

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

## STUDIUM KATALYTICKÉ AKTIVITY KERAMICKÝCH PEROVSKITOVÝCH MATERIÁLŮ PRO ENERGETICKÉ APLIKACE

STUDY OF CATALYTIC ACTIVITY OF CERAMIC PEROVSKITE MATERIALS FOR ENERGY APPLICATIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. Radek Schlosser

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

SUPERVISOR

BRNO 2011

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství Akademický rok: 2010/2011

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Radek Schlosser

který/která studuje v magisterském navazujícím studijním programu

#### obor: Materiálové inženýrství (3911T011)

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

# Studium katalytické aktivity keramických perovskitových materiálů pro energetické aplikace

v anglickém jazyce:

#### Study of catalytic activity of ceramic perovskite materials for energy applications

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Diplomová práce je zaměřena na studium katalytických vlastností keramických perovskitových materiálů pro energetické aplikace, zejména materiálů pro parciální oxidace uhlovodíků, kyslíkové membrány a komponenty vysokoteplotních palivových článků, na jejichž složení a struktuře závisí účinnost těchto zařízení. Studium bude zaměřeno zejména na perovskitové oxidové keramické materiály obsahující v molekule atomy lanthanidů a přechodných prvků.

Cíle diplomové práce:

Cíle bude dosaženo, prostuduje-li student nejvýznamnější odborné publikace na dané téma a vypracuje formou přehledu dosažených výsledků úvodní část práce. Poté experimentálně prostuduje vliv reakčních podmínek na katalytické vlastnosti a jejich stabilitu u vybraných keramických perovskitových materiálů. Nakonec vyhodnotí výsledky a sepíše zbývající části diplomové práce (experimentální část, výsledky, diskusi a závěr).

Seznam odborné literatury:

1. L.G.Tejuca and J.L.G. Fierro (editors), Properties and Applications of Perovskite-type Oxides, Marcel Dekker, New York 1993, p.215-235, 255-271

- 2. Výzkumné zprávy a publikace OKER podle pokynů vedoucího práce
- 3. Odborné časopisy z databáze "Science Direct" podle pokynů vedoucího práce

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/2011. V Brně, dne 18.11.2010

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc. Ředitel ústavu prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc. Děkan fakulty

#### ABSTRAKT

V diplomové práci byla studována příprava keramických katalytických materiálů a to jak v podobě prášku, tak v podobě slinutých membrán. Nejprve byly pomocí "glycin-nitrátové syntézy" syntetizovány vícesložkové perovskitové materiály. Byly připraveny dva typy perovskitových soustav. První soustava byla na bázi nikelitů LaNiO<sub>3</sub> a druhá na bázi kobaltitů SmCoO<sub>3</sub>. Obě soustavy byly dopovány hliníkem a vápníkem. Dále byly keramické prášky testovány na míru katalytické aktivity při reformačních reakcích. Část keramických prášků byla zpracována pomocí hydraulického bi-uniaxiálního lisu do tvaru disků, které byly dále kalcinovány, slinovány, zbroušeny a vyleštěny do konečných rozměrů. Membrány byly podrobeny testu na katalytickou aktivitu. Nejdříve byly redukovány ve vodíkové atmosféře a následně proběhla suchá reformace. Závěrem byl studován výskyt uhlíkových nanotrubek na povrchu testovaných vzorků.

#### ABSTRACT

In this diploma thesis the preparation of ceramic catalytic materials was studied. They were studied by means of catalytic activity on powder samples and in a form of membrane as well. At first were multicomponent perovskite materials with the help of "glycine-nitride synthesis" synthesized. Two types of perovskite systems were prepared. First system was on the basis of nickelates LaNiO<sub>3</sub> and the second one on the basis of cobaltites SmCoO<sub>3</sub>. Both of them were doped with aluminium and calcium. Ceramic powders were catalytic tested during reformed reaction. A part of powders was pressed with hydraulic biaxial press. Then the membranes were calcinated, sintered and polished. The membranes were tested to specify the catalytic activity. At first they were in hydrogen atmosphere reduced and afterwards came through the partial oxidation. The appearance of coke fibers on the surface was discussed.

### KLÍČOVÁ SLOVA:

Keramické membrány, nikelity, kobaltity, uhlíkové nanotrubičky, glycinová spalovací syntéza, smíšená vodivost

#### **KEYWORDS:**

Ceramic membranes, nickelates, cobaltites, carbon nanotubes, glycine-nitrate process, mixed conductivity

SCHLOSSER, R. *Studium katalytické aktivity keramických perovskitových materiálů pro energetické aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 57 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

### PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně 27. května 2011

.....

podpis

### PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat zejména Ing. Evě Bartoníčkové, Ph.D. za všestrannou pomoc při realizaci diplomové práce. Další dík patří také mému školiteli prof. RNDr. Jaroslavu Cihlářovi, CSc. Oběma děkuji za jejich drahocenný čas, který mi věnovali během tvorby mé diplomové práce. Dále děkuji všem pracovníkům Odboru keramiky a polymerů Ústavu materiálových věd a inženýrství za jejich ochotnou spolupráci. Také děkuji Ing. Drahomíře Janové za zhotovení snímků a analýz na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

## OBSAH

1 ÚVOD	1
	•
2 LITERARNI PREHLED PROBLEMATIKY	2
2.1 Struktura perovskitů	2
2.1.1 Základní struktura	2
2.1.2 Nestechiometrie v perovskitových strukturách	6
2.1.3 Nikelity	7
2.1.4 Kobaltity	8
2.2 Využití perovskitových materiálů	8
2.2.1 Palivové články	9
2.2.2 Membránové reaktory	10
2.3 Katalytické reakce a uhlíkové nanotrubice	11
2.4 Příprava perovskitových membrán	14
2.4.1 Polykondenzační spalovací metody	14
2.4.2 Lisování práškového materiálu	16
2.4.3 Slinování	17
3 CÍLE PRÁCE	
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	
4.1 Experimentální materiály	
4.2 Experimentální metody a postupy	
4.2.1 Syntetizované keramické prášky	20
4.2.2 Příprava práškových nikelitů a kobaltitů	
4.2.3 Určení mikrostruktury a morfologie	22
4.2.4 Katalytické aktivity prášků a membrán	22
4.2.5 Technologie přípravy keramických membrán	23
4.2.6 Keramografické zpracování	25

5 VÝSLEDKY A DISKUZE	26
5.1 Vlastnosti keramických prášků	26
5.2 Charakterizace disků a membrán	28
5.2.1 Charakterizace syrových vylisovaných disků	28
5.2.2 Charakterizace vzorků po kalcinaci	30
5.2.3 Charakterizace vzorků po slinování	32
5.3 Katalytické testy	
5.3.1 Katalytické testy na prášcích	37
5.3.2 Katalytické testy na membránách	49
5.3.3 Charakterizace vzorků po katalýze	50
6 ZÁVĚR	53
LITERATURA	54
POUŽITÉ ZNAČENÍ	57

## 1 ÚVOD

V současnosti se ztenčují zásoby fosilních paliv a zároveň se zvyšuje komplexnost zásobování energií, stejně tak míra znečištění životního prostředí. Všechny výše uvedené problémy by mohly být (alespoň částečně) vyřešeny pomocí technologie pevných iontových vodičů a solárních technologií. [1]

