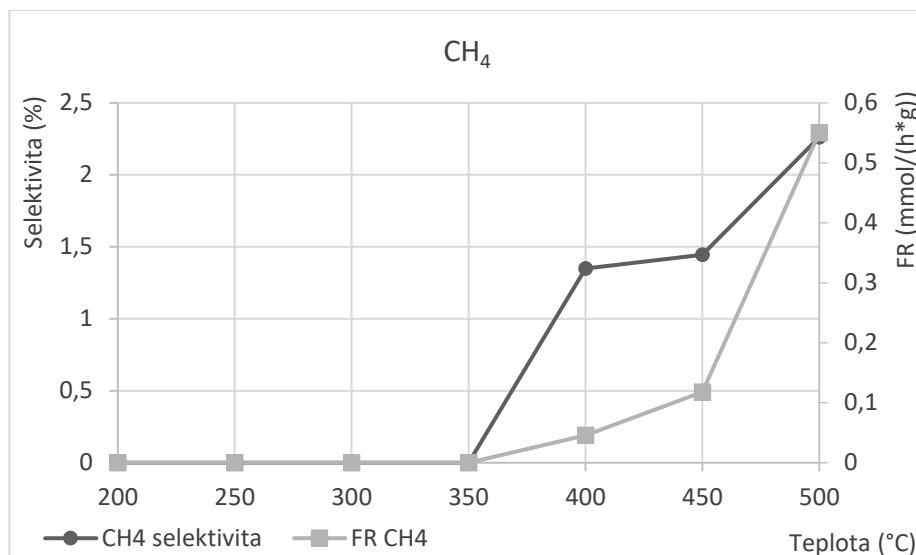
Na Obrázcích 43-45 jsou grafy pro konverzi CO_2 a dále selektivitu a FR hlavních produktů. Metanol byl vynechán, jelikož vznikal jen ve stopovém množství.



Obrázek 43: Konverze CO_2 pro $\text{Cu/In}_2\text{O}_3$ - ref



Obrázek 44: Selektivita a FR pro CO pro $\text{Cu/In}_2\text{O}_3$ - ref

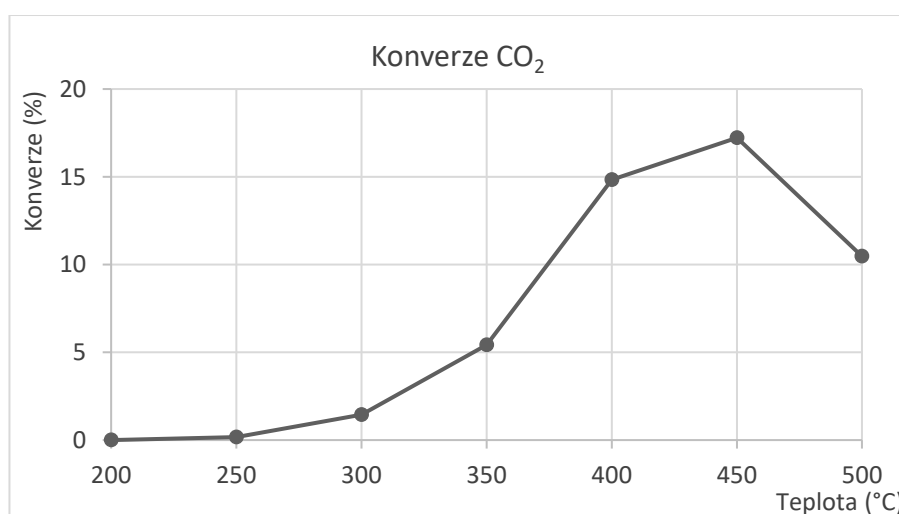


Obrázek 45: Selektivita a FR pro CH₄ pro Cu/In₂O₃ - ref

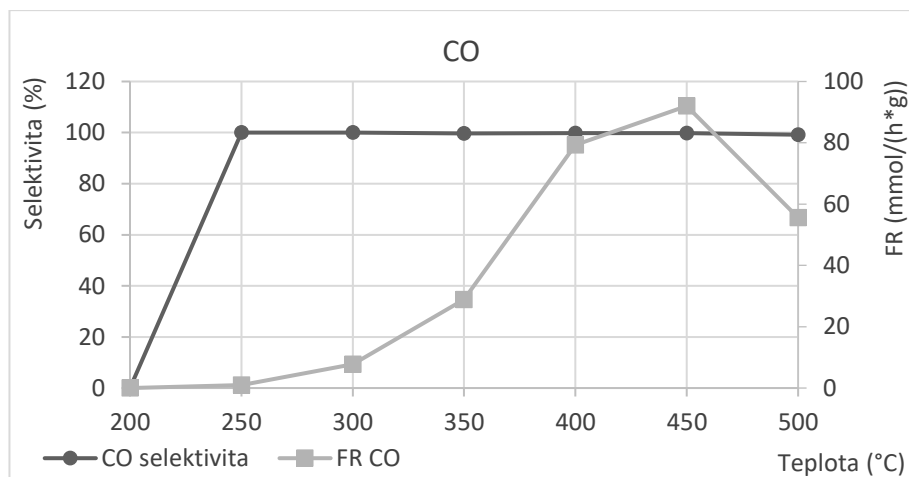
Produkty hydrogenace na mědi modifikovaném referenčním In₂O₃ jsou hlavně CO a CH₄. CO je produktem při teplotách od 250°C. Metan je produktem od 400°C. Při 350°C je produktem i metanol, ale jen ve stopovém množství. Vzhledem k zanedbatelnému množství vznikajícího metanolu je tak jediným žádoucím produktem reakce, který vzniká v měřitelném množství, metan. Nejvyšší selektivitu a FR vůči žádoucím produktům tak tento katalyzátor vykazuje při 500°C.

In₂O₃ – 300

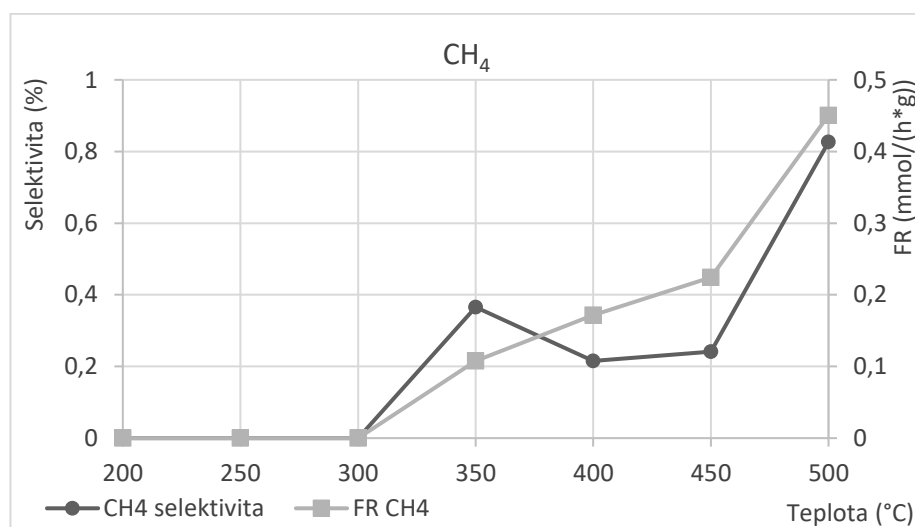
Na Obrázcích 46-48 jsou grafy pro konverzi CO₂ a dále selektivitu a FR hlavních produktů. Metanol byl vynechán, jelikož vzniká jen ve stopovém množství.



Obrázek 46: Konverze CO₂ pro In₂O₃ - 300



Obrázek 47: Selektivita a FR pro CO pro $\text{In}_2\text{O}_3 - 300$

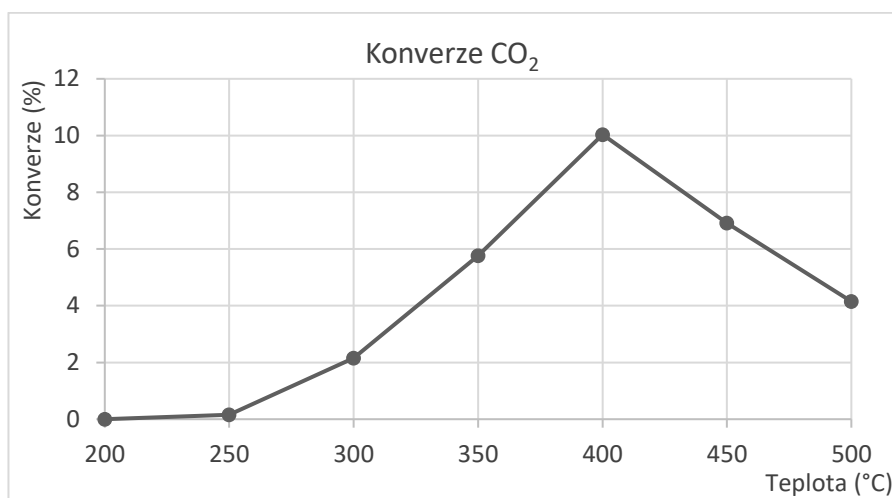


Obrázek 48: Selektivita a FR pro CH_4 pro $\text{In}_2\text{O}_3 - 300$

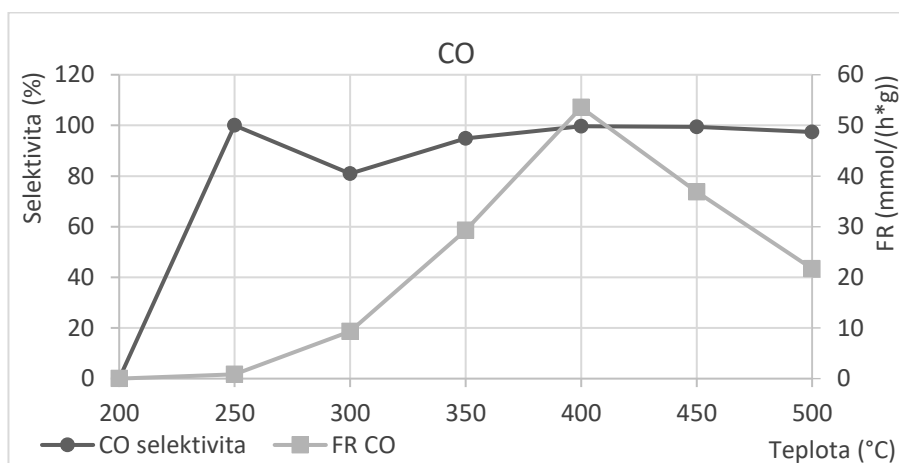
Připravený vzorek In_2O_3 kalcinovaný při 300°C . Produktem hydrogenace jsou hlavně CO a CH_4 . CO vzniká při teplotách od 250°C . CH_4 vzniká při teplotách od 350°C . Metanol je produktem reakce při 350°C a 400°C , ale pouze ve stopovém množství. Jediným žádoucím produktem, který vzniká v měřitelném množství je zde metan. Nejvyšší aktivitu pro metan vzorek vykazuje při 500°C . Při 500°C dochází ke snížení konverze CO_2 , hlavně v důsledku snížení množství vznikajícího CO.

Cu/In₂O₃ – 300

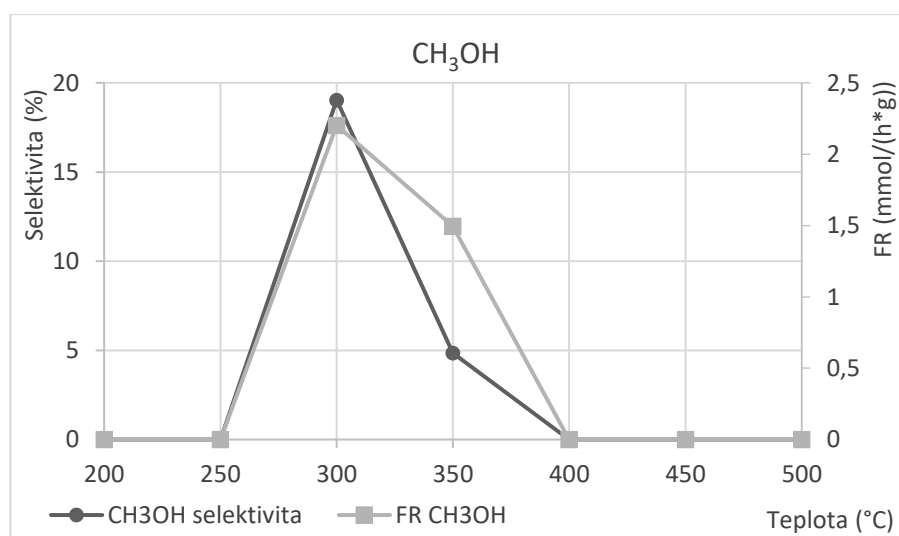
Na Obrázcích 49-52 jsou grafy pro konverzi CO₂ a dále selektivitu a FR hlavních produktů.



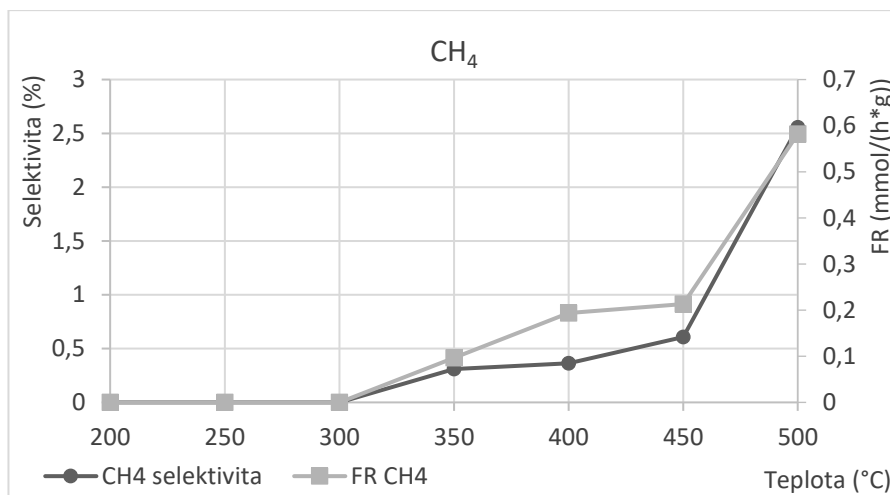
Obrázek 49: Konverze CO₂ pro Cu/In₂O₃ - 300