Mezi technologie pevných iontových vodičů patří mnoho elektrotechnických aplikací. Uplatňují se jako baterie do kardiostimulátorů, záložních zdrojů, dále jako detektory chemického znečištění, separační membrány (sloužící k separaci plynů ze směsných atmosfér), palivové články a další aplikace v energetice, zejména v oblasti ekologicky přijatelných zdrojů. [1]

U perovskitové struktury lze dosáhnout rozsáhlých rozpustností tuhého roztoku, takže poskytují široký rozsah možných složení. Také mají vynikající feroelektrické vlastnosti. [2]

V oblasti energetiky jsou keramické katalytické materiály významné zejména jako komponenty vysokoteplotních palivových článků a elektrochemických reaktorů. Dále jsou vhodné pro katalytické aplikace jako je heterogenní katalýza (oxidační a reformační reakce uhlovodíků, transformace zemního plynu na plyn syntézní) nebo fotokatalýza. Slibným procesem je právě katalytický rozklad metanu. Při tomto procesu vzniká uhlíkový nanomateriál a vodík bez emisí  $CO_x$ . Vyprodukovaný vodík lze využít v protonových palivových článcích (PEMFC), zatímco uhlík může být využit jako palivo do uhlíkových palivových článků (DCFC), nebo jako komponenta pro pokročilé materiály. [3]

## 2 LITERÁRNÍ PŘEHLED

Mezi požadavky na keramické materiály pro elektrochemická zařízení patří vhodné elektrické vlastnosti. Zároveň musí mít i vyhovující vlastnosti mechanické (pro samonosné konstrukce). Tyto materiály se používají v palivových článcích, bateriích, tepelných strojích, elektrodách nebo senzorech kyslíku.

### 2.1 Struktura perovskitů a jejich vlastnosti

#### 2.1.1 Základní struktura

Perovskitovou strukturu můžeme popsat obecným vzorcem ABO<sub>3</sub>. V přírodní formě se vyskytuje v podobě minerálu perovskitu, viz Obr. 2.1. Tento minerál objevil v roce 1839 ruský mineralog L. A. Perovski. Minerál perovskit krystaluje v ortorombické krystalové soustavě a má chemický vzorec CaTiO<sub>3</sub>. Při teplotách nad 900 °C transformuje na kubickou krystalovou mřížku. [4,5]



**Obr. 2.1** Minerál perovskit CaTiO<sub>3</sub> [6]

Perovskity se mohou vyskytovat ve čtyřech různých krystalových strukturách [7]:

- Kubická SrTiO<sub>3</sub>, SrSnO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>, BaSnO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, BaThO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> (při teplotě nad 120 °C) ideální perovskitová struktura
- Tetragonální BaTiO<sub>3</sub> při pokojové teplotě, dále PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>
- Ortorombická CaTiO<sub>3</sub>, CaSnO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub>, CdTiO<sub>3</sub>
- Romboedrická BaTiO<sub>3</sub>

Perovskity jsou známé širokou paletou svých vlastností a z nich plynoucích využití – viz Obr. 2.2. Na vlastnosti ABO<sub>3</sub> oxidů mají velký vliv také dopanty a substituenty [8].



Obr. 2.2 Přehled vlastností a využití perovskitů [9]

Capacitors - kondenzátory; Piezoelectic – piezoelektrika; Insulator – izolátory; Changes to superconductormění se na supravodič; Major constituent of Earth – většinové zastoupení v zemské kůře; Perovskite – perovskity; Highest Melting Point – nejvyšší bod tání; Metallic conductor – kovový vodič; Catalysts – katalyzátory; Superconductors – supravodiče; Giant Magnetoresistance – gigantický magnetický odpor

Krystalografickou strukturu ABO<sub>3</sub> perovskitu znázorňuje Obr. 2.3. Kation A může nabývat oxidačních čísel +1 až +3 a kation B standardně oxidačních čísel +3 až +5. Možné hodnoty oxidačních čísel udává Tabulka 2.1. [4,10]



**Obr. 2.3** Struktura ABO<sub>3</sub>perovskitu [11] Oxygen anion – kyslíkový aniont; Cation A – kationt A; Cation B – Kationt B

Příklad ideálního složení lze vidět v rovnici (1). Stechiometrické složení je kombinací stechiometrických dvousložkových komponent.

$$BaO + TiO_2 \to Ba_{Ba} + Ti_{Ti} + 3O_0 \equiv BaTiO_3 \tag{1}$$

Tabulka 2.1 Hodnoty oxidačních čísel kationtů v ABO<sub>3</sub> perovskitech [4]

Oxidační číslo	+1	+2	+3	+5	+6	
Kation A	Na, K, Rb, Ag	Ca, Sr, Ba, Pb	La, Pr, Nd, Bi	Ce, Th		
Kation B	Li	Cu, Mg	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh	Ti, Mn, Ru, Pt	Nb, Ta	Mo, W

Kation A má koordinační číslo 12 a může jím být například alkalický kov nebo kov alkalických zemin. Kation B má koordinační číslo 6 a může jím být přechodný kov s elektronovou konfigurací 3d, 4d nebo 5d [9].

Vznik perovskitové struktury ovlivňuje několik faktorů. Jedním z nich je toleranční faktor t (2). Struktura perovskitu může vznikat, pouze pokud se toleranční faktor t pohybuje v rozmezí 0,75-1,0.

Goldschmidtův toleranční faktor:

$$t = \frac{(R_A + R_0)}{\sqrt{2}(R_B + R_0)}$$
(2)

kde  $R_A$ ,  $R_B$  jsou iontové poloměry kationtů A a B,  $R_O$  je iontový poloměr kyslíkového aniontu.

Není to však podmínka postačující. Dalšími podmínkami jsou poměry iontových poloměrů v rovnicích (3), (4) a oktaedrický faktor(5).

$$\frac{R_B}{R_O} = 0,425$$
 (3)

$$\frac{(R_A + R_0)}{\sqrt{2}(R_B + R_0)} = 1 \tag{4}$$

$$\frac{-4,317(R_A + R_0)}{\sqrt{2}(R_B + R_0)} + 3,912 = \frac{R_B}{R_0}$$
(5)

Pomocí těchto podmínek lze určit, který systém bude tvořit perovskitovou strukturu. Podmínky lze názorně vidět na strukturních mapách na Obr. 2.4 (závislost iontových poloměrů iontů na místě A a B) a Obr. 2.5 (závislost oktaedrického faktoru na tolerančním). Na Obr. 2.5 je dále označeno několik struktur, které spadají do této klasifikace, avšak nemají perovskitovou strukturu. Jde o systémy obsahující Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. [12]



**Obr. 2.4** Klasifikace perovskitových sloučenin pro 197 binárních oxidových systémů [12] Non-formability – nevznikne perovskit; Formability – vznik perovskitu



**Obr. 2.5** Klasifikace perovskitových sloučenin (závislost na oktaedrickém a tolerančním faktoru) [12] Non-perovskite – struktura jiná než perovskitová; Perovskite – perovskitová struktura; Octahedral factor – oktaedrický faktor; Tolerance factor – toleranční faktor

#### 2.1.2 Nestechiometrie v perovskitových strukturách

Perovskitová struktura poskytuje velké možnosti pro dopování. Substituce kationtů může způsobit kyslíkovou (kationtovou nebo aniontovou) nestechiometrii kyslíku. Může dojít k přebytku (ABO<sub>3+ $\delta$ </sub>) nebo k nedostatku (ABO<sub>3- $\delta$ </sub>) kyslíku. Strukturu kyslíkově deficitního perovskitu znázorňuje Obr. 2.6. Vlevo je obecná perovskitová struktura, vpravo deficitní. K přebytku kyslíku v mřížce perovskitu může dojít, je to však z termodynamického hlediska méně pravděpodobné. K tomu je nutná modifikace struktury. Kyslíková nestechiometrie je velmi důležitá pro iontovou vodivost. U kyslíkových membrán zase způsobuje propustnost kyslíku. [10]



Obr. 2.6 Struktura deficitního perovskitu [13]

Kromě toho může vzniknout i kationová nestechiometrie, ta však není tak běžná jako kyslíková. Vakance se mohou vyskytovat v obou místech (A i B), vakance v místě B nejsou však pravděpodobné. Z těchto zásahů do struktury pak vyplývají rozličné vlastnosti perovskitů. Možnosti substitucí perovskitů znázorňuje schéma na Obr. 2.7.