Obrázek 50: Selektivita a FR pro CO pro Cu/In₂O₃ - 300



Obrázek 51: Selektivita a FR pro CH₃OH pro Cu/In₂O₃ - 300

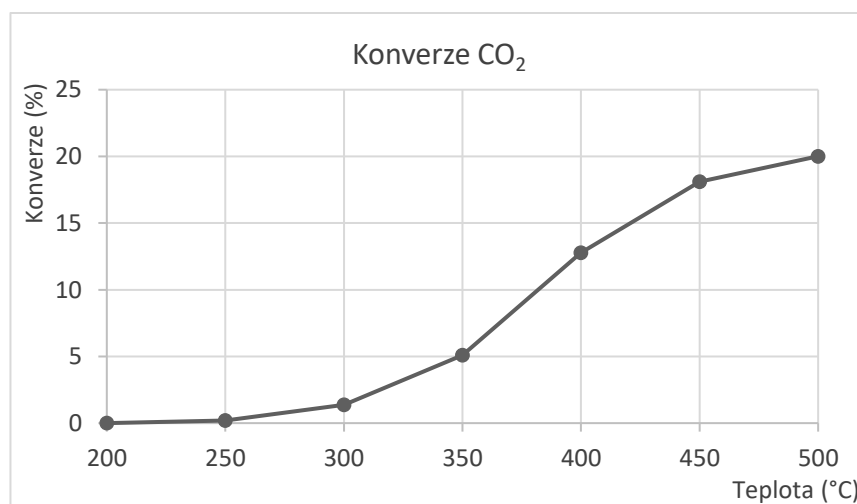


Obrázek 52: Selektivita a FR pro CH₄ pro Cu/In₂O₃ - 300

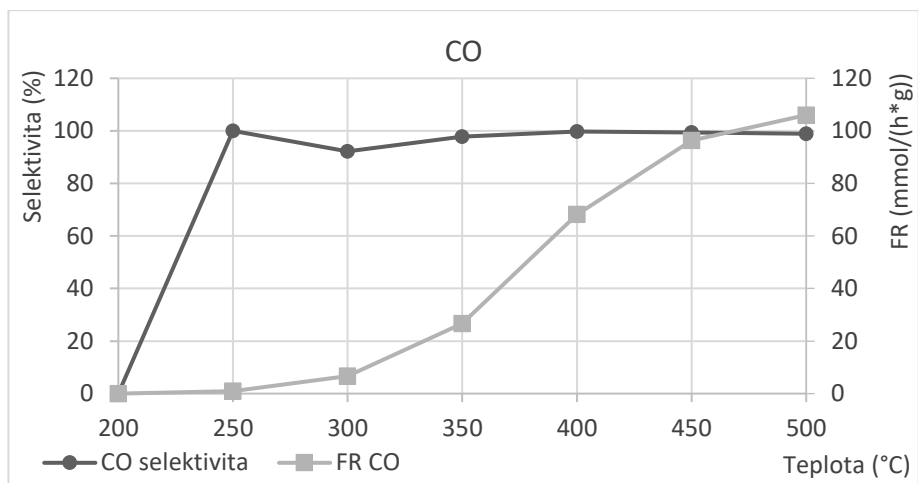
Připravený vzorek In₂O₃ kalcinovaný při 300°C a modifikovaný mědí. Produktem hydrogenace jsou CO, CH₃OH a CH₄. CO vzniká při teplotách od 250°C. CH₄ vzniká při teplotách od 350°C. Metanol je produktem reakce při 300°C a 350°C. Nejvyšší selektivitu a FR pro metanol vzorek vykazuje při 300°C. Nejvyšší aktivitu pro metan vzorek vykazuje při 500°C. Od 450°C dochází ke snížení konverze CO₂, hlavně v důsledku snížení množství vznikajícího CO.

In₂O₃ – 400

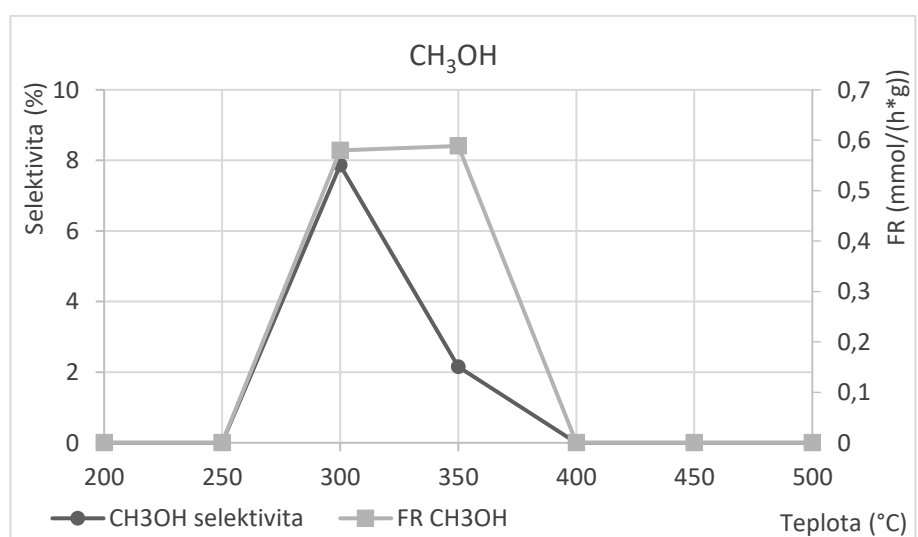
Na Obrázcích 53-56 jsou grafy pro konverzi CO₂ a dále selektivitu a FR hlavních produktů.



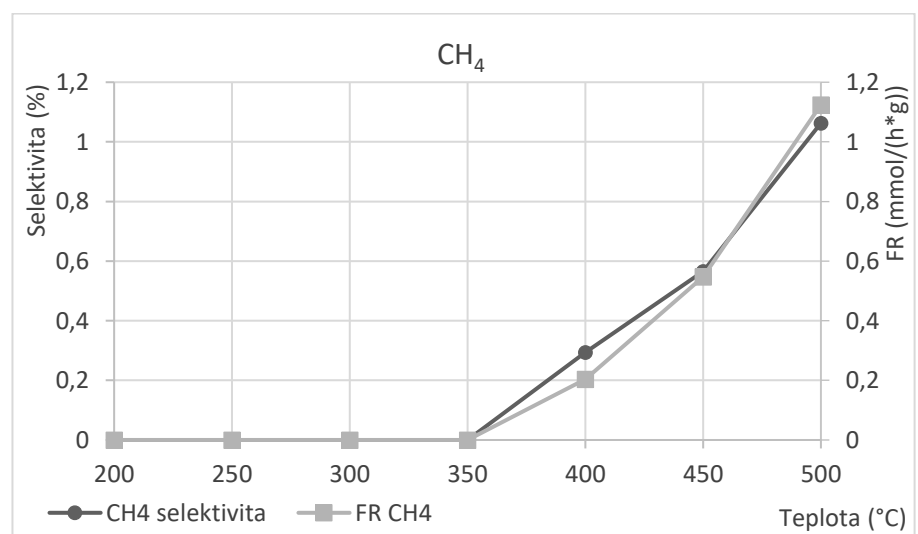
Obrázek 53: Konverze CO₂ pro In₂O₃ – 400



Obrázek 54: Selektivita a FR pro CO pro $\text{In}_2\text{O}_3 - 400$



Obrázek 55: Selektivita a FR pro CH_3OH pro $\text{In}_2\text{O}_3 - 400$

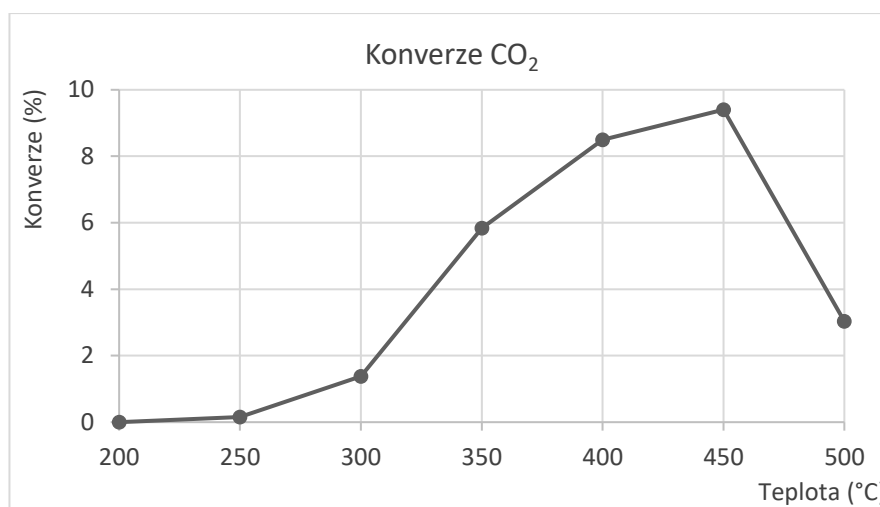


Obrázek 56: Selektivita a FR pro CH_4 pro $\text{In}_2\text{O}_3 - 400$

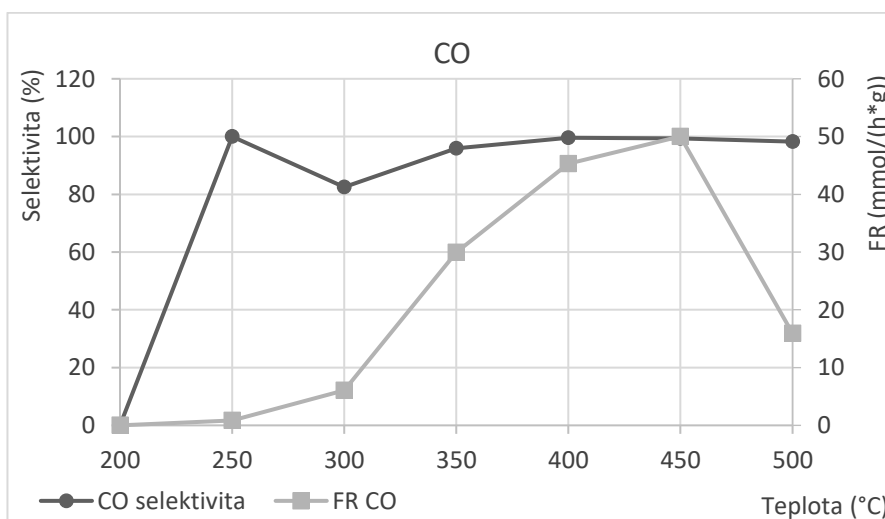
Připravený vzorek In_2O_3 kalcinovaný při 400°C . Produktem hydrogenace jsou CO , CH_3OH a CH_4 . CO vzniká při teplotách od 250°C . CH_4 vzniká při teplotách od 400°C . Metanol je produktem reakce při 300°C , 350°C a ve stopovém množství i při 400°C . Nejvyšší selektivitu pro metanol vzorek vykazuje při 300°C , nejvyšší FR při 350°C . Nejvyšší selektivitu a FR pro metan vzorek vykazuje při 500°C .

$\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3 - 400$

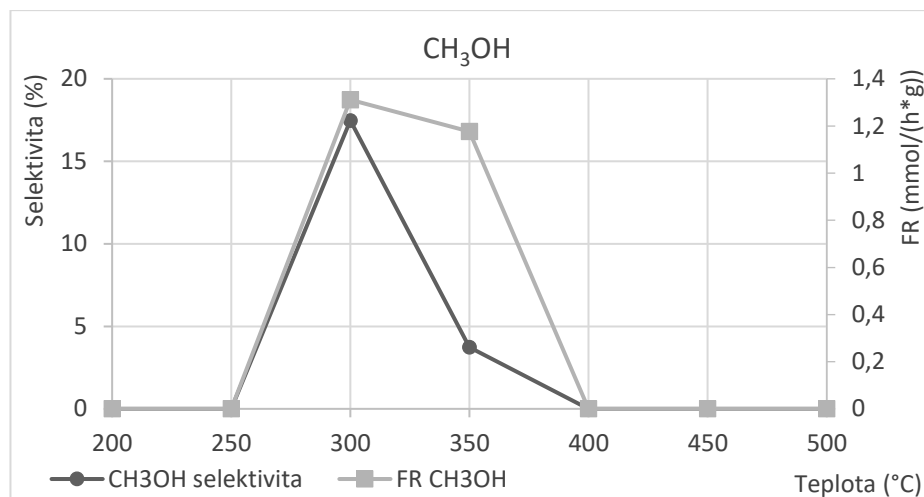
Na Obrázcích 57-60 jsou grafy pro konverzi CO_2 a dále selektivitu a FR hlavních produktů.



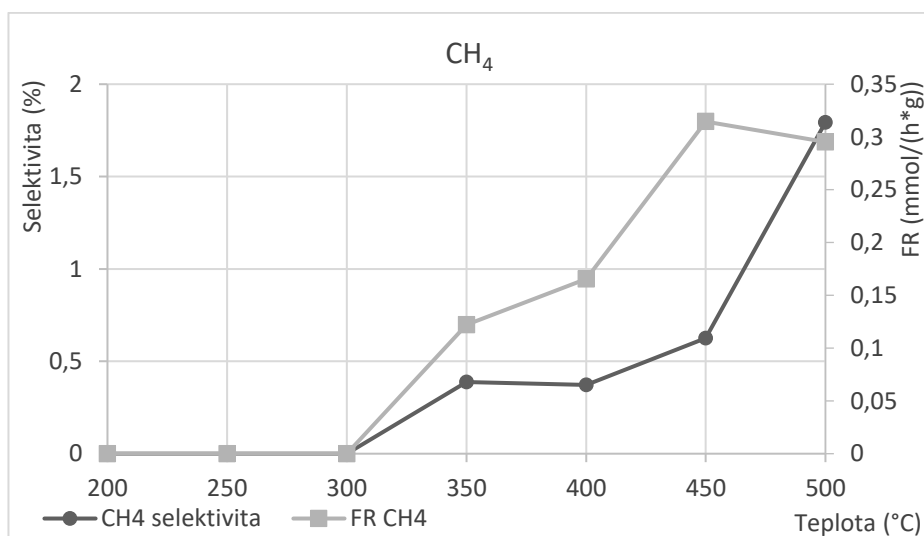
Obrázek 57: Konverze CO_2 pro $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3 - 400$



Obrázek 58: Selektivita a FR pro CO pro $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3 - 400$



Obrázek 59: Selektivita a FR pro CH₃OH pro Cu/In₂O₃ – 400

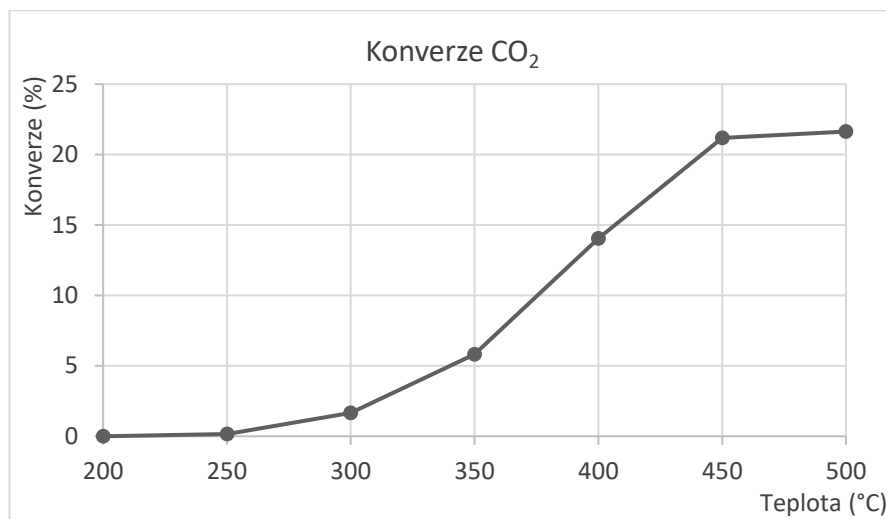


Obrázek 60: Selektivita a FR pro CH₄ pro Cu/In₂O₃ - 400

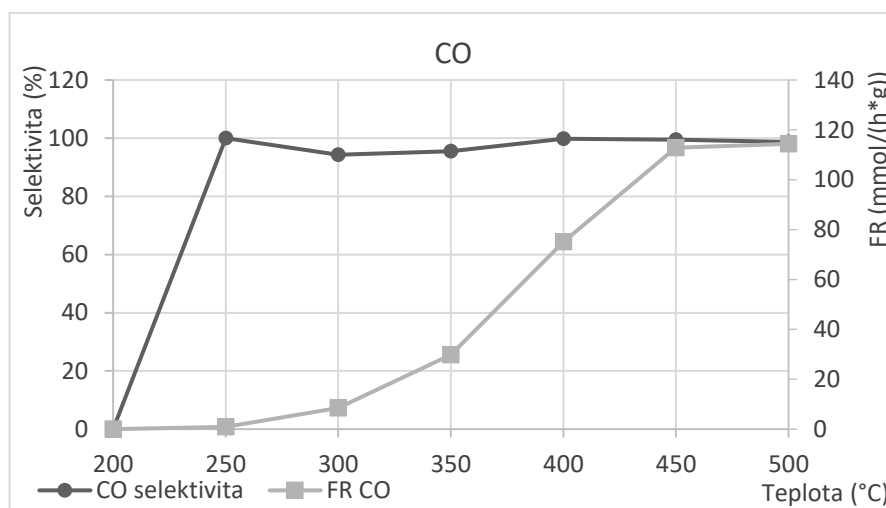
Připravený vzorek In₂O₃ kalcinovaný při 400°C a modifikovaný mědí. Produktem hydrogenace jsou CO, CH₃OH a CH₄. CO vzniká při teplotách od 250°C. CH₄ vzniká při teplotách od 350°C. Metanol je produktem reakce při 300°C, 350°C a ve stopovém množství při 400°C. Nejvyšší selektivitu a FR pro metanol vzorek vykazuje při 300°C. Z hlediska selektivity pro metan, vzorek vykazuje nejvyšší aktivitu při 500°C, z hlediska FR při 450°C. Při 500°C dochází ke snížení konverze CO₂, hlavně v důsledku snížení množství vznikajícího CO.

In₂O₃ – 500

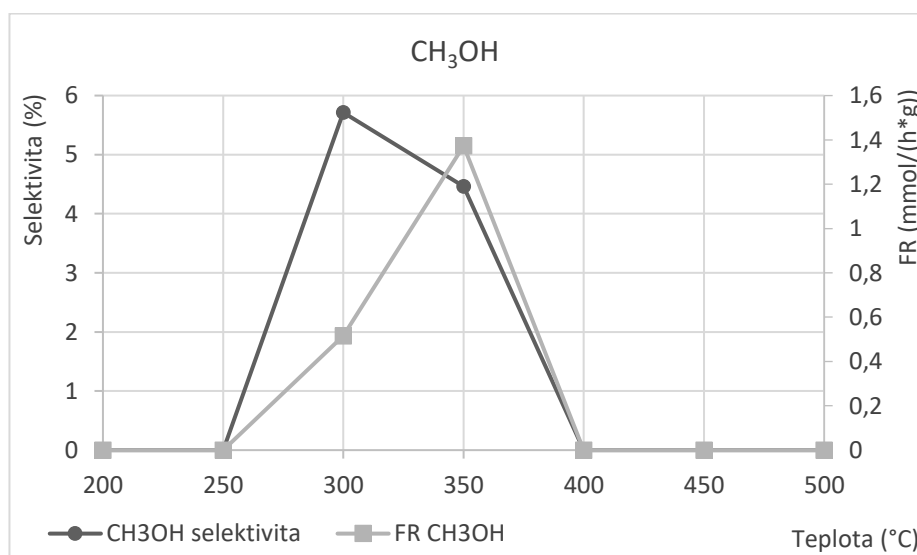
Na Obrázcích 61-64 jsou grafy pro konverzi CO₂ a dále selektivitu a FR hlavních produktů.



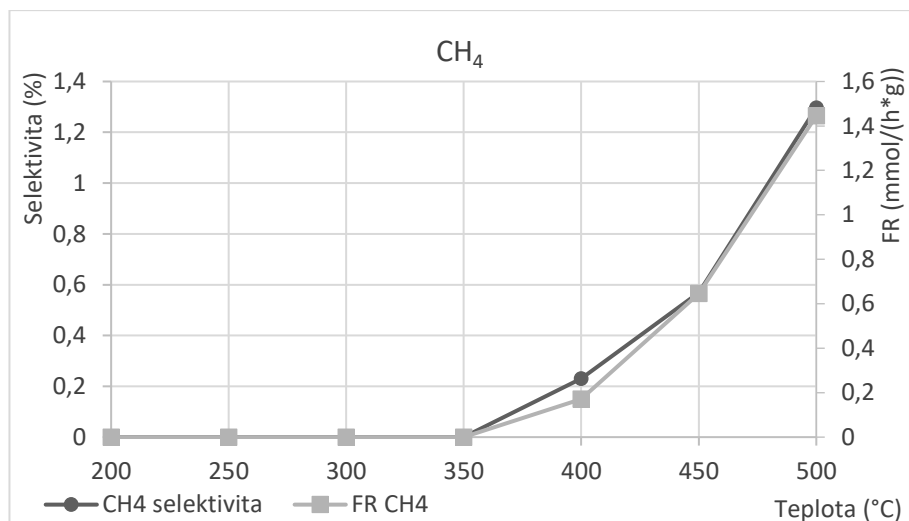
Obrázek 61: Konverze CO₂ pro In₂O₃ – 500



Obrázek 62: Selektivita a FR pro CO pro In₂O₃ – 500



Obrázek 63: Selektivita a FR pro CH₃OH pro In₂O₃ – 500

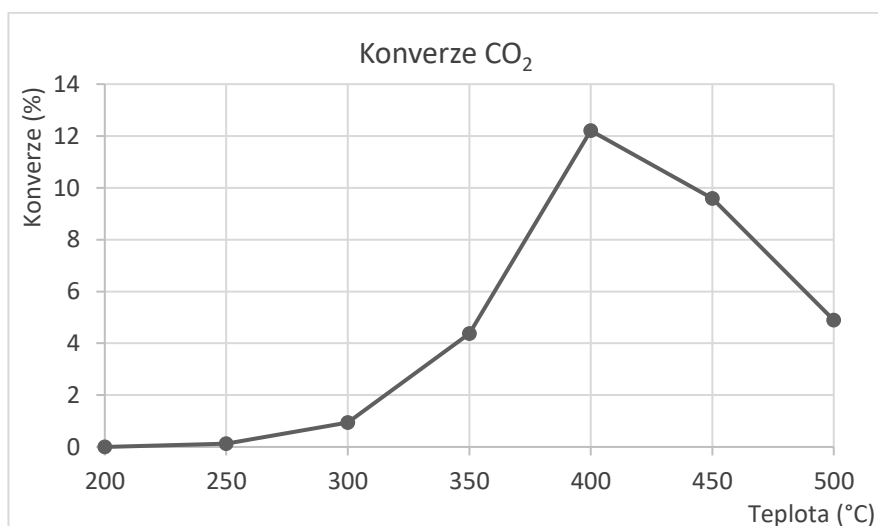


Obrázek 64: Selektivita a FR pro CH₄ pro In₂O₃ – 500

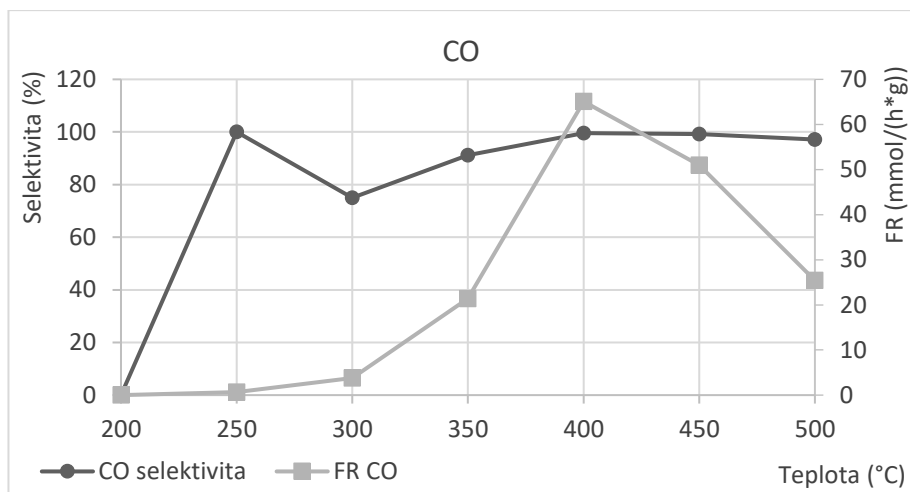
Připravený vzorek In₂O₃ kalcinovaný při 500°C. Produktem hydrogenace jsou CO, CH₄ a CH₃OH. CO je produktem od teploty 250°C. CH₃OH je produktem reakce při 300°C, 350°C a ve stopovém množství i při 400°C. Metan vzniká při teplotách od 400°C. Nejvyšší selektivitu pro metanol vzorek vykazuje při 300°C, nejvyšší FR při 350°C. Nejvyšší selektivitu a FR pro metan katalyzátor vykazuje při 500°C.

Cu/In₂O₃ – 500

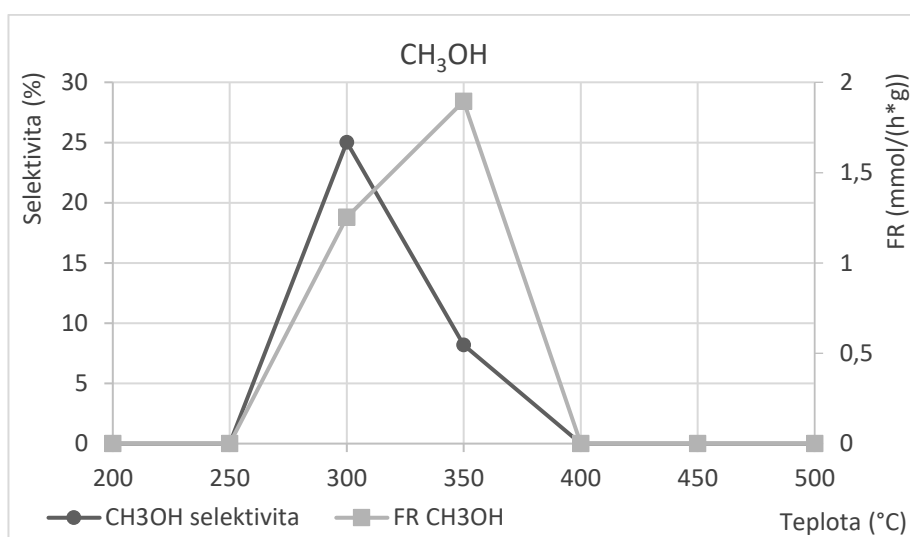
Na Obrázcích 65-68 jsou grafy pro konverzi CO₂ a dále selektivitu a FR hlavních produktů.



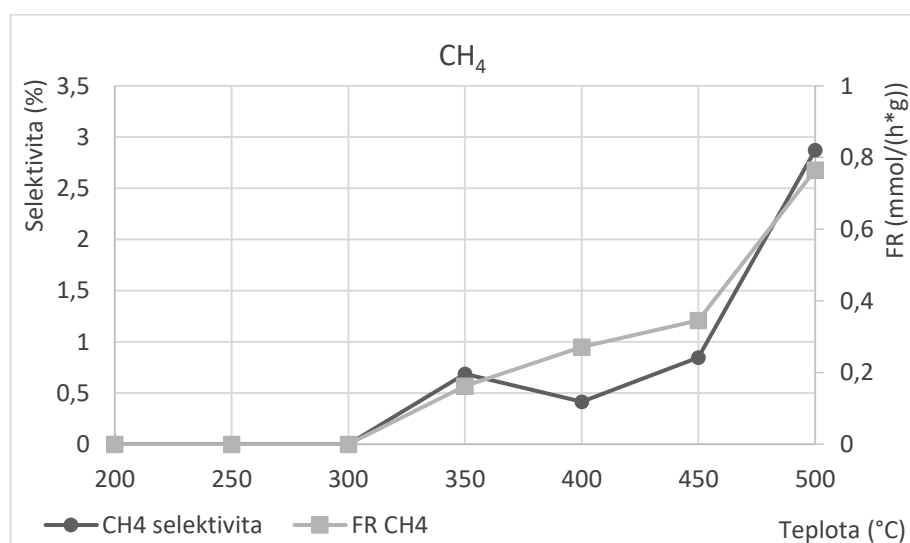
Obrázek 65: Konverze CO₂ pro Cu/In₂O₃ – 500



Obrázek 66: Selektivita a FR pro CO pro Cu/In₂O₃ – 500



Obrázek 67: Selektivita a FR pro CH₃OH pro Cu/In₂O₃ – 500

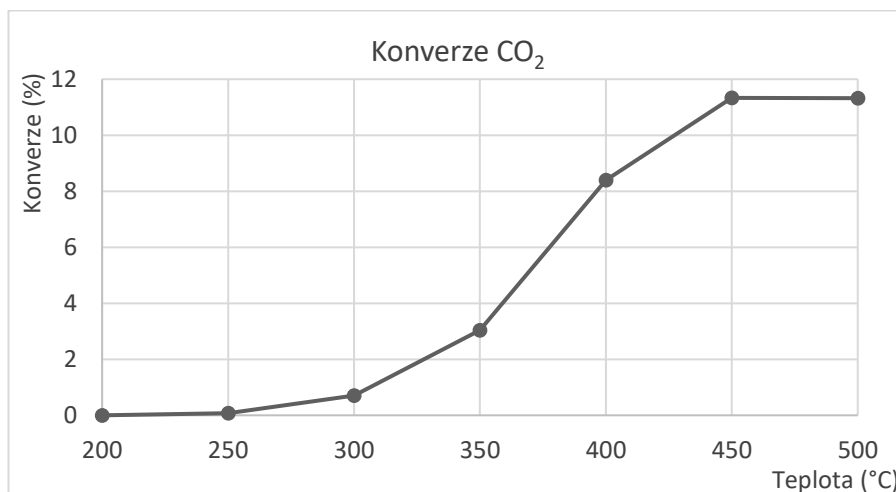


Obrázek 68: Selektivita a FR pro CH₄ pro Cu/In₂O₃ - 500

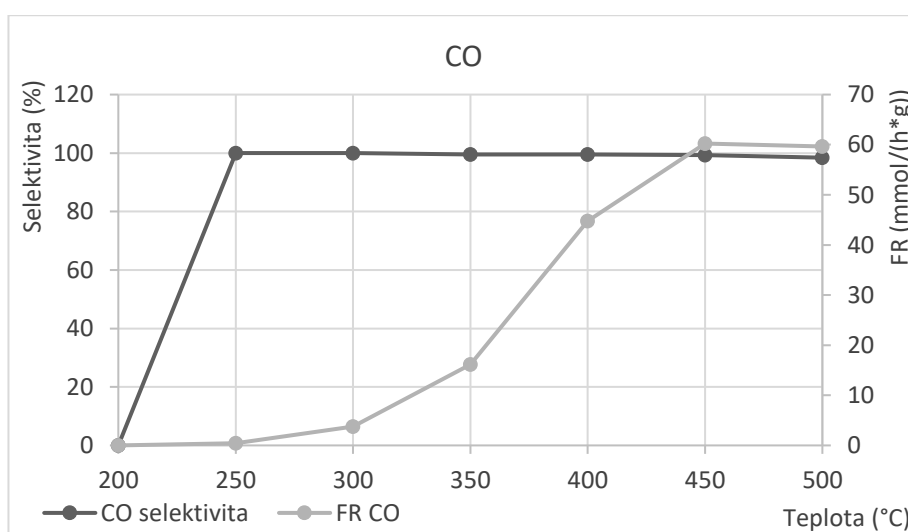
Připravený vzorek In_2O_3 kalcinovaný při 500°C a modifikovaný mědí. Produktem hydrogenace jsou CO , CH_3OH a CH_4 . CO vzniká při teplotách od 250°C . CH_4 vzniká při teplotách od 350°C . Metanol je produktem reakce při 300°C , 350°C a ve stopovém množství při 400°C . Nejvyšší selektivitu pro metanol vzorek vykazuje při 300°C , nejvyšší FR pak při 350°C . Nejvyšší selektivitu a FR pro metan katalyzátor vykazuje při 500°C . Od 450°C dochází ke snížení konverze CO_2 , hlavně v důsledku snížení množství vznikajícího CO .