One large ion for Ba – jeden velký iont pro Ba; Two small ions for Ti – dva malé ionty pro Ti;  $(OH)^-$  for  $O^{2-} - (OH)^-$ namísto  $O^{2-}$ ;

#### 2.1.3 Nikelity

Obecný vzorec nikelitů je AA'NiO<sub>3</sub>, kde na místě A můžeme dopovat jiným atomem – viz Tabulka 2.1 (např. Ba, Sr, La, Sm,....). Nikelity jsou slibným materiálem pro elektrody lithium-iontových baterií budoucnosti. Částečná substituce na místě niklu mění význačně vlastnosti oxidu, zejména iontovou vodivost. Nikelity patří také k materiálům, které vykazují katalytickou aktivitu [14,15].

Při reformaci metanem dochází k interakci a depozici uhlíku. Na povrchu katalyzátoru se vytváří uhlíkové nanotrubičky whiskerovým mechanismem – viz rovnice (6) až (9). Adsorbované atomy uhlíku, které nereagují s molekulami vzduchu, jsou rozpuštěny v krystalové struktuře na místě niklu. Uhlíkové whiskery nukleují z niklového substrátu. Nevznikají v případě, že koncentrace uhlíku rozpuštěného v niklu je nižší než rovnovážná. Jinými slovy, když je rovnovážný aktivitní koeficient uhlíku menší než jedna.\* v rovnicích označuje mřížkový bod niklu.

$$CH_4 + * \xrightarrow{k_1} CH_x^* \tag{6}$$

$$CH_x \xrightarrow{\kappa_2} C^* \leftrightarrow [C, Ni]_{v \ objemu} \rightarrow uhlikový whisker$$
 (7)

$$CH_x * + OH_y * \stackrel{\kappa_3}{\to} plyn \tag{8}$$

$$C^* + OH_y^* \xrightarrow{k_4} plyn \tag{9}$$

Z následujících rovnic lze odvodit rovnovážný aktivitní koeficient uhlíku (10), který je přímo úměrný koncentraci [C \*].

$$a_{c}^{s} \sim [C *] \sim \frac{k_{1}k_{2}}{k_{3}k_{4}} \cdot \frac{1}{[OH_{v} *]^{2}}$$
(10)

Rovnovážný aktivitní koeficient uhlíku může být snížen několika mechanismy:

- Zvýšením adsorpce páry nebo CO<sub>2</sub>
- Zvýšením rychlosti povrchové reakce
- Snížením rychlosti a stupně aktivace metanu a jeho disociace

Růst whiskerovým mechanismem není podporován při výskytu ušlechtilých kovů na povrchu substrátu. V takovém případě se uhlík nerozpouští do tuhého roztoku. Pokud je substrát dopován atomy zlata, energetická bariéra pro disociaci molekuly metanu uhlíku se navýší o 38 kJ/mol. [16]

#### 2.1.4 Kobaltity

Kobaltity označujeme obecným vzorcem  $AA'CoO_3$  (na místě A může být některý prvek z Tabulky 2.1 např. La, Nd, Pr, Gd).

Kobaltity jsou stejně jako nikelity používány pro katalytické účely. Snadno redukovatelnými perovskitovými oxidy z řady LaMO<sub>3</sub> (M = Co, Ni, Mn, Fe, Cr, V) jsou hlavně LaNiO<sub>3</sub>, LaCoO<sub>3</sub> a LaMnO<sub>3</sub>. Skutečnost, že tyto perovskitové oxidy jsou vhodné pro oxidační reakce, potvrdil Mawdsley. Z řady Cr-Mn-Fe-Co-Ni jsou nejlepšími katalyzátory právě kobaltity a nikelity (viz Obr. 2.8)



Obr. 2.8 Katalytická účinnost jednotlivých perovskitů dopovaných lanthanem [14]

H<sub>2</sub> Yield – výtěžek vodíku; CO<sub>x</sub> Selectivity – selektivita CO<sub>x</sub>

Perovskity LaNiO<sub>3</sub> a LaCoO<sub>3</sub> mají vysoké katalytické aktivity, avšak nejsou strukturně stabilní. Za redukčních podmínek se rozkládají na Ni/NiO (Co/CoO) [14].

#### 2.2 Využití perovskitových materiálů

Mezi často využívané vlastnosti perovskitů patří iontová a smíšená vodivost, supravodivost, optoelektrické vlastnosti, katalytická aktivita a v neposlední řadě také transportní vlastnosti, například propustnost kyslíku.

Příklady průmyslových aplikací elektrochemických článků:

- Baterie
- Plynové senzory
- Palivové články (elektrolyty, elektrody)
- Kyslíkové pumpy
- Odporové topné články

#### 2.2.1 Palivové články

Perovskitové keramické materiály jsou důležité pro oblast palivových článků, zejména typu SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Mezi jejich výhody patří:

- Přímá přeměna chemické energie na elektrickou (u uhlovodíkových paliv a syntézního plynu)
- Vysoká účinnost při relativně nízké teplotě (okolo 700 °C)
- Využití hybridních soustav pro výrobu elektrické energie a tepla
- Absence pohyblivých součástí (spolehlivý a tichý provoz)
- Velmi nízké emise

Přes všechny tyto výhody SOFC palivových článků je ještě spoustu omezení, která brání v jejich masivním rozšíření [17].

Princip palivového článku objevil roku 1839 Sir William Robert Grove. Jeho palivový článek se skládal ze dvou platinových elektrod, které byly napůl ponořeny v zředěné  $H_2SO_4$ . K jedné z elektrod byl zaváděn kyslík, ke druhé vodík. Na Obr. 2.9 je náčrt sestavy W. R. Grovea [5].



Obr. 2.9 Groveova kresba pokusného palivového článku [18]

Palivový článek na Obr. 2.10, je elektrochemický generátor elektrické energie a je charakterizován plynulým přívodem aktivních složek. Nevyužívá se tedy tepla a není limitován Carnotovým cyklem. Chemická energie se takto přímo přeměňuje v energii elektrickou. Palivové články mají vysokou efektivitu (až 90%), pouze malá část uvolněné energie se přeměňuje na teplo. Článek je tvořen anodou (palivová elektroda) a katodou. Elektrody jsou často porézní. Na anodu se přivádí palivo (např. vodík, metanol...). Na katodě probíhá redukce přiváděného molekulárního kyslíku. Mezi nimi je umístěn elektrolyt nebo membrána.



Obr. 2.10 Schéma palivového článku [19]

V palivovém článku dochází k takzvanému "studenému spalování". Reakce na anodě probíhá dle vztahu (11), na anodě pak dle (12). Celkovou reakci pak shrnuje rovnice (13).

$$H_2 \to 2H^+ + 2e^-$$
 (11)

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \to H_2O \tag{12}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O$$
 (13)

Palivové články můžeme dělit podle různých hledisek:

- Dle použitého paliva
  - <u>Plynné</u> H<sub>2</sub>, CO, LPG
  - <u>Kapalné</u> NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH
- Dle typu elektrolytu

○ KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

- Dle pracovní teploty
  - o <u>Nízkoteplotní články</u>
  - mají alkalické nebo Ni-elektrody
    Středněteplotní články (pro teploty nad 100 °C)
  - označují se jako bipolární články, elektroda z SiC, elektrolytem je  $H_3PO_4$
  - <u>Vysokoteplotní články</u> (pro teploty 600-900 °C)

#### 2.2.2 Membránové reaktory

Membránové reaktory se používají pro reformování paliva. Jedním ze současných problémů je konstrukce reaktoru pro výrobu syntézního plynu (CO+H<sub>2</sub>). Ten lze vyrobit z metanu přímou nebo nepřímou metodou. Přímá cesta spočívá v přeměně metanu například na metanol nebo formaldehyd. Toho se dá docílit parciální oxidací, parní reformací, nebo kombinací těchto dvou metod. Přímá metoda je obtížně proveditelná, protože požadované produkty reakce jsou víc reaktivní než reaktanty. V případě metody nepřímé se nejprve metan oxiduje do podoby syntézního plynu. V další fázi je následně syntézní plyn (pomocí Fischer-Tropsch metody nebo sloučením s metanem) přeměněn na obohacené produkty. Nepřímá metoda je energeticky náročná z důvodu nutnosti tvorby páry. Proto je snahou nahradit parní reformaci

částečnou oxidací. Tento proces nesmí probíhat v dusíkaté atmosféře. Nabízí se tedy využití perovskitů, které fungují jako separátory kyslíku. [20,21]



Obr. 2.11 Schéma membránového reaktoru pro parciální oxidaci CH<sub>4</sub> [21]

Reaktor je znázorněn na Obr. 2.11 a skládá se z keramické trubky o délce 24 cm. Ta obsahuje katalyzátor na bázi niklu. Reaktor se zahřívá na teplotu přes 850 °C. Vstupem je čistý vzduch a směs metanu, helia a neonu. Číslo 1 na obrázku označuje katalytickou podložku, nad ni 2 je umístěna perovskitová membrána. [21]

#### 2.3 Katalytické reakce a uhlíkové nanotrubice

Zajímavou skutečností při suchých reformacích metanem je koksování = růst uhlíkových trubek na povrchu. První uhlíková vlákna byla připravená rozkladem uhlovodíku v roce 1889 [22]. Uhlíková vlákna vznikají pomocí termolýzy dle chemické reakce (14).

$$CH_4 \to C^0 + 2H_2 \tag{14}$$

První (TEM) snímek uhlíkových nanovláken je již z roku 1952 viz Obr. 2.12. Vlákna jsou trubkovitá a na konci kovovou špičku. Metoda růstu na katalyzátoru byla objevena francouzskou skupinou v roce 1890 [23].



Obr. 2.12 Snímek uhlíkových nanovláken [27]

Skupina kolem Gonzalez-Delacruz na univerzitě v Seville připravila keramické katalyzátory Ni-CeO<sub>2</sub> s velikostí krystalitů 12-18 nm. Většina materiálů vykazovaly katalytickou aktivitu při zachování dobré stability za náročných podmínek a po dlouhou dobu. Při bližším zkoumání byly zjištěny na povrchu uhlíková nanovlákna. Reakce proběhla v trubkovém reaktoru při teplotě 750 °C za použití atmosféry CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, He v poměru 18:18:64. Jako vzorek bylo použito vždy 20 mg katalyzátoru, který byl kalcinován (a nebyl předem redukován) [25].

Průběh reakce znázorňuje Obr. 2.13 a rovnice suché reformace (15)



Obr. 2.13 Povrch při reformaci metanem [25]

Výsledné snímky z elektronového mikroskopu jsou uvedeny na Obr. 2.14. Vlákna mají průměr od 50 do 80 nm a proměnlivou délku, obvykle větší než 1 µm.



**Obr. 2.14** FEG-SEM snímky uhlíkových nanovláken [25] a) NiCe13; b) NiCe26; c) NiCe26 BSE

Katalytická dekompozice metanu je výhodnou metodou přípravy vodíku. Ať už z hlediska ceny, energetické náročnosti (6× nižší náročnost jak elektrolýza vody), tak také z hlediska tvorby vedlejšího produktu uhlíkových nanovláken. Obr. 2.15 popisuje závislost rovnovážné přeměny metanu a rovnovážné koncentrace vodíku na vnějších podmínkách reakce. O dekompozici metanu uvažujeme při teplotách minimálně 500 °C a výše. [3]



**Obr. 2.15** Rovnovážné podmínky pro přeměnu metanu v závislostina použitém tlaku a teplotě [3]

Conversion of methane – konverze (přeměna) metanu; Pressure – tlak; Temperature – teplota

Při katalytické dekompozici metanu však nevznikají pouze uhlíkové nanotrubičky, ale další struktury viz Obr. 2.16. Konformace vytvořeného uhlíku nese informaci o mechanismu růstu uhlíkového útvaru.



Obr. 2.16 Různé typy uhlíkových nanočástic [3]

Nanotubes – nanotrubičky; Nanofibers – nanovlákna; Nanoonions – "nanocibulky" A – SWCNTs = jednostěnné nanotrubky; B – MWCNTs = vícestěnnénanotrubky; C, D, E – CNFs = nanovlákna; F – chobotnice nanovláken; G – nanovlákna ve tvaru bambusu; H –nanocibule



Support – substrát

Na Obr. 2.17 je schematicky znázorněn mechanismus růstu plných nanovláken a dutých nanotrubek. Uhlíková nanovlákna se formují za nízké teploty, zatímco nanotrubky za vysoké. Souvisí to pravděpodobně s rozdílnou rychlostí difuze uhlíku v substrátu. Ta se mění právě v závislosti na teplotě. [3]

### 2.4 Příprava perovskitových membrán

#### 2.4.1 Polykondenzační spalovací metody

Myšlenka využití spalovacích metod pro syntézy keramických prášků pochází od M. P. Pechiniho, který si ji nechal patentovat roku 1967 [26].

Glycinová spalovací syntéza (GNP) je redoxní samospalovací metoda, která využívá glycinu jako palivo a dusičnany kovů jako oxidovadlo. Redukovadlem je již zmiňovaný glycin. Obecná GNP reakce (v tomto případě syntézachromitu lanthanitého $LaCrO_3$ ) je znázorněna rovnicí (16) [27]:

$$2C_{2}H_{5}NO_{2} + La(NO_{3})_{3} + Cr(NO_{3})_{3} \rightarrow LaCrO_{3} + 5H_{2}O \uparrow + 4N_{2} \uparrow + 4CO_{2} \uparrow$$
(16)

Reakce samotná probíhá poměrně rychle. Naopak syntézy v tuhé fázi a ostatní metody založené na mokré cestě (využívajících kapalného prekursoru, např. sol-gel metoda nebo Pechiniho proces), vyžadují delší časy a vyšší teploty. Vznik nano/mikrostrukturních a velmi vzdušnýchprášků podporuje hlavně mohutný vývin plynu během spalování. [27]