$\text{In}_2\text{O}_3 - 600$

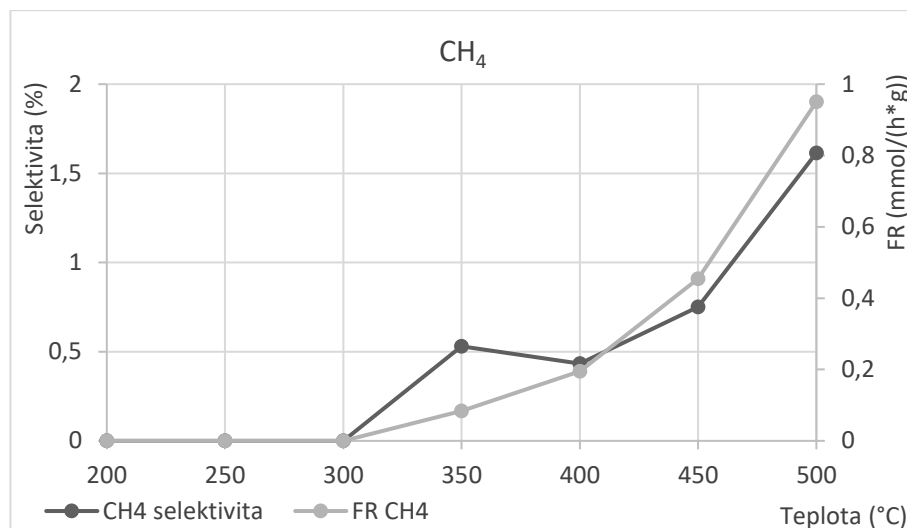
Na Obrázcích 69-71 jsou grafy pro konverzi CO_2 a dále selektivitu a FR hlavních produktů. Metanol byl vynechán, jelikož vznikal jen ve stopovém množství.



Obrázek 69: Konverze CO_2 pro $\text{In}_2\text{O}_3 - 600$



Obrázek 70: Selektivita a FR pro CO pro $\text{In}_2\text{O}_3 - 600$

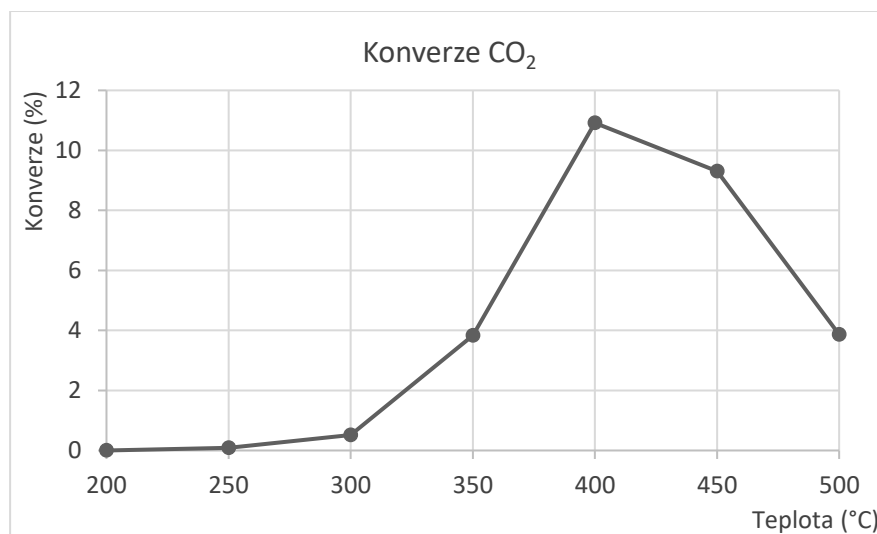


Obrázek 71: Selektivita a FR pro CH₄ pro In₂O₃ – 600

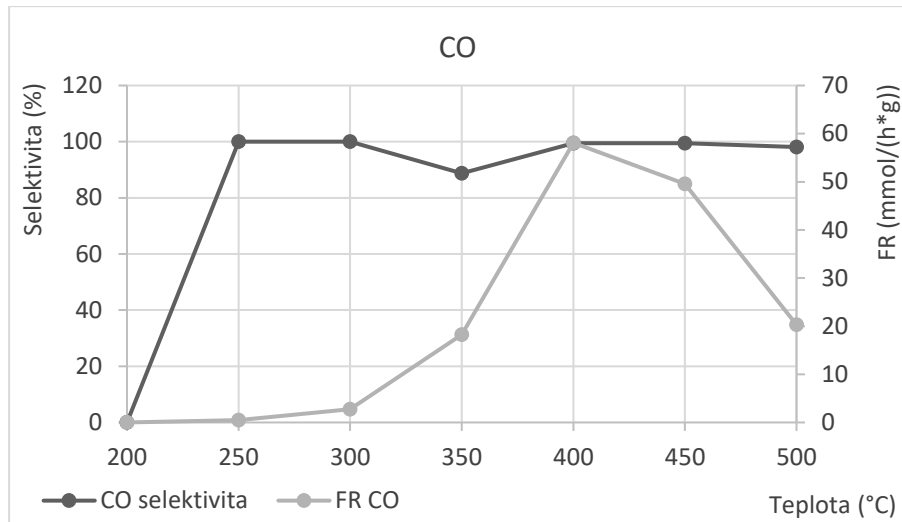
Připravený vzorek In₂O₃ kalcinovaný při 600°C. Produkty reakce jsou hlavně CO a CH₄. CO je produktem při teplotách od 250°C. Metan je produktem při teplotách od 350°C. Při 350°C je produktem i metanol, ale jen ve stopovém množství. Vzhledem k zanedbatelnému množství vznikajícího metanolu je tak jediným žádoucím produktem reakce, který vzniká v měřitelném množství, metan. Nejvyšší aktivitu vůči metanu tento katalyzátor vykazuje při 500°C.

Cu/In₂O₃ – 600

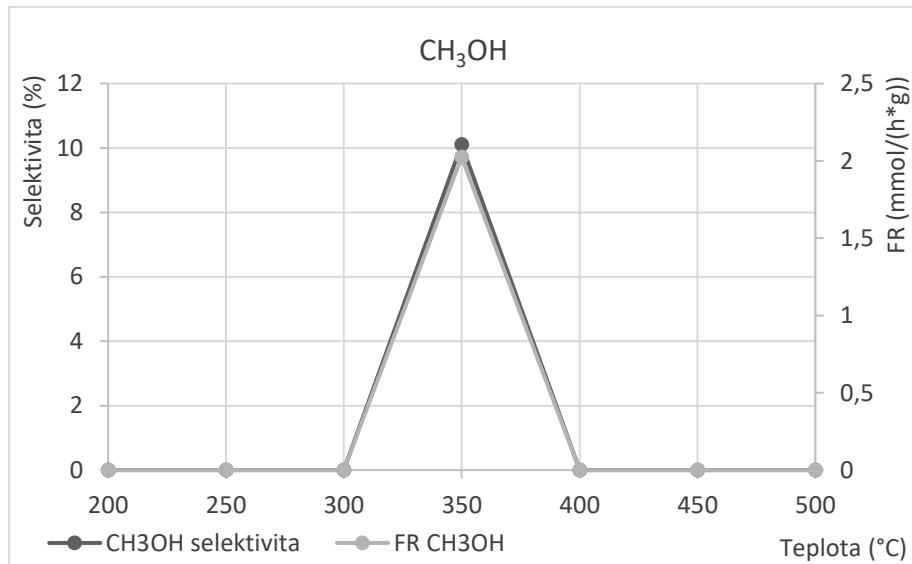
Na Obrázcích 72-75 jsou grafy pro konverzi CO₂ a dále selektivitu a FR hlavních produktů.



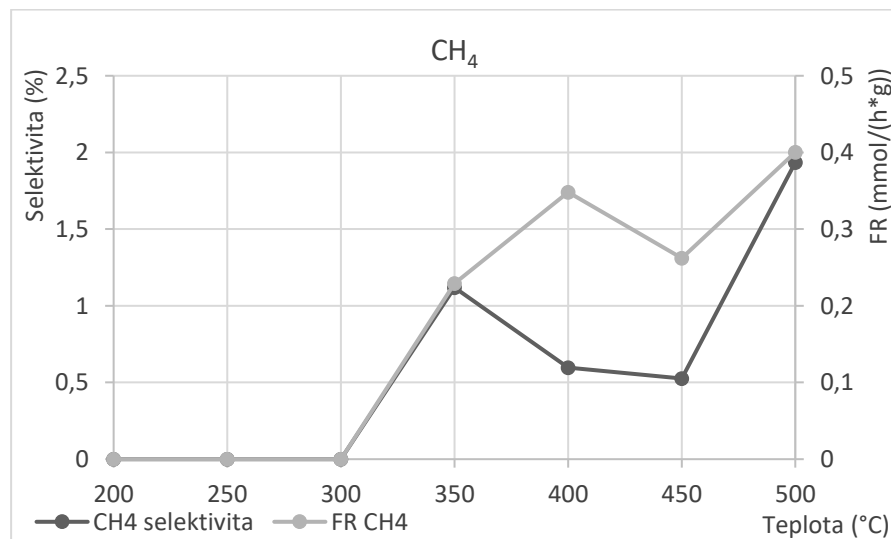
Obrázek 72: Konverze CO₂ pro Cu/In₂O₃ – 600



Obrázek 73: Selektivita a FR pro CO pro Cu/In₂O₃ – 600



Obrázek 74: Selektivita a FR pro CH₃OH pro Cu/In₂O₃ – 600



Obrázek 75: Selektivita a FR pro CH₄ pro Cu/In₂O₃ - 600

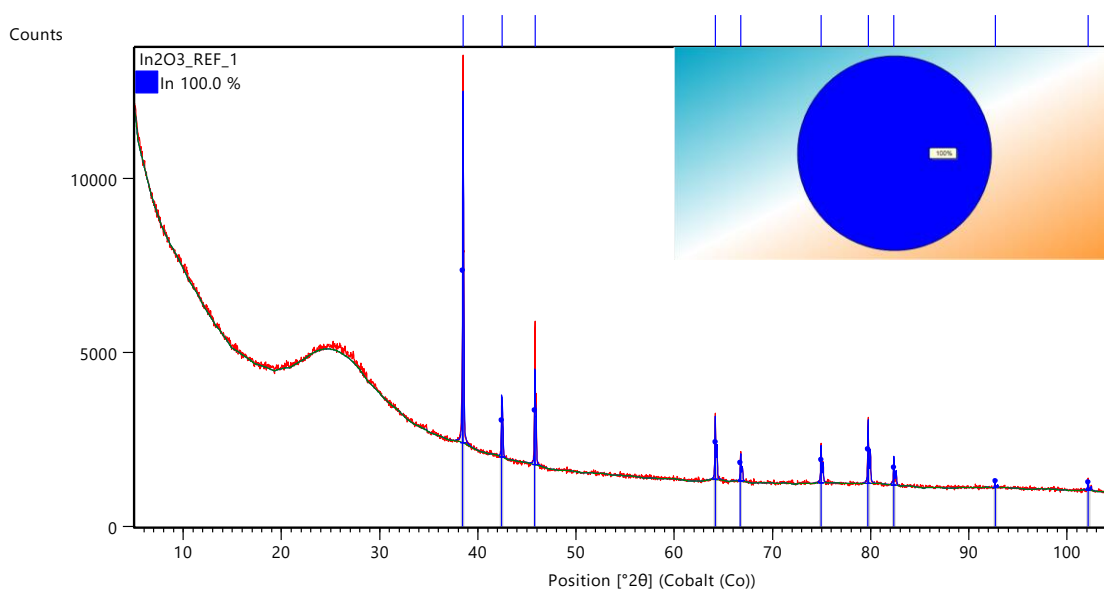
Připravený vzorek In_2O_3 kalcinovaný při 600°C a modifikovaný mědí. Produktem hydrogenace jsou CO , CH_3OH a CH_4 . CO vzniká při teplotách od 250°C . CH_4 vzniká při teplotách od 350°C . Metanol je produktem reakce při 350°C a ve stopovém množství při 300°C a 400°C . Nejvyšší selektivitu a FR pro metanol vzorek vykazuje při 350°C . Nejvyšší selektivitu a FR pro metan vzorek vykazuje při 500°C . Od 450°C dochází ke snížení konverze CO_2 , hlavně v důsledku snížení množství vznikajícího CO .

3.4.3. Charakterizace katalyzátorů po katalýze

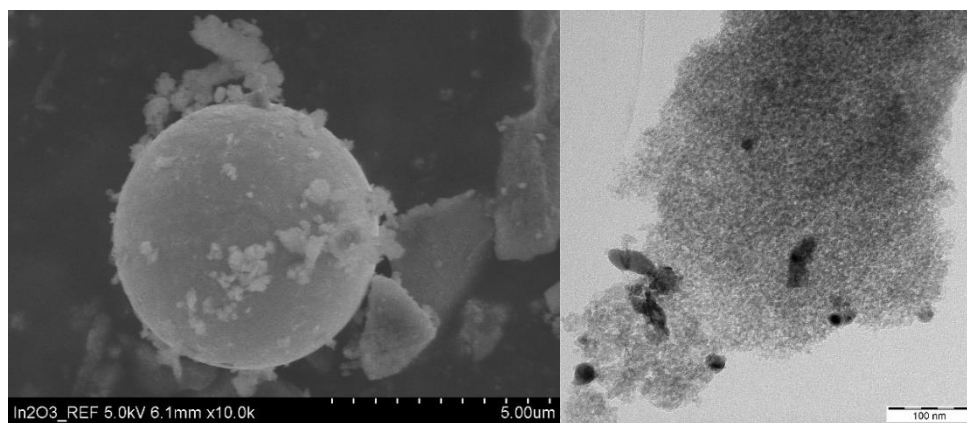
Charakterizace vzorků po katalýze byla provedena pouze u katalyzátorů: In_2O_3 – ref, In_2O_3 – 300, In_2O_3 – 500 a modifikovaných verzí těchto katalyzátorů. Charakterizace probíhala metodami SEM, TEM, EDS a XRD.

In_2O_3 – ref

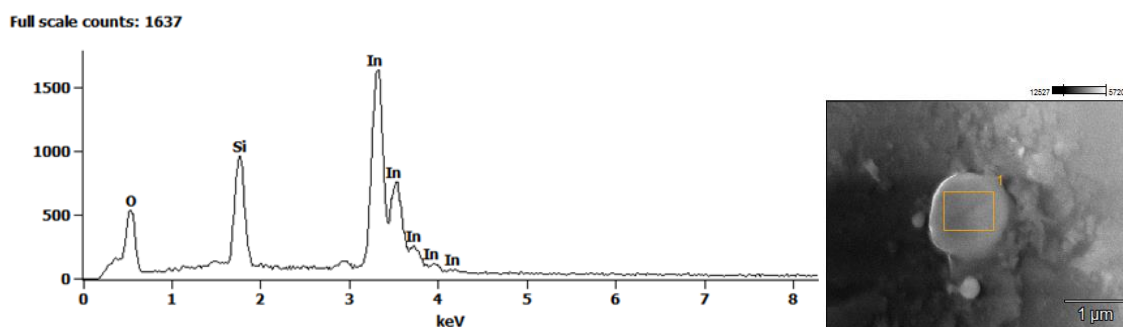
Podle XRD analýzy (Obrázek 76) vzorek obsahuje 100% In. Obrázek 77 jsou snímky z mikroskopů a Obrázek 78 ukazuje prvkové složení vybrané oblasti použitého katalyzátoru, rovněž je z něj patrné, že velké sférické částice patrné na snímcích z mikroskopů jsou tvořené převážně z In a silikagelu na jeho povrchu (pro potvrzení by ovšem bylo potřeba provést podrobnou prvkovou analýzu).