Glycin (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) – viz Obr. 2.18 – zde nevystupuje pouze jako palivo reakce, ale také plní roli komplexačního činidla. Aminová funkční skupina  $-NH_2v$  glycinu může reagovat s ionty přechodných kovů, zatímco karboxylová skupina  $-COO^-$  s ionty kovů alkalických zemin. Protože chemické vlastnosti a iontový poloměr kationtu  $La^{3+}$  jsou podobné s ionty kovů alkalických zemin (skupiny II.A), může lanthanitý kation reagovat také na karboxylové skupině. Glycinová spalovací syntéza umožňuje připravit prášek s velkým měrným povrchem a o vysoké fázové čistotě. To vše během krátké doby a nejen díky těmto výhodám je vhodnou metodou pro přípravu vícesložkových systémů. [28]



Obr. 2.18 Funkční skupiny glycinu

Výsledné vlastnosti syntetizovaného prášku závisí na přesných podmínkách přípravy, zejména G/N poměru a teplotě spalování. G/N poměr je poměr molárních množství vstupujících reaktantů, tj. glycinu a dusičnanů. Při zachování stechiometrie je G/N poměr roven jedné. Pokud přidáme více glycinu, bude poměr vyšší. Na G/N poměru závisí průměrná velikost krystalitů. Tato velikost se zvyšuje s rostoucím množstvím glycinu. S rostoucím G/N poměrem se také zvyšuje teplota spalovací reakce. Při vyšší teplotě produkty reakce obsahují méně volné vody a tím pádem se snižuje stupeň aglomerace jednotlivých zrn. Kromě toho má při vyšší teplotě spalování výsledný materiál vyšší průměrnou velikost částic. [29]

Teploty samovznícení chromitu LnCrO<sub>3</sub> studoval Kingsley ve své práci z roku 1993 [30]. Porovnání teplot při kterých došlo k samovznícení uvádí Obr. 2.19.



**Obr. 2.19** Teploty samovznícení pro různé dusičnany při G/N = 1 [30] alkalineearth – kovy alkalických zemin; rare earth – kovy vzácných zemin; transition – přechodné kovy

Z obrázku je patrné, že dusičnany prvků jednotlivých skupin mají podobné teploty samovznícení. Pokud použijeme dusičnan kovu alkalických zemin, dosáhneme nejvyšších teplot (zde pro dusičnan strontnatý: 251±5 °C). Teplota samovznícení závisí také na G/N poměru – viz Obr. 2.20.



Obr. 2.20 Teploty samovznícení pro různé G/N poměry [30]

amonium dichromate – dichroman amonný; lanthanumnitrate – dusičnan lanthanitý;glycine – glycin; stoichiometricfuel-oxidant mixtures–stechiometrické směsi paliva a oxidantu; chromiumnitrate – dusičnan chromitý;

Teploty samovznícení pro nízké G/N poměry byly nižší o 20 až 40 °C v případě použití dichromanu amonného (stechiometrický G/N poměr 5/3) namísto dusičnanu chromitého

(stechiometrický G/N poměr 10/3). Při směsích bohatých na palivo (vyšších G/N poměrech) potřebovaly směsi s dichromanem vyšší teploty (až 230 °C). [30]

#### 2.4.2 Lisování práškového materiálu

Lisování patří mezi metody suchého tvarování. Je to proces prováděný za studena. Nejčastější je jednoosé (uniaxiální) lisování za sucha (Obr. 2.21). U této metody lze dosáhnout sil až 30 MN. Maximální použitelné tlaky pak závisí na zvolené lisovací hlavě, bývají až 100 MPa.



Obr. 2.21 Schéma jednoosého lisování [31]

Ke snížení tření prášku na stěně lisovnice se přidávají do směsi nápomocná maziva. Někdy se také mazivem ( $MoS_2$ , stearáty, silikon, hexagonální BN) potírají funkční plochy lisu. Defekty při lisování touto metodou znázorňuje Obr. 2.22. Nevýhodou uniaxiálního lisování je nehomogenní rozložení hustoty (Obr. 2.23). Lepší hodnoty lze dosáhnout při lisování oboustranném. Vhodnější je však použití lisování biaxiálního.



Obr. 2.22 Defekty vznikající při lisování [32]

Další možností lisování za studena je metoda CIP (Cold Isostatic Pressing neboli izostatické lisování). Během tohoto procesu lze vzorek vystavit všestrannému tlaku až 1500 MPa [33].



Obr. 2.23 Rozložení hustoty po lisování [31]

2.4.3 Slinování

Během procesu slinování se za zvýšené teploty přetváří prášek v tuhé těleso. Slinované těleso mění svou strukturu a smršťuje se (viz Obr. 2.24). Proces slinování probíhá pod teplotou tání daného materiálu. Při slinování dochází ke spojování částic a zmenšování měrného povrchu. Slinování závisí na dvou hlavních faktorech:

- <u>Uspořádání soustavy</u>
  - o Chemické složení prášku
  - Velikost a tvar částic
  - o Rychlost zhutňování při lisování
- Podmínky slinování
  - o Teplota
  - Výdrž na teplotě
  - Složení okolní atmosféry
  - o Tlak (v případě HIP slinování)



Obr. 2.24 Smrštění při slinování [34]

Výchozí hustota syrového tělesa (tělesa před slinováním) je obvykle kolem 60 %. Při slinování dochází ke smrštění, viz Obr. 2.24. Smrštění se určuje jako podíl  $\Delta L/L_0$ . Většinou bývá přes 10 % [5,34].

## **3** CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem práce je studium katalytických vlastností keramických perovskitových materiálů na bázi (*La*, *Ca*) – (*Ni*, *Al*) – *O* pro energetické aplikace, zejména materiálů pro parciální oxidace uhlovodíků, kyslíkové membrány a komponenty vysokoteplotních palivových článků. Studium bude zaměřeno zejména na perovskitové oxidové keramické materiály obsahující v molekule atomy lanthanidů a přechodných prvků.

Cílem experimentální části je příprava keramických perovskitových materiálů a studium jejich katalytických vlastností. Budou studovány podmínky, při kterých dochází k tvorbě uhlíkových vláken a dále podmínky pro vznik syntézního plynu. Dílčími cíli práce je studium problematiky z hlediska odborných publikací na dané téma a vypracování rešerše formou přehledu získaných informací. Dosažené výsledky budou zpracovány a diskutovány.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Experimentální materiály

Pro experimentální část diplomové práce byly použity tyto materiály:

Jako výchozí reaktanty byly použity tyto sloučeniny:

- H<sub>2</sub>O (deionizovaná)
- HNO<sub>3</sub> (65%) (Lachema Neratovice)
- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*La*) (99,999 %, Verochem)
- $Sm_2O_3$  (*Sm*) (99,95 %, Verochem)
- $C_2H_5NO_2$  (Gl) (99 % Lach-ner Neratovice)

Dále dusičnany:

- $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (*Ni*) (p. a. 99 %, Applichem)
- $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (*Al*) (p. a. 98 %, Penta)
- $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (*Ca*) (p. a. 99 %, Applichem)
- $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (*Co*) (p. a. 99 %, Hichem)

Pojiva a rozpouštědla:

- Kyselina olejová (Chemapol)
- Bezvodý denaturovaný etanol
- Polyethylenglykol 6000 (Sigma Aldrich)

#### Plyny:

٠	Argon	(Ar)	(99,999 %, SIAD)
•	Metan	$(CH_4)$	(99,995 %, SIAD)
•	Ovid ubličitý	$(CO_{1})$	(00 008 % SIAD)

• Oxid uhličitý (*CO*<sub>2</sub>) (99,998 %, SIAD)

### 4.2 Experimentální metody a postupy

#### 4.2.1 Syntetizované keramické prášky

Pomocí glycinové spalovací syntézy bylo připraveno celkem devět různých keramických prášků patřících mezi nikelity nebo kobaltity. Syntetizované keramické prášky uvádí Tabulka 4.1.

Označení syntézy	Předpokládané složení	La (g)	Sm (g)	Ni (g)	Al (g)	Ca (g)	Co (g)	Gl (g)	HNO <sub>3</sub> (ml)
R1	LaNiO <sub>2,5</sub>	13,27		19,14				30,56	17,20
R2	LaNi <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>2,6</sub>	13,62		19,64	6,40			32,63	17,70
R3	La <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> NiO <sub>2,4</sub>	11,54		26,01		4,23		31,91	14,96
R4	$La_{0,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,2}O_{2,5}$	11,88		21,41	6,98	4,35		34,20	15,40
R5	LaCoO <sub>2,5</sub>	13,70					24,47	31,56	17,58
R6	SmCoO <sub>2,5</sub>		13,99				23,35	30,11	16,78
R7	$Sm_{0,8}Ca_{0,2}CoO_{2,4}$		12,36			4,19	28,80	31,94	14,83
R8	SmCo <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>2,6</sub>		17,19		7,40		22,95	38,48	20,61
R9	Sm <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>2,5</sub>		12,63		6,79	4,28	21,09	33,99	15,15

Tabulka 4.1 Navážky pro syntézu nikelitů a kobaltitů

4.2.2 Příprava práškových nikelitů a kobaltitů

K přípravě vodných roztoků reaktantů byla použita magnetická míchačka Heidolph (MR Hei-Tec, Německo) viz Obr. 4.1. Nejprve byl vytvořen roztok kyseliny s 50 ml deionizované vody (viz Tabulka 4.1). V roztoku kyseliny byl rozpuštěn oxid (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) při 500 otáčkách za minutu. Jakmile byl roztok čirý, byly přidány postupně navážené díly dusičnanů. Pro vážení byly použity váhy Acculab Atilon (Sartalex, Česká republika). Po 30 minutách míchání byl přidán glycin a vše bylo mícháno další 2 hodiny pro zvýšení homogenity.



Obr. 4.1 MíchačkaHeidolph

Prášky byly syntetizovány pomocí glycinové spalovací syntézy. Homogenní roztok byl nalit do skleněné misky (Obr. 4.2) a zahříván na sklokeramické desce Robax na teplotu 225 °C. Během zahřívání se postupně vypařovala voda (Obr. 4.3).



Obr. 4.2 Homogenizovaný roztok připravený pro reakci



Obr. 4.3 Zahřívání roztoku

Po cca 40 minutách proběhla exotermická reakce a došlo k vytvoření popela (reakce je popsána v kapitole 2.4.1). Vzniklý popel byl rozdrcen v misce a homogenizován mícháním. Následně byl odebrán vzorek popela a zbytek byl podroben vysokoteplotní reakci v tuhé fázi při 900 °C po dobu 8 hodin pro zbavení organických zbytků a vytvoření fázově čistého produktu. Teplotní nárůst v peci byl 100 °C/hod. Byly určeny relativní změny rozměrů a hmotností při kalcinaci. Změny rozměrů  $s_l$  v podélném směru (ve směru osy lisování) byly vypočítány dle vztahu (17):

$$s_l = \frac{t_1}{t_0} , \qquad (17)$$

kde  $t_1$  je tloušťka disku po kalcinaci změřená posuvným měřidlem

 $t_0$  je tloušťka disku před kalcinací změřená posuvným měřidlem.

Změny rozměrů  $s_t$  v příčném směru (kolmo na osu lisování) byly vypočítány dle vztahu (18):

$$s_t = \frac{d_1}{d_0},\tag{18}$$

kde  $d_1$  je průměr disku po kalcinaci změřený posuvným měřidlem

 $d_0$  je průměr disku před kalcinací změřený posuvným měřidlem.

Změny hmotností  $\Delta m_{kalc}$  byly vypočítány dle vztahu (19):

$$\Delta m_{kalc} = \frac{m_1}{m_0},\tag{19}$$

kde  $m_1$  je hmotnost disku po kalcinaci

 $m_0$  je hmotnost disku před kalcinací.

4.2.3 Určení mikrostruktury a morfologie

Snímky byly pořízeny na elektronovém rastrovacím mikroskopu Philips XL30 (Holandsko).

4.2.4 Katalytické aktivity prášků a membrán

Na jednotlivých vzorcích keramických prášků a membrán byl proveden katalytický test – suchá reformace metanem. Test katalytické aktivity je založen na suché reformaci metanu oxidem uhličitým. Proces probíhal ve vysokoteplotním reaktoru při teplotě 700 °C. Na Obr. 4.4 je sestava reaktoru pro studium suché reformace metanem. Skládá se z plynové jednotky, vysokoteplotního reaktoru, analytické jednotky a řídící a vyhodnocovací části. Horizontální vysokoteplotní reaktor má pracovní rozmezí 20 až 1000 °C. Trubková pec reaktoru je vyhřívaná odporovým drátem ze slitiny Kanthal A1 s maximálním výkonem až 1500 W. Měření a regulace průtoků plynů zajišťují hmotnostní regulátory typu Smart MFC 5850s (Brooks). Analytická jednotka obsahuje hmotnostní spektrometr Omnistar (Pfeiffer). Prášky byly testovány při třech různých podmínkách – viz Tabulka 4.2. V tabulce jsou uvedené průtoky plynů v ml/min. Celkový průtok byl nastaven na 60 ml/min.



Obr. 4.4 Sestava reaktoru pro studium katalýzy

Tabulka 4.2 Atmosféry pro testování

Program	CH <sub>4</sub> [ml/min]	CO <sub>2</sub> [ml/min]	Ar [ml/min]
1	10	0	50
2	6	4	50
3	2	8	50

Na spektrometru byly naměřeny závislosti intenzity na čase. Získané intenzity byly přepočítány na objemové koncentrace.

4.2.5 Technologie přípravy keramických membrán

Kalcinované prášky byly smíchány s 50 ml etanolu a 5 hm. % kyseliny olejové. Prášky byly mlety v kulovém planetovém mlýnu Fritsch (Pulverisette, Německo) viz Obr. 4.6. Mlecím médiem byly ZrO<sub>2</sub> kuličky o průměru 5 mm (100 ml). Byla nastavena rychlost 7 a doba mletí 8 hodin.



Obr. 4.6 Planetový mlýn Fritsch

Homogenizovaná směs byla vysušena v sušičce Binder (Německo), rozdrcena v hmoždíři a přeseta přes síto.

Pro přípravu jednoho disku byly použity různé navážky (Tabulka 4.3) v závislosti na volné hustotě prášku (za volnou hustotu považujeme hustotu, kterou zaujímá prášek při volném nasypání do lisovací komory). Vzorky byly tvarovány pomocí hydraulického dvoustranného uniaxiálního lisu CJC50 (RTS s r.o., Česká republika) viz Obr. 4.7 za použití tlaku cca 800 MPa. U syrových vylisovaných disků byly určeny hustoty a hodnoty stlačitelnosti. Hustoty po lisování za syrova  $\rho_{GB}$  byly vypočítány dle vztahu (20):

$$\rho_{GB} = \frac{4 \cdot m}{t \cdot \pi \cdot d^2} , \qquad (20)$$

kde *m* je hmotnost disku po vyjmutí z lisovací komory,

- *t* je tloušťka disku změřená posuvným měřidlem,
- *d* je průměr disku po vyjmutí z lisovací komory změřený posuvným měřidlem.