Obrázek 76: XRD spektrum In_2O_3 – ref po reakci



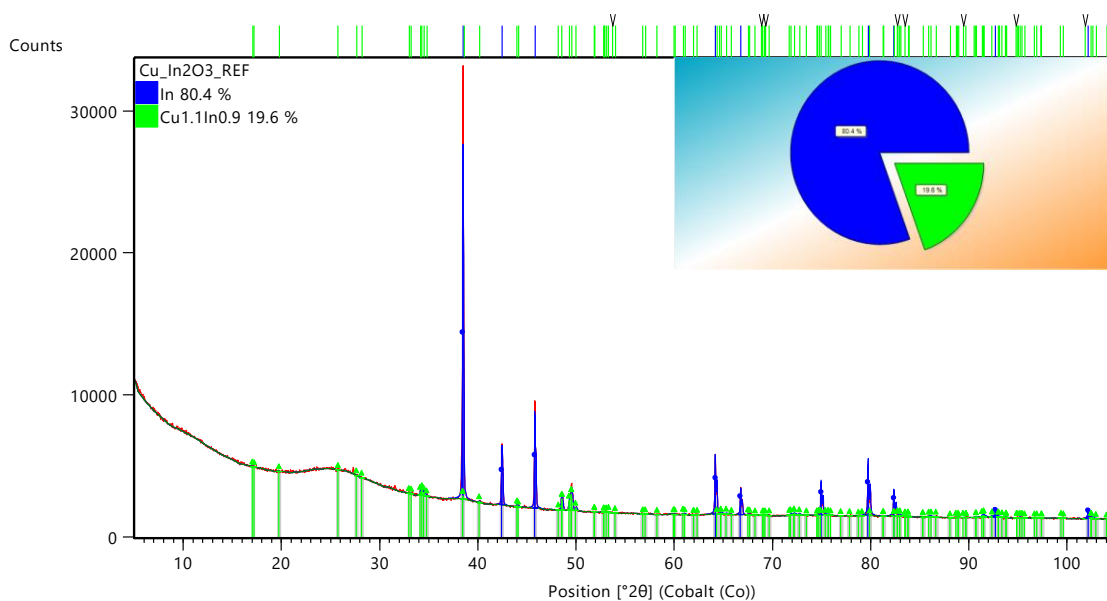
Obrázek 77: SEM a TEM snímek referenčního In_2O_3 po reakci



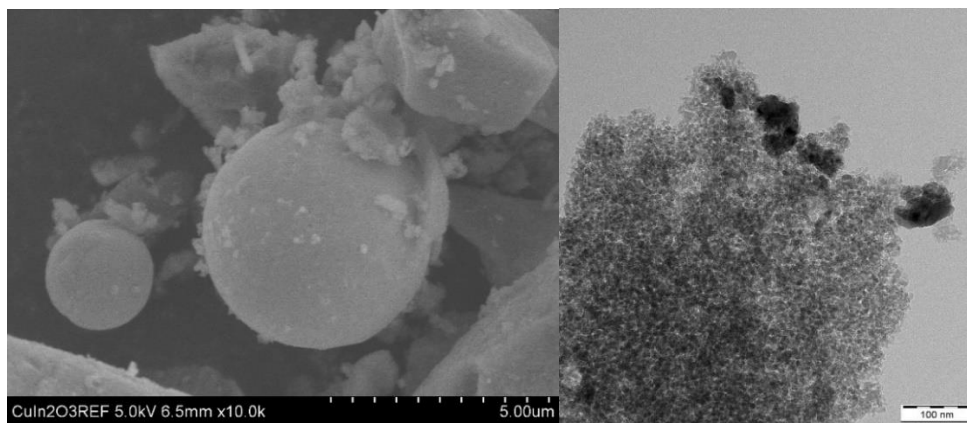
Obrázek 78: EDS spektrum In_2O_3 – ref po reakci

Cu/ In_2O_3 – ref

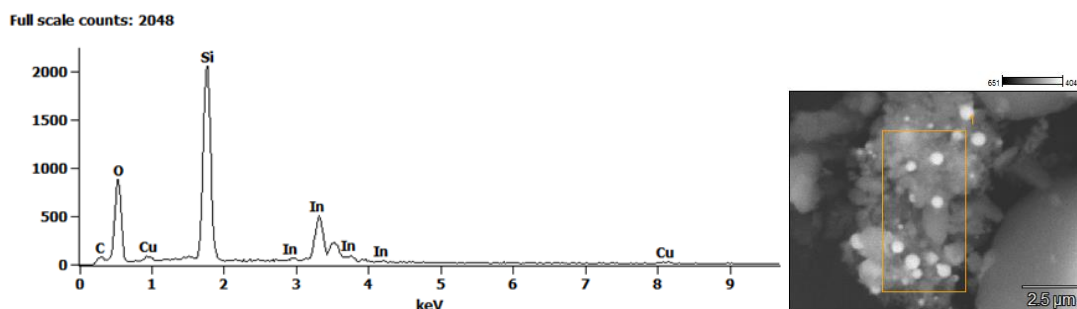
Podle XRD analýzy (Obrázek 79) vzorek obsahuje 80,4% In a 19,6% $\text{Cu}_{1,1}\text{In}_{0,9}$. Obrázek 80 jsou snímky z mikroskopů a Obrázek 81 ukazuje prvkové složení vybrané oblasti použitého katalyzátoru.



Obrázek 79: XRD spektrum $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3$ – ref po reakci



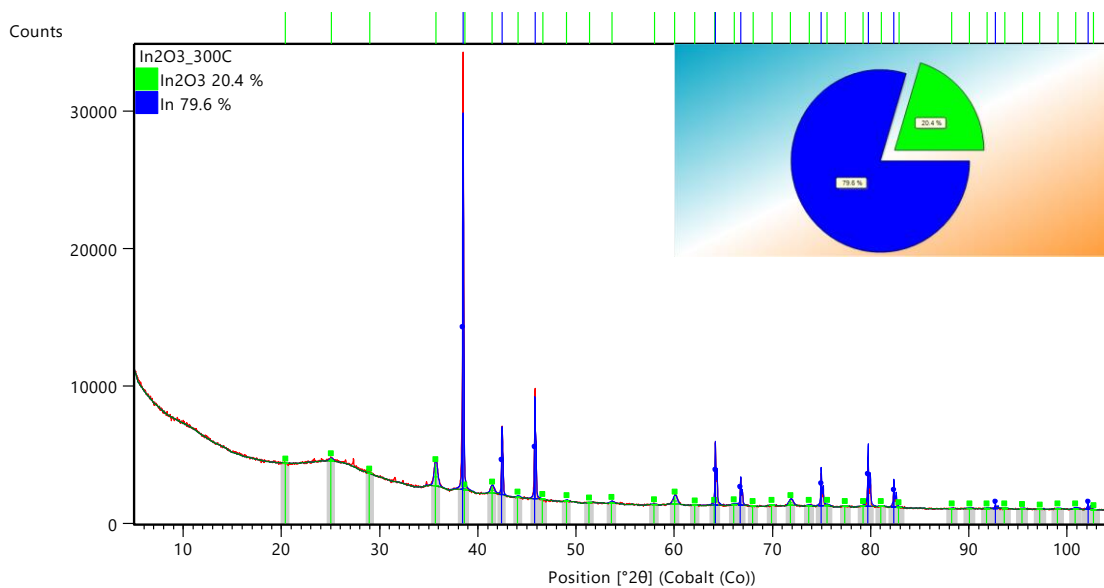
Obrázek 80: SEM a TEM snímek referenčního Cu/In₂O₃ po reakci



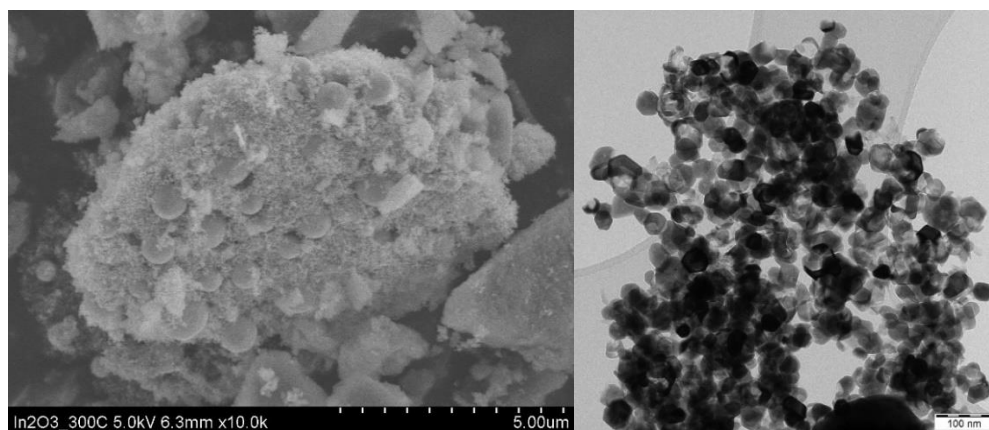
Obrázek 81: EDS spektrum Cu/In₂O₃ – ref po reakci

In₂O₃ – 300

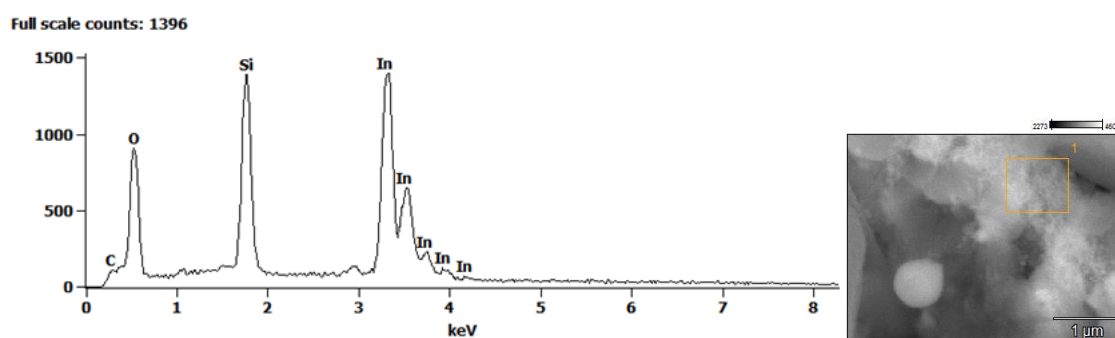
Podle XRD analýzy (Obrázek 82) vzorek obsahuje 79,6% In a 20,4% In₂O₃. Obrázek 83 jsou snímky z mikroskopů a Obrázek 84 ukazuje prvkové složení vybrané oblasti použitého katalyzátoru.



Obrázek 82: XRD spektrum In₂O₃ – 300 po reakci



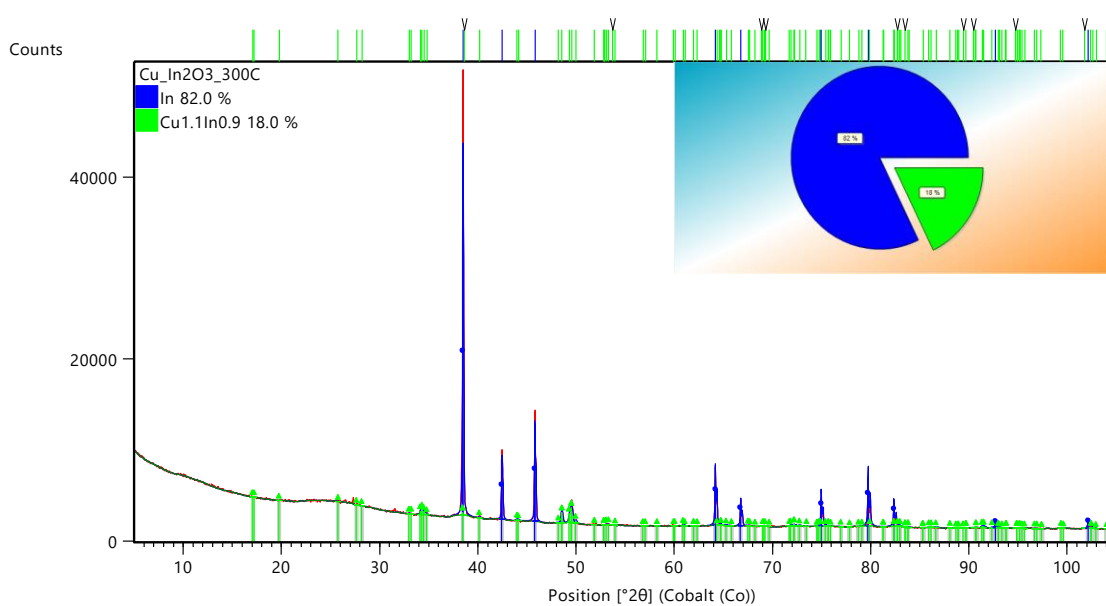
Obrázek 83: SEM a TEM snímek katalyzátoru In_2O_3 - 300 po reakci



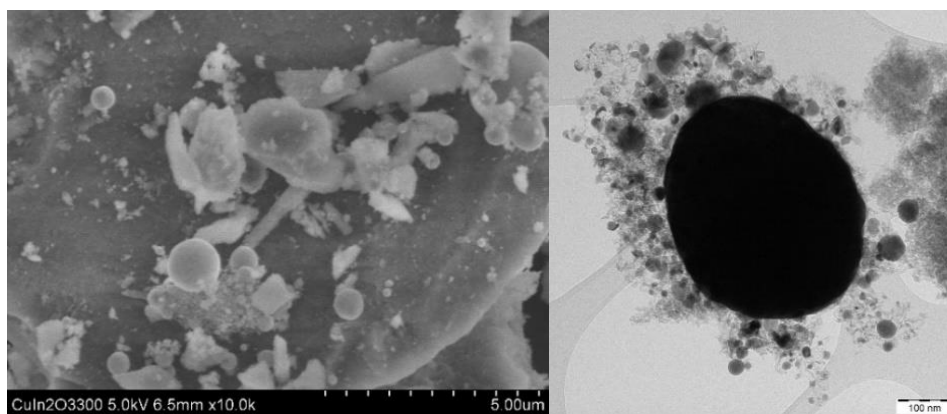
Obrázek 84: EDS spektrum In_2O_3 – 300 po reakci

Cu/ In_2O_3 – 300

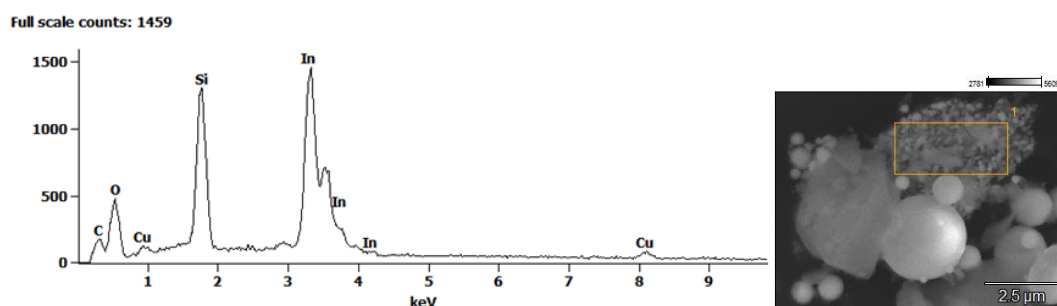
Podle XRD kvantitativní analýzy (Obrázek 85) vzorek obsahuje 82% In a 18% $\text{Cu}_{1,1}\text{In}_{0,9}$. Obrázek 86 jsou snímky z mikroskopů a Obrázek 87 ukazuje prvkové složení vybrané oblasti použitého katalyzátoru.