Hodnoty stlačitelnosti  $s_{GB}$  byly vypočítány dle vztahu (21):

$$s_{GB} = \frac{t_3}{t_2}$$
, (21)

- kde  $t_3$  je tloušťka disku po vyjmutí z lisovací komory změřená posuvným měřidlem te je pásvoná výčka práčku před lisováním
  - *t*<sub>2</sub> je násypná výška prášku před lisováním



Obr. 4.7 Hydraulický lis

Označení	l	R1	R2			R3				R4		
vzorku	а	b	a		b	a		b	c	а	b	
Hmotnost	3,23	3,1	9 4,0	)8 3,	97	2,9	7 2	2,80	3,02	3,13	1,65	
Označení	R	5	R	R6		R7		]	R8		R9	
vzorku	a	b	a	b	a		b	a	b	a	b	
Hmotnost	3,46	6,09	3,19	5,61	5,3	1 2	2,88	6,01	3,42	4,16	4,39	

Tabulka 4.3 Hmotnosti vylisovaných disků v závislosti na typu prášku

Část vzorků byla rozřezána na menší části, které byly kalcinovány (800 °C po dobu 20 hodin; teplotní nárůst 100 °C/hod) a slinuty ve vysokoteplotní superkathalové peci KT 1700/1 (Heraeus, Německo) dle postupu v Tabulce 4.4 na podložce Pt-Ir kvůli zamezení interakce s vyzdívkou pece.

Tabulka 4.4 Slinovací postup jednotlivých keramik

Označení vzorku	Předpokládané složení	Rychlost ohřevu[°C/min]	Teplota [°C] /Doba [h]	Rychlost chladnutí[°C/min]
R1	LaNiO <sub>2,5</sub>	5	1370 / 4	5
R2	LaNi <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>2,6</sub>	5	1370 / 4	5
R3	La <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> NiO <sub>2,4</sub>	5	1370 / 4	5
R4	La <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> Ni <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>2,5</sub>	5	1370 / 4	5
R5	LaCoO <sub>2,5</sub>	5	1200 / 4	5
R6	SmCoO <sub>2,5</sub>	5	1200 / 4	5
R7	Sm <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> CoO <sub>2,4</sub>	5	1200 / 4	5
R8	SmCo <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>2,6</sub>	5	1200 / 4	5
R9	Sm <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>2,5</sub>	5	1200 / 4	5

#### 4.2.6 Keramografické zpracování

Opracování disku na membránu probíhalo za použití následujícího postupu. Slinuté vzorky byly zality do polystyrenu. Při broušení byly použity suspenze DP-Spray P s obsahem částic diamantu o velikosti 9 µm, následně s částicemi o velikosti 3 µm. K dobroušení byl použit sprej DP-Spray P 1 µm. Proces broušení probíhal na přístroji Tegra Pol-25 (viz Obr. 4.8) v etanolu spolu s doplňujícím mazivem (polyethylenglykol). Na proces leštění byla použita OPS suspenze o velikosti částic diamantů 0,25 µm. Kopolymer EVA byl nakonec odstraněn pomocí xylenu.



**Obr. 4.8** Přístroj pro broušení a leštění TegraPol-25

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Vlastnosti keramických prášků

Pro reakci byl zvolen poměr glycinu a dusičnanových skupin 1:1 (G/N = 1). V tomto případě je přebytek paliva (glycinu) nad oxidovadly (dusičnany) a proces spalování je pomalejší než za ideálních podmínek (G/N = 5/9). Reakce nastala po cca 40 minutách ve chvíli, kdy se vypařila všechna voda. Produkty reakce rostly vzhůru v podobě chaluh (Obr. 5.1). Reakce proběhla poměrně rychle (v rozmezí 8 až 30 sekund). Detail produktu reakce lze vidět na Obr. 5.2. Prášek byl velmi porézní a nesoudržný. Sypná hustota prášku byla zhruba 0,003 g · cm<sup>-3</sup> (tato hustota byla spočítána na základě znalosti hmotnosti a odhadu objemu, který zaujímal vzniklý prášek). V ideálním případě mělo vzniknout 20 g prášku. Během manipulace s miskou i během samotné bouřlivé reakce však došlo ke ztrátám (od 4 do 40 %).



Obr. 5.1 Produkt spalovací reakce



Obr. 5.2 Detail "mořské řasy"

Morfologie částic keramických prášků je uvedena na Obr. 5.3 až 5.6.



Obr. 5.3 Morfologie částic R1 - LaNiO<sub>2.5</sub>; (SEM, 5.000×)

Na obrázku 5.3 jsou částice LaNiO<sub>2,5</sub> po kalcinaci. Aglomeráty měly velikost 1 – 5 μm.



**Obr. 5.4** Morfologie částic R2 -  $LaNi_{0,8}Al_{0,2}O_{2,6}$ ; (SEM, 5.000×)

Na obrázku 5.4 jsou aglomerované částice  $LaNi_{0,8}Al_{0,2}O_{2,6}$  po kalcinaci. Částice tvoří aglomeráty o velikosti 1 – 5 µm.



**Obr. 5.5** Morfologie částic R3 - La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>NiO<sub>2,4</sub>; (SEM, 5.000×)

Na Obr. 5.5 jsou částice La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>NiO<sub>2.4</sub> po kalcinaci. Částice tvoří větší shluky kolem 10 μm.



**Obr. 5.6** Morfologie částic R4 -  $La_{0,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,2}O_{2,5}$ ; (SEM, 5.000×)

Na obrázku 5.6 jsou částice  $La_{0,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,2}O_{2,5}$  po kalcinaci. Částice tvoří menší aglomeráty kolem 5 µm. Obrázky 5.3 – 5.6 ukazují, že nikelitové prášky měly podobnou morfologii částic a velikost aglomerátů bez ohledu na jejich chemické složení.

### 5.2 Charakterizace disků a membrán

#### 5.2.1 Charakterizace syrových vylisovaných disků

Při lisování disků bylo použito různé množství prášků – viz Tabulka 4.3. Jednotlivé prášky měly před lisováním různou konzistenci a zrnitost. To mělo vliv na průběh a výsledky lisování. Nebylo však zjištěno, že vyšší hodnoty stlačitelnosti měly prášky, které měly před lisováním nízkou hustotu. Hustoty po lisování za syrova a hodnoty podélné stlačitelnosti uvádí Tabulka 5.1. Grafické znázornění je vidět na Obr. 5.7 – 5.8. Na Obr. 5.7 je vidět, že u vzorků R4 byla hustota po lisování znatelně nejmenší, i když stlačitelnost byla průměrná. To bylo zřejmě dáno špatnou homogenizací během mletí v kulovém mlýnu.