Obrázek 85: XRD spektrum $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3$ – 300 po reakci



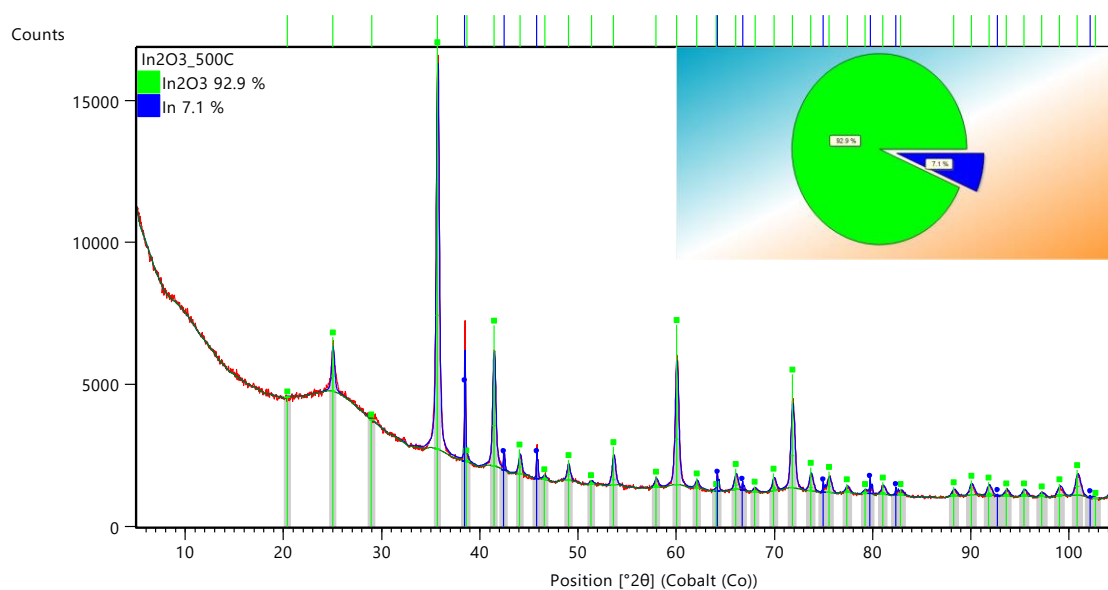
Obrázek 86: SEM a TEM snímek katalyzátoru Cu/In₂O₃ - 300 po reakci



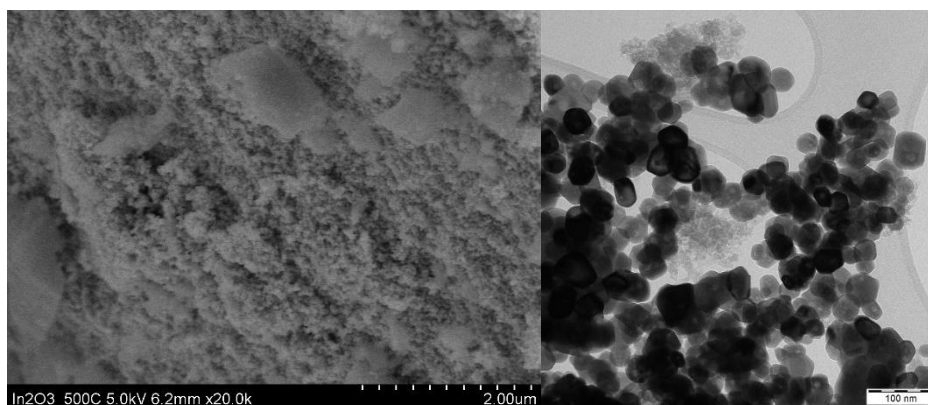
Obrázek 87: EDS spektrum Cu/In₂O₃ – 300 po reakci

In₂O₃ – 500

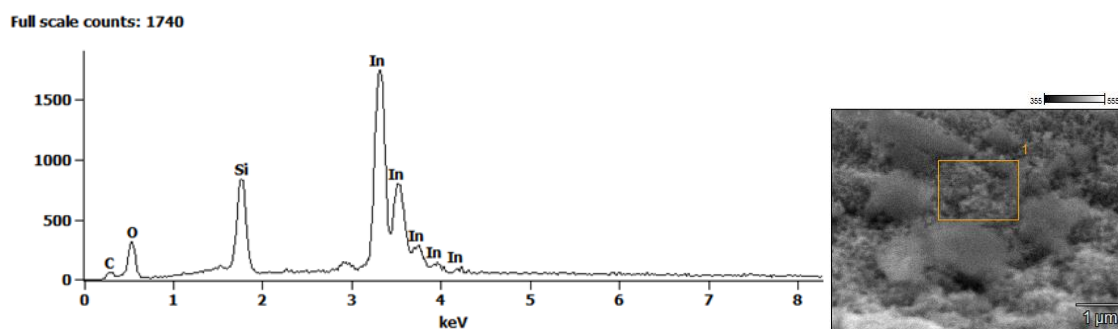
Podle XRD analýzy (Obrázek 88) vzorek obsahuje 7,1% In a 92,9% In₂O₃. Obrázek 89 jsou snímky z mikroskopů a Obrázek 90 ukazuje prvkové složení vybrané oblasti použitého katalyzátoru.



Obrázek 88: XRD spektrum In₂O₃ – 500 po reakci



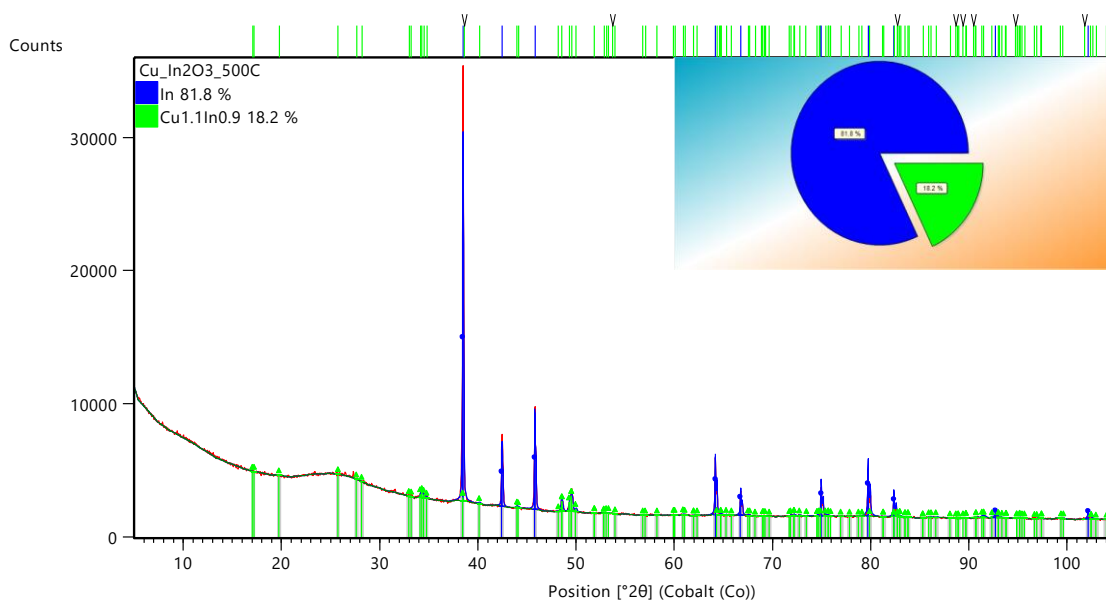
Obrázek 89: SEM a TEM snímek katalyzátoru In_2O_3 - 500 po reakci



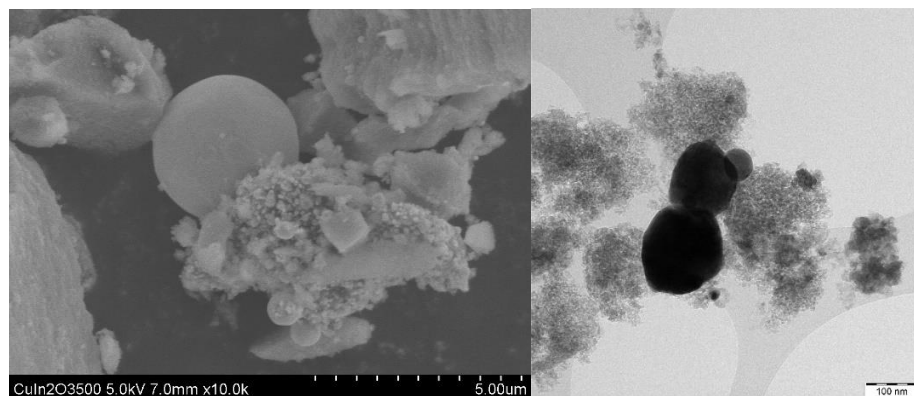
Obrázek 90: EDS spektrum In_2O_3 – 500 po reakci

Cu/ In_2O_3 – 500

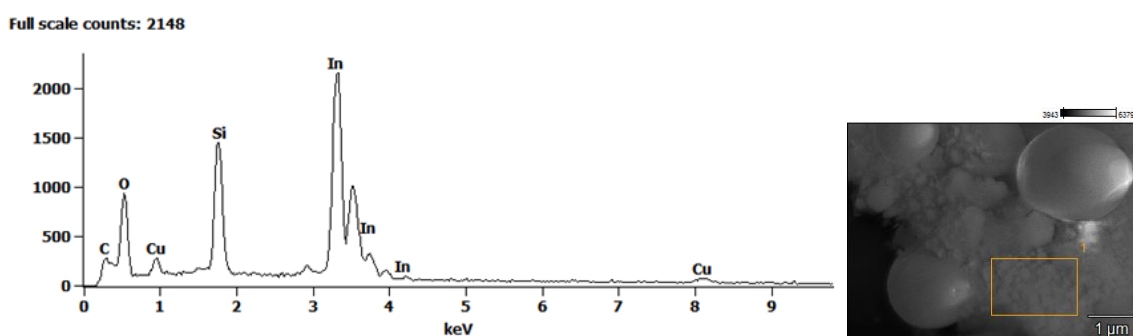
Podle XRD kvantitativní analýzy (Obrázek 91) vzorek obsahuje 81,8% In a 18,2% $\text{Cu}_{1,1}\text{In}_{0,9}$. Obrázek 92 jsou snímky z mikroskopů a Obrázek 93 ukazují prvkové složení vybrané oblasti použitého katalyzátoru.



Obrázek 91: XRD spektrum $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3$ – 500 po reakci



Obrázek 92: SEM a TEM snímek katalyzátoru Cu/In₂O₃ - 500 po reakci



Obrázek 93: EDS spektrum Cu/In₂O₃ – 500 po reakci

3. 5. Diskuse

3.5.1. Příprava nanočástic In₂O₃ a jejich modifikace mědí

Všechny vzorky se podařilo připravit výše popsányi způsoby přípravy nanočástic In₂O₃ a jejich modifikace mědí. Cílem přípravy In₂O₃ kalcinací připraveného prekurzoru při čtyřech různých teplotách byla syntéza nanočástic o čtyřech různých velikostech. Tohoto cíle bylo úspěšně dosaženo. Tabulka shrnující velikosti připravených částic je níže.

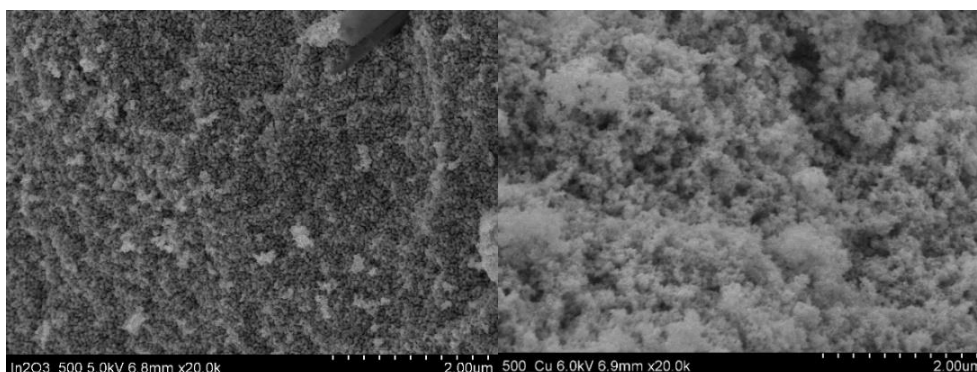
Tabulka 5: Velikost připravených nanočástic

Vzorek	Velikost (nm)	Vzorek	Velikost (nm)
In ₂ O ₃ - 300	7,9±1,2	Cu/In ₂ O ₃ - 300	8,5±3,1
In ₂ O ₃ - 400	14,2±2	Cu/In ₂ O ₃ - 400	14,8±4
In ₂ O ₃ - 500	26,1±7,3	Cu/In ₂ O ₃ - 500	25,9±6,5
In ₂ O ₃ - 600	30,8±8	Cu/In ₂ O ₃ - 600	33±6,6

Všechny připravené oxidy byly jasně žluté krystalické látky s částicemi přibližně kulovitého, šestiúhelníkovitého a oválného tvaru. Všechny jsou v kubické strukturní modifikaci. Výjimku tvoří In₂O₃ – 400, který kromě kubické obsahuje i romboedrické modifikaci. Oxidy modifikované mědí měly černozeleňou barvu. Na základě snímků

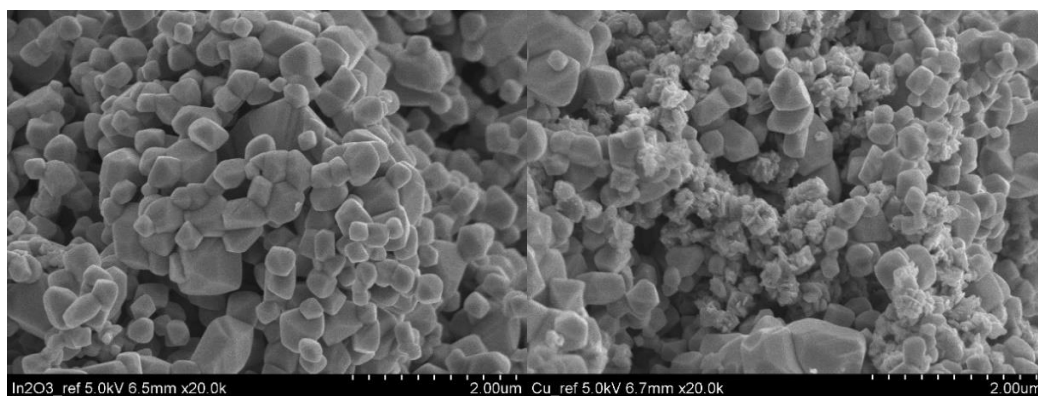
z TEMu se velikostí částic, ani morfologií téměř neliší od čistého oxidu. Vizuální rozdíl mezi čistým a modifikovaným oxidem je možné pozorovat na snímcích ze SEMu. Obrázek níže (Obrázek 94) demonstruje rozdíl mezi čistým a modifikovaným oxidem. Jak je z něj patrné, v případě čistého oxidu je v klastrech možné rozpoznat jednotlivé částice a povrch těchto klastrů působí „uhlazenějším“ dojmem než u modifikovaného oxidu. V případě modifikovaného oxidu už není rozlišení jednotlivých částic tak jednoznačné. Tyto rozdíly jsou patrné při zvětšení 20000x nebo menším. Při větším zvětšení jsou již nepozorovatelné. Rozdíl v ploše povrchu čistého a modifikovaného oxidu stanovený metodou sorpce plynů u katalyzátorů $\text{In}_2\text{O}_3 - 500$ a $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3 - 500$ byl cca 1,5 %. Čistý a modifikovaný oxid se tak plochou povrchu prakticky neliší.

Kvantitativní XRD analýza provedená u katalyzátoru $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3 - 500$ ukazuje pouze na přítomnost In_2O_3 . Nicméně na spektru je patrná amorfní fáze, přičemž EDS spektrum přítomnost mědi dokazuje. Jelikož snímky z TEMu na přítomnost jiných nanočástic, než In_2O_3 neukazují, nanočástice mědi jsou pravděpodobně tak malé (klastry několika atomů), že jsou pod rozlišovací schopností mikroskopu.



Obrázek 94: Čistý (vlevo) a modifikovaný připravený oxid (vpravo)

Použitý komerční oxid byla krystalická látka světle žluté barvy. Po modifikaci mědi měl stejně jako u připravených oxidů černozelenou barvu. Na základě mikroskopických snímků se ale nejedná čistě o nanočástice Cu imobilizované na nosiči, které jsou předpokládány v případě připravených oxidů, ale o směs nanočástic Cu imobilizovaných na In_2O_3 a nanočástic Cu_2O . Nanočásticemi Cu_2O jsou pravděpodobně útvary složené z destiček, které jsou dobře patrné v pravé části Obrázku 95. Plocha povrchu byla stanovena na $3,833 \text{ m}^2/\text{g}$, což je výrazně méně než u připraveného oxidu.



Obrázek 95: Čistý (vlevo) a modifikovaný komerční oxid (vpravo)

Vzorek Cu/silikagel nijak charakterizován nebyl, jelikož se jednalo o referenční vzorek pro určení katalytické aktivity samotných nanočástic mědi. Z toho důvodu nebyl jako takový předmětem této studie.

3.5.2. Katalytická aktivita pro CO₂ hydrogenaci

Hlavním cílem této práce bylo studium katalytické aktivity připravených vzorků oxidu inditého a jejich varianty modifikované mědí. Jako referenční vzorky sloužily: komerčně dostupný In₂O₃, mědí modifikovaný komerčně dostupný In₂O₃ a mědí funkcionalizovaný silikagel. Hlavními produkty reakce byl CO, CH₃OH a CH₄. Vzhled k zaměření této práce je nejžádoucnějším produktem metanol. Metan je sice rovněž žádoucí produkt, ale vzhledem k zaměření této práce na produkci metanolu, už méně než zmíněný metanol. Oxid uhelnatý byl čistě nežádoucí produkt. Nejdůležitější hodnoty pro každý katalyzátor, tedy teplota, při které se tvoří metanol, konverze CO₂, selektivita metanolu a FR metanolu jsou shrnuty v Tabulce 6. Z tabulky byly pro přehlednost vynechány teploty, při kterých vzniká pouze stopové množství metanolu nebo metanol nevzniká vůbec. Pokud byl katalyzátor vůči metanolu neaktivní nebo v jeho přítomnosti vznikalo pouze stopové množství, byl rovněž vynechán. Z tohoto důvodu nebyly to tabulky zahrnuty 4 katalyzátory: Cu/In₂O₃ – ref, Cu/silikagel, In₂O₃ – 300 a Cu/In₂O₃ – 600. Aktivita každého katalyzátoru bude podrobněji diskutována níže.

Tabulka 6: Shrnutí naměřených výsledků vůči syntéze metanolu

Vzorek	Teplota (°C)	Konverze CO ₂ (%)	Selektivita (%)	FR (mmol/(h*g))
In ₂ O ₃ - ref	350	1,09	14,58	0,86
	400	4,08	0,11	0,02
Cu/In ₂ O ₃ - 300	300	2,15	19,04	2,2
	350	5,77	4,85	1,49
In ₂ O ₃ - 400	300	1,36	7,86	0,58
	350	5,09	2,15	0,59
Cu/In ₂ O ₃ - 400	300	1,38	17,78	1,31
	350	5,84	3,72	1,18
In ₂ O ₃ - 500	300	1,67	5,71	0,51
	350	5,82	4,46	1,37
Cu/In ₂ O ₃ - 500	300	0,94	25,02	1,25
	350	4,38	8,19	1,86
Cu/In ₂ O ₃ - 600	350	3,83	10,1	2,02

Cu/silikagel

Nejhorší ze všech studovaných katalyzátorů, jelikož je vůči metanolu zcela neaktivní. Metan je produktem od 400°C. Nejvyšší konverze CO₂ (4,66 %) bylo dosaženo při 500°C. Naměřená data jasně ukazují, že samotná měď jako katalyzátor neprodukuje metanol

In₂O₃ – ref

Vůči metanolu je katalyticky aktivní při 350°C a 400°C. Nejvyšší aktivitu vůči němu vykazuje při 350°C a jako na jediném ze studovaných katalyzátorů na něm vzniká metanol při 400°C ve větším množství než stopovém. Pro teplotu 350°C vykazuje nejvyšší selektivitu vůči metanolu ze všech katalyzátorů, ale jeho FR je při této teplotě druhý nejnižší. Metan je produktem reakce od teploty 350°C. Nejvyššího stupně konverze CO₂ (5,06 %) bylo dosaženo při 500°C.

Cu/In₂O₃ – ref

Hned po Cu/silikagel druhý nejhorší katalyzátor. Metanol je produktem reakce při 350°C, ale jen ve stopovém množství. Metan je produktem od 400°C. Nejvyšší konverze CO₂ (4,54 %) bylo dosaženo při 500°C. Jedná se o jediný mědí modifikovaný In₂O₃, u kterého nenastává za vyšších teplot výrazný pokles konverze.

In₂O₃ – 300

Z hlediska aktivity vůči metanolu druhý nejhorší z připravených čistých oxidů. Methanol je produktem při 350°C a 400°C, ale v obou případech pouze ve stopovém množství. Metan je produktem reakce od 350°C. Nejvyšší konverze CO₂ (17,22 %) bylo dosaženo při 450°C, pak následuje její výrazný pokles. Tento vzorek je jediným z čistých oxidů, u kterého je možné tento výrazný pokles pozorovat.

Cu/In₂O₃ – 300

Podle nejvyšší hodnoty FR metanolu se jedná o nejlepší ze studovaných katalyzátorů. Vůči metanolu je aktivní při 300°C a 350°C. Nejvyšší aktivity vůči němu dosahuje při 300°C. Metan je produktem reakce od 350°C. Nejvyšší konverze CO₂ (10,03%) bylo dosaženo při 400°C, pak následoval její výrazný pokles.

In₂O₃ – 400

Vůči metanolu je tento katalyzátor aktivní při 300°C, 350°C a 400°C. Při 400°C vzniká jen ve stopovém množství. Nejvyšší selektivity dosahuje při 300°C. Zvláštností tohoto katalyzátoru je, že FR zůstává při 300°C i 350°C prakticky totožný (0,58 a 0,59 mmol/(h*g)). Při obou teplotách tedy vzniká téměř totožné množství metanolu. Metan je produktem od 400°C. Nejvyšší konverze CO₂ (20 %) bylo dosaženo při 500°C. Tato hodnota je druhým nejvyšším dosaženým stupněm konverze.

Cu/In₂O₃ – 400

Vůči metanolu je tento katalyzátor aktivní při 300°C, 350°C a 400°C. Při 400°C vzniká jen ve stopovém množství. Nejvyšší aktivitu vykazuje při 300°C. Obdobně jako u nemodifikované verze tohoto katalyzátoru je rozdíl mezi FR u 300°C a 350°C mnohem menší než u ostatních katalyzátorů, které jsou při těchto teplotách vůči metanolu aktivní. Metan je produktem od 350°C. Nejvyšší konverze CO₂ (9,4 %) bylo dosaženo při 450°C, pak následoval její pokles.

In₂O₃ – 500

Podle nejvyšší dosažené hodnoty FR metanolu se jedná o nejlepší katalyzátor mezi čistými oxidy. Vůči metanolu je aktivní při 300°C, 350°C a 400°C, ale při 400°C vzniká jen ve stopovém množství. Nejvyšší selektivity dosahuje při 300°C, ale FR je vyšší při 350°C. Metan je produktem od 400°C. Nejvyšší konverze CO₂ (21,63 %) bylo

dosaženo při 500°C. Toto je zároveň nejvyšší dosažená hodnota konverze ze všech použitých katalyzátorů.

Cu/In₂O₃ – 500

Z hlediska nejvyšší dosažené selektivity pro metanol se jedná o nejlepší katalyzátor, z hlediska FR je ale až třetí. Vůči metanolu je aktivní při 300°C, 350°C a 400°C, ale při 400°C vzniká opět jen ve stopovém množství. Nejvyšší selektivity pro metanol dosahuje při 300°C, ale FR je vyšší při 350°C. Metan je produktem od 350°C. Nejvyšší konverze CO₂ (12,21 %) bylo dosaženo při 400°C, pak opět následoval její výrazný pokles.

In₂O₃ – 600

Z hlediska katalytické aktivity vůči metanolu se jedná o nejhorší katalyzátor mezi připravenými čistými oxidy. Katalyticky aktivní vůči metanolu je jen při 350°C a vznikající množství je jen stopové. Metan je produktem od 350°C. Nejvyšší konverze CO₂ (11,33 %) bylo dosaženo při 500°C. Mezi připravenými čistými oxidy se jedná o nejnižší hodnotu, která je výrazně nižší než u ostatních.

Cu/In₂O₃ – 600

Vůči metanolu je tento katalyzátor aktivní při 300°C, 350°C a 400°C. Při 300°C a 400°C, ale vzniká jen stopové množství. Nejvyšší aktivitu vůči metanolu tedy logicky vykazuje při 350°C. FR dosažený za této teploty je druhý nejvyšší ze všech naměřených hodnot FR, u všech použitých katalyzátorů. Metan je produktem od 350°C. Nejvyšší konverze CO₂ (10,92 %) bylo dosaženo při 400°C, pak opět následoval její výrazný pokles.

Společnou vlastností všech modifikovaných In₂O₃ je nižší selektivita vůči CO, a tím pádem nižší stupně konverze CO₂ než u nemoifikovaných oxidů. U některých katalyzátorů je možné pozorovat výrazný pokles konverze CO₂, způsobený hlavně snížením množství vznikajícího CO. Ve dvou případech došlo i k poklesu množství vznikající metanu, ale tento pokles nebyl zdaleka tak výrazný jako u CO. Důvodem může být postupná deaktivace katalyzátoru způsobená redukcí In³⁺ na In⁰, a s tím spojeným zánikem aktivních míst. Tento děj probíhal u všech katalyzátorů, ale výrazný vliv měl hlavně u modifikovaných katalyzátorů. Důvodem jsou vzájemné interakce Cu a In₂O₃, které zvyšují schopnost katalyzátoru adsorbovat a disociovat H₂, a tím ovlivňují

i redukovatelnost In_2O_3 . U katalyzátoru In_2O_3 -300, u kterého bylo snížení konverze rovněž pozorováno, hrála pravděpodobně roli velikost částic. Na základě literatury (37)(62) je toto nejpravděpodobnější vysvětlení, je ale možné, že je zde i jiný mechanismus, jelikož u modifikovaného ani čistého komerčního In_2O_3 nebylo snížení konverze pozorováno, a to navzdory tomu, že stupeň redukce In^{3+} na In^0 u nich byl vysoký.

Metanol byl obecně produktem v intervalu 300°C až 400°C. Za nižších teplot nevzniká z důvodu kinetické limitace (z velké části kvůli vysoké disociační energii potřebné k rozštěpení molekul CO_2) a za vyšších teplot zase kvůli termodynamické limitaci (kompetitivní RWGS). Experimentální data naznačují, že celý proces vyžaduje přítomnost aktivních míst, jelikož se zvyšujícím se stupněm redukce In^{3+} na In^0 , a tím i jejich zánikem, klesá aktivita katalyzátorů. Nejpravděpodobnějším mechanismem vzniku metanolu je formátový mechanismus, který byl podrobněji diskutován v kapitole 2.3.3.4. Produkce CH_4 je spojena s relativně vysokou hydrogenační schopností, kterou disponuje kubický In_2O_3 , ale mechanismus reakce v literatuře není diskutován. (63)

3.5.3. Charakterizace katalyzátorů po katalýze

Jak XRD analýza, tak snímky z mikroskopu ukázaly, že nejvýraznějšími změnami struktury procházejí oxidy modifikované mědí. U všech dochází k redukci na In a $\text{Cu}_{1,1}\text{In}_{0,9}$ a poměr obou látek je ve všech případech přibližně stejný. Na snímcích z TEMu již není pozorovatelné velké množství nanočástic, jako u katalyzátorů před reakcí, ale jen malé množství kulovitých částic v širokém rozpětí velikostí. Největší množství částic je pozorovatelné v případě katalyzátoru $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3 - 300$. Na snímcích ze SEMu jsou u všech katalyzátorů pozorovatelné velké kulovité částice. Na Základě EDS analýzy jsou složeny převážně z In pokrytého silikagelem.

V případě čistých oxidů je již pozorovatelná mnohem výraznější diverzita. Referenční oxid byl během reakce zcela zredukován na In a na snímcích z TEMu je patrných jen pár větších částic, které se ale ani zdaleka neblíží velikosti původních částic. Na snímcích ze SEMu jsou vidět velké kulovité částice tvořené převážně In. V případě oxidu kalcinovaného při 300°C došlo během reakce k redukci na In téměř z 80 %. Na snímcích z TEMu jsou kromě sférických, šestiúhelníkovitých a přibližně oválných částic, které jsou pozorovatelné i u snímků před katalýzou, pozorovatelné i srpkovité nanočástice. Během reakce rovněž došlo ke spékání částic, jelikož se jejich průměrná

velikost zvětšila z původních 7,9 nm na 31,1 nm, tedy téměř čtyřikrát. Na snímcích ze SEMu jsou opět pozorovatelné velké kulovité částice. Nejméně výraznými změnami prošel vzorek kalcinovaný při 500°C. K redukci na In došlo jen z 7,1 % a na snímcích z mikroskopů jsou oproti snímkům před reakcí pozorovatelné jen minimální rozdíly.

Na některých snímcích jsou pozorovatelná pole velmi malých částic. S největší pravděpodobností se jedná o silikagel, který se společně s katalyzátory umisťoval do kapiláry v reaktoru.

4. Závěr

Hlavním cílem diplomové práce bylo studium katalytické aktivity katalyzátorů založených na oxidu inditém. Konkrétně se jednalo o čistý In_2O_3 a In_2O_3 modifikovaný mědí. Katalyzátory byly připravovány jednoduchou precipitační metodou následovanou kalcinací při 300°C, 400°C, 500°C a 600°C. Produktem byly 4 oxidy s různou velikostí částic. Část takto připravených oxidů byla následně modifikována mědí.

Velikosti připravených částic byly: 7,9 nm (300°C), 14,2 nm (400°C), 26,1 nm (500°C) a 30,8 nm (600°C). Ve všech případech se jednalo o krystalické látky jasně žluté barvy. Modifikované oxidy byly černozelené krystalické látky, které se morfologií a velikostí částic téměř nelišily od čistých oxidů.

Pro studium katalytické aktivity vzorků byla použita hydrogenace CO_2 . Jako reakční směs složila směs H_2 , CO_2 a He. Reakce probíhala jako teplotní test v rozmezí 200°C až 500°C. Produkty reakce byly analyzovány vždy v intervalech po 50°C. Tlak byl nastaven na 20 barů. Jako reference sloužil komerční In_2O_3 , komerční In_2O_3 modifikovaný mědí a mědí funkcionalizovaný silikagel. Aktivita jednotlivých katalyzátorů byla určována na základě tří hlavních parametrů: konverzi CO_2 a dále selektivity a FR hlavních produktů.

Produkty reakce byl CO , CH_3OH , CH_4 a H_2O . S výjimkou Cu/silikagel byly vůči metanolu aktivní všechny katalyzátory, ale u některých vznikal metanol pouze ve stopovém množství. Modifikované oxidy byly s výjimkou Cu/ In_2O_3 - ref lepšími katalyzátory než čisté oxidy, jak z hlediska FR, tak selektivity vůči metanolu. Mezi čistými oxidy byl nejlepším katalyzátorem $\text{In}_2\text{O}_3 - 500$. Mezi modifikovanými oxidy byl z hlediska FR nejlepším katalyzátorem Cu/ $\text{In}_2\text{O}_3 - 300$. Nejvyšší selektivity bylo dosaženo v případě Cu/ $\text{In}_2\text{O}_3 - 500$. Důvodem obecně lepší selektivity u modifikovaných oxidů bylo potlačení tvorby CO , kterého vznikalo výrazně méně než u čistých oxidů. Jejich nevýhodou byla postupná deaktivace, která se objevila za vyšších teplot.

Největšími morfologickými změnami procházely během reakce modifikované katalyzátory. V jejich případě došlo k úplné redukci původního oxidu a vzniku sférických částic tvořených In, což je i nejpravděpodobnější důvod jejich postupné deaktivace. V případě čistých oxidů dochází (s výjimkou referenčního oxidu) ke změně velikosti částic a u některých jsou pozorovatelné sférické částice tvořené In a pokryté silikagelem.

Dosažené stupně selektivity pro metanol nejsou tak vysoké, jako ty publikované v literatuře. Na vině je pravděpodobně tlak, který byl z technických důvodů limitován

na maximálně 20 barů. V literatuře jsou obvykle používány tlaky 40-50 barů. Druhým faktorem je kubická strukturní modifikace, která v případě In_2O_3 vykazuje obecně menší selektivitu pro metanol než romboedrická. Její výhodou je ovšem vyšší stupeň konverze CO_2 . Množství vznikajícího metanolu je tak srovnatelné s romboedrickou modifikací nebo dokonce vyšší.

5. Summary

The main goal of the diploma thesis was to study the catalytic activities of catalysts based on the indium oxide. Specifically, pure In_2O_3 and In_2O_3 modified by copper. The catalysts were prepared by a simple precipitation method followed by calcination at 300°C, 400°C, 500°C and 600°C. The products were 4 oxides with different particle sizes. Part of the prepared oxides was subsequently modified with copper.

Sizes of prepared particles were: 7.9 nm (300°C), 14.2 nm (400°C), 26.1 nm (500°C) and 30.8 nm (600°C). In all cases, they were crystalline bright yellow powders. The modified oxides were black-green crystalline substances that were almost identical in morphology and particle size with pure oxides.

Hydrogenation of CO_2 was used to study the catalytic activity of the samples. The reaction mixture was a mixture of H_2 , CO_2 and He. The reaction was performed as a temperature test in the range from 200°C to 500°C. Reaction products were analyzed at 50°C intervals. Pressure was 20 bar. Commercial In_2O_3 , commercial In_2O_3 modified by copper, and silica gel functionalized by copper served as references. The activity of individual catalysts was determined according to three main parameters: CO_2 conversion and then selectivity and FR of the main products.

The reaction products were CO , CH_3OH , CH_4 and H_2O . With the exception of Cu/silicagel, all catalysts were active against methanol, but some of them produced only trace amounts of methanol. With the exception of Cu/ In_2O_3 - ref, the modified oxides were better catalysts than pure oxides, both in terms of FR and selectivity to methanol. Among pure oxides, In_2O_3 -500 was the best catalyst. Among modified oxides, Cu/ In_2O_3 - 300 was the best catalyst in terms of FR. Highest selectivity was achieved in the case of Cu/ In_2O_3 - 500. Reason for the generally better selectivity of modified oxides was suppression of formation of CO , which was formed significantly less than on pure oxides. Their disadvantage was their gradual deactivation, which occurred at higher temperatures.

Modified catalysts underwent the greatest morphological changes during the reaction. In their case, there was a complete reduction of the original oxide and formation of spherical particles composed of In, which is the most likely reason for their gradual deactivation. In the case of pure oxides (with the exception of the reference oxide), there was change in particle size and in some cases, spherical particles composed of In and coated with silica gel are observable.

Achieved degrees of selectivity for methanol are not as high as those published in the literature. The reason is probably pressure, which was limited to a maximum of 20 bar for technical reasons. Pressures of 40-50 bar are usually used in the literature. Second factor is the cubic structural modification, which in the case of In_2O_3 generally shows less selectivity for methanol than rhombohedral modification. However, its advantage is a higher degree of CO_2 conversion. The amount of methanol formed is thus comparable to rhombohedral modification or even higher.

6. Použitá literatura

- (1) Rafiee, A.; Khalilpour, K. R.; Milani, D.; Panahi, M. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, 6, 5771-5794
- (2) Huang, Ch.-H.; Tan, Ch.-S. *Aerosol and Air Quality Research* **2014**, 14, 480-499
- (3) Qin, Z.; Zhou, Y.; Jiang, Y.; Liu, L.; Ji, H. *New Advances in Hydrogenation Processes – Fundamentals and Applications*; IntechOpen 2017; ISBN 978-953-51-4119-8
- (4) Kattel, S.; Liu, P.; Chen, J. G. *Journal of American Chemical Society* **2017**, 139, 9739-9754
- (5) Jadhav, S. G.; Vaiday, P. D.; Bhanage, B. M.; Joshi, J. B. *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, 92, 2557-2567
- (6) Sun, K.; Fan, Z.; Ye, J.; Yan, J.; Ge, Q.; Li, Y.; He, W.; Yang, W.; Liu, Ch-J. *Journal of CO₂ Utilization* **2015**, 12, 1-6
- (7) Petrucci: *General Chemistry Principles and Modern Applications*,
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_\(Petrucci_et_al.\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_(Petrucci_et_al.)) (dostupné 28.2.2021)
- (8) Ross, J. R. H. *Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications*; Elsevier 2012; ISBN 978-0-0444-53363-0
- (9) Atkins, P.; De Paula, J. *Fyzikální chemie*; VŠCHT Praha 2018; ISBN 978-80-7080-830-6
- (10) Encyclopædia Britannica, <https://www.britannica.com/science/catalysis> (dostupné 4.3.2021)
- (11) Stryšovský, T. *Bakalářská práce*, UP Olomouc **2019**
- (12) Chemical Engineering, <https://www.chemengonline.com/catalysis-fundamentals/> (dostupné 23.3.2021)
- (13) Deutschmann, O.; Knözinger, H.; Kochloefl, K.; Turek, T. *Heterogenous catalysis and solid catalysts*; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH Weinheim 2009
- (14) Pančenkov, G. M.; Lebeděv, B. P. *Chemická kinetika a katalýza*; SNTL Praha 1964
- (15) Novák, J. *Fyzikální chemie-bakalářský a magisterský kurz (druhý svazek)*; VŠCHT Praha 2008; ISBN 978-80-7080-675-3
- (16) Encyclopædia Britannica, <https://www.britannica.com/science/chemical-kinetics> (dostupné 25.2.2021)

- (17) Physical and Theoretical Chemistry, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)) (dostupné 28.2.2021)
- (18) Wang, G.; Mao, D.; Guo, X.; Yo, J. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44, 4197-4207
- (19) Kameníček, J.; Šindelář, Z.; Pastorek, R.; Kašpárek, F. *Anorganická chemie*; UP Olomouc **2009**; ISBN 978-80-244-2387-6
- (20) Dang, S.; Yang, H.; Gao, P.; Wang, H.; Li, X.; Wei, W.; Sun, Y. *Catalysis Today* **2019**, 330, 61-75
- (21) Frei, M. S.; Capdevila-Cortada, M.; García-Muelas, R. López, N., Stewart, J. A.; Ferré, D. C.; Pérez-Ramírez, J. *Journal of Catalysis* **2018**, 361, 313-321
- (22) Halder, A.; Kilianová, M.; Yang, B.; Tyo, E. C.; Seifert, S.; Prucek, R.; Panáček, A.; Suchomel, P.; Tomanec, O.; Gosztola, D. J.; Milde, D.; Wang, H.-H.; Kvítek, L.; Zbořil, R.; Vajda, S. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 225, 128-138
- (23) Ferreira, A. C.; Branco, J. B. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44, 6505-6513
- (24) Chou, Ch. Y.; Lobo, R. F. *Applied Catalysis A* **2019**, 583, 117177
- (25) Wang, G.; Leng, L.; Cao, J.; Liu, F.; Lin, G.; Yi, Y.; Pan, H. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, 284, 133-140
- (26) Posada-Borbón, A.; Grönbeck, H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, 21, 21698
- (27) Ye, J.; Liu, Ch.; Mei, D.; Ge, Q. *ACS Catalysis* **2013**, 3, 1296-1306
- (28) Mleziva, J.; Šňupánek, J. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*; Sobotáles Praha 2000; ISBN 80-85920-72-7
- (29) Xie, H.; Wang, Y.; He, Y.; Gou, M.; Liu, T.; Wang, J.; Tang, L.; jiang, W.; Zhang, R.; Xie, L.; Liang, B. *Science China Technological Science* **2014**, 57, 2335-2346
- (30) Jia, J.; Qian, Ch.; Dong, Y.; Li, Y. F.; Wang, H.; Ghossoub, M.; Butler, K. T.; Walsh, A.; Ozin, G. A. *Chemical Society Reviews* **2017**, 46, 4631
- (31) Chen, G.; Li, J. *Green Process Synth* **2016**, 5, 389-394
- (32) Li, Z.; Yan, S.; Zhang, S.; Wang, J.; Shen, W.; Wang, Z.; Fu, Y. Q. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 770, 721-731
- (33) American Elements, <https://www.americanelements.com/indium-iii-oxide-1312-43-2> (dostupné 22.2.2021)

- (34) Martin, O.; Martín, A. J.; Mondelli, C.; Mitchell, S.; Segawa, T. F.; Hauert, R.; Drouilly, Ch.; Curulla-Ferré, D.; Pérez-Ramírez, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55, 6261-6265
- (35) Pussi, K.; Matilainen, A.; Dhanak, V. R.; Walsh, A.; Egdell, R. G.; Zhang, K. H. L. *Surface Science* **2012**, 606, 1-6
- (36) Wang, J.; Zhang, G.; Zhu, J.; Zhang, X.; Ding, F.; Zhang, A.; Guo, X.; Song, Ch. *ACS Catalysis* **2021**, 11, 1406-1423
- (37) Tsoukalou, A.; Abdala, P. M.; Stoian, D.; Huang, X.; Willinger, M.-G.; Fedorov, A.; Müller, Ch. R. *Journal of American Chemical Society* **2019**, 141, 13497-13505
- (38) Deraz, N. M. *Journal of Industrial and Environmental Chemistry* **2018**, 2 (1), 16-18
- (39) Yang, X.; Fu, H.; Tian, Y.; Xie, Q.; Xiong, S.; Han, D.; Zhang, H.; An, X. *Sensors & Actuators: B Chemical* **2019**, 296, 126696
- (40) Zhang, W.-H., Zhang, W.-D. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2013**, 74, 1279-1274
- (41) Bagheri-Mohagheghi, M.-M.; Shahtahmasebi, N.; Mozafari, E.; Shokooh-Saremi, M. *Physica E* **2009**, 41, 1757-1762
- (42) Jin, L.-N.; Liu, Q.; Sun, W.-Y. *CrystEngComm* **2013**, 15, 4779
- (43) Lu, B.; Chen, P.; Zou, J.; Yao, B.; Chen, H. *Physica Status Solidi A* **2018**, 215, 1800401
- (44) Sariket, D.; Shyamal, S.; Hajra, P.; Mandal, H.; Bera, A.; Maity, A.; Kundu, S.; Bhattacharya, Ch. *Materials Chemistry and Physics* **2017**, 201, 7-14
- (45) Liu, Y.; Liu, X.; Wang, Y.; Wang, R.; Zhang, T. *Ceramics International* **2019**, 45, 9820-9828
- (46) Yang, S.; Song, Z.; Gao, N.; Hu, Z.; Zhou, Z.; Liu, J.; Zhang, B.; Zhang, G.; Jiang, S.; Li, H.-Y.; Liu, H. *Sensors & Actuators: B Chemical* **2019**, 286, 22-31
- (47) Chava, R. K.; Cho, H.-Y. Yoon, J.-M.; Yu, Y.-T. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 772, 834-842
- (48) Chandradass, J.; Bae, D. S.; Kim, K. H. *Advanced Powder Technology* **2011**, 22, 370-374
- (49) Wang, Z.; Zhang, R.; Gu, F.; Han, D. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2019**, 16, 1570-1580
- (50) Klaus, D.; Amrehn, S.; Tiemann, M.; Wagner, T. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 188, 133-139
- (51) Sofi, A. H.; Shah, M. A. *Materials Research Express* **2019**, 6, 045039

- (52) Zhan, Z.; Song, W.; Jiang, D. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 271, 366-371
- (53) Chu, D.; Masuda, Y.; Ohji, T.; Kato, K. *Langmuir* **2010**, 26 (18), 14814-14820
- (54) PID Eng&Tech, <http://www.pidengtech.com/products-and-services/microactivity-effi> (dostupné 1.4.2021)
- (55) Agilent, <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc-ms/gc-ms-instruments/5977b-gc-msd> (dostupné 1.4.2021)
- (56) Agilent, <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography/gc-systems/7890b-gc-system> (dostupné 1.4.2021)
- (57) Quantachrome Instruments https://www.quantachrome.com/gassorption/autosorb_iq.html (dostupné 13.5.2021)
- (58) TA Instruments, <https://www.tainstruments.com/sdt-650/> (dostupné 1.4.2021)
- (59) Malvern Panalytical, https://www.malvernpanalytical.com/en/assets/Quantify_brochure_tcm50-52027.pdf (dostupné 13.5.2021)
- (60) Focas Institute, <https://www.dit.ie/focas/facilities/hitachisu-6600fesemwithgatancryotransferstage/> (dostupné 1.4.2021)
- (61) Jeol, <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-2100.html> (dostupné 1.4.2021)
- (62) Ploner, K.; Schlicker, L.; Gili, A.; Gurlo, A.; Doran, A.; Zhang, L.; Armbrüster, M.; Obendorf, D.; Bernardi, J.; Klötzer, B.; Penner, S. *Science and Technology of Advanced Materials* **2019**, 20 (1), 356-366
- (63) Yang, B.; Li, L.; Jia, Z.; Liu, X.; Zhang, Ch.; Guo, L. *Chinese Chemical Letters* **2020**, 31, 2627-2633