Obr. 5.7 Hustota vylisovaných disků po vylisování



Obr. 5.8 Stlačitelnost keramických prášků při lisování

	R1			R2		R3				R4		
Označeni vzorku	a	b	a	L	b		a	b	c	а	b	
Hustota [kg·m <sup>-3</sup> ]	4,24	4,1	8 4,0	)1 4	,02	3,	,23	3,31	3,41	2,58	2,66	
Stlačitelnost [%]	20,5	20,	5 32	,4 3	1,6	24	4,5	22,5	23,7	32,7	25,0	
	R5		R	R6		R7		R8	R8 R9			
Oznacem vzorku	а	b	a	b	a	l	b	a	b	a	b	
Hustota [kg⋅m <sup>-3</sup> ]	4,56	4,53	4,74	4,71	4,5	51	4,45	4,55	4,58	4,33	4,32	
Stlačitelnost [%]	30,5	36,0	27,0	31,8	31	,5	26,0	35,3	30,0	25,7	27,2	

Tabulka 5.1 Hustoty vylisovaných disků v závislosti na typu vzorku

Vzorky po lisování měly na povrchu prohlubně (Obr. 5.9). Na povrchu vzorku se dokonce vyskytovaly praskliny a díry (Obr. 5.10). Při lisování byla na ošetření povrchu lisovací komory použita kyselina olejová. Defekty na povrchu vznikaly v místech, která obsahovala velké množství kyseliny olejové. I když byly provedeny experimenty se sníženým množstvím kyseliny olejové, defekty nebyly odstraněny.



Obr. 5.9 Povrch disku R2 (LaNi<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>2,6</sub>) po lisování



Obr. 5.10 Povrch disku R1(LaNiO<sub>2.5</sub>) po lisování

5.2.2 Charakterizace vzorků po kalcinaci

Změny rozměrů po kalcinaci udává graf na Obr. 5.11. Číselné hodnoty jsou v Tabulce 5.2.



**Obr. 5.11** Relativní změny rozměrů po kalcinaci



Téměř u všech vzorků lze pozorovat menší smrštění podélných rozměrů (tedy tloušťky) než smrštění v příčném směru (na průřezu). To je dáno nehomogenní distribucí. U některých vzorků došlo dokonce k zvětšení tloušťky, jakémusi nafouknutí. To mohlo být způsobeno vzduchem obsaženým v lisovaných discích. Velikosti smrštění se pohybovaly v rozmezí  $\pm 5$  %.

	R1	R2	R	.3	R	4	R5	
Oznaceni vzorku	b	b	b	с	а	b	а	b
s <sub>1</sub> [%]	104,1	103,2	102,2	91,5	-	-	103,3	101,4
s <sub>t</sub> [%]	98,3	99,4	99,7	99,8	-	-	98,7	99,0
	R6		R7		R8		R9	
Označem vzorku	а	b	а	b	а	b	а	b
s <sub>1</sub> [%]	100,9	99,5	98,9	96,2	100,5	100,8	100,0	101,2
F0 ( ]	00.4	00.4	00.7	00.2	00.1	00.1	00.6	00.6

Tabulka 5.2 Relativní změny rozměrů kalcinací při teplotě 800 °C

Redukce hmotnosti je na Obr. 5.12. Číselné hodnoty jsou v Tabulce 5.3.



**Obr. 5.12** Relativní změny hmotnosti kalcinací při teplotě 800 °C

U vzorku R3c došlo při manipulaci k odštípnutí kousku a jeho ztrátě. To je vidět také z naměřených hodnot na Obr. 5.12. Jeho konečná hmotnost byla 84 %, zatímco u ostatních kalcinovaných vzorků se hmotnosti pohybovaly mezi 92 a 95 %. Nejmenší pokles byl naměřen u vzorků R9 (na 95,2 %). Největší pokles byl naměřen u vzorku R1 (na 91 %). U vzorku R4 došlo při kalcinaci k nafouknutí a nemohl být dále zpracován. U všech vzorků je patrný pokles hmotnosti, z čehož lze vyvozovat, že se při vysokoteplotní reakci materiál zbavil organických zbytků. Číselné hodnoty uvádí Tabulka 5.3.

O X (	R1	R2	R	R3		.4	R5		
Oznacení vzorku	b	b	b	с	а	b	а	b	
$\Delta m_{kalc}$ [%]	91,2	93,7	93,9	84,1	-	-	92,2	92,1	
	R6		R7		R	.8	R9		
Označení vzorku	а	b	а	b	а	b	а	b	
$\Delta m_{kalc}$ [%]	94,4	94,7	93,2	92,7	94,8	95,0	95,2	95,0	

Tabulka 5.3 Relativní změny hmotností kalcinací při teplotě 800 °C

Relativní změny hmotnosti korelují s relativními změnami rozměrů v příčném směru – s(t). Souvislost s relativními změnami rozměrů v podélném směru – s(l) nebyla zjištěna.

#### 5.2.3 Charakterizace vzorků po slinování

Po slinování se zmenšily rozměry vzorků na 77 až 92 % původní hodnoty (Obr. 5.13). Menší změna rozměru byla většinou (stejně jako při kalcinaci) v podélném směru (změna tloušťky membrány). To je zřejmě opět způsobeno nehomogenním rozložením hustoty po lisování. Některé vzorky se smršťovaly v příčném směru (na průřezu) méně než ve směru podélném. Rozdíly mezi s (l) a s (t) jsou však minimální. Číselné hodnoty jsou uvedené v Tabulce 5.4.



Obr. 5.13 Relativní změny rozměrů po slinování

0	R	.1	R	2	R	.3	R5		
Oznaceni vzorku	aL	aP	aL	aP	aL	aP	aL	aP	
Podélné [%]	82	92	83	85	77	78	86	89	
Příčné[%]	86	84	85	85	78	78	85	85	
0	R6		R7		R	.8	R9		
Označeni vzorku	aL	aP	bL	bP	bL	bP	aL	aP	
Podélné [%]	82	83	85	91	83	84	84	83	
Příčné [%]	82	83	85	85	83	83	83	82	

Tabulka 5.4 Relativní hodnoty smrštění po slinování v závislosti na složení

Hodnoty relativní hustoty vzorků po slinutí udává Tabulka 5.5. Mimo tří vzorků byly dosaženy relativní hustoty nad 90 %. Nejvyšší dosažená relativní hustota byla přes 98 % - vzorek R5 (SmCoO<sub>2,5</sub>).

Označení vzorku	Předpokládané složení	Relativní hustota [%]		
R1	LaNiO <sub>2,5</sub>	92,25		
R2	LaNi <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>2,6</sub>	85,75		
R3	La <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> NiO <sub>2,4</sub>	95,49		
R4	La <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> Ni <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>2,5</sub>	-		
R5	LaCoO <sub>2,5</sub>	93,63		
R6	SmCoO <sub>2,5</sub>	98,12		
R7	Sm <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> CoO <sub>2,4</sub>	88,16		
R8	SmCo <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>2,6</sub>	95,18		
R9	Sm <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>2,5</sub>	89,52		

Tabulka 5.5 Relativní hustoty po slinutí v závislosti na složení

Fázové složení membrán bylo určeno pomocí XRD analýzy. XRD analýzy (Obr. 5.14 až 5.20) byly aproximovány v grupách I4/mmm, C12/m1, R-3c, Pnma. Vzorky R1 – R3 tedy (La,Ca)(Ni,Al)O<sub>3- $\delta$ </sub> a R5 (LaCoO<sub>2,5</sub>) měly tetragonální krystalovou mřížku. Membrány R6 – R9 (Sm,Ca)(Co,Al)O<sub>3- $\delta$ </sub> se vyskytovaly v ortorombickém krystalovém systému. V Tabulce 5.6 jsou hodnoty zjištěné pomocí XRD analýzy (rentgenová difrakční analýza). Téměř všechny vzorky se podařilo připravit se 100% fázovou čistotou. U vzorků R1 a R3 se vyskytla druhá fáze. V případě membrány R1 (LaNiO<sub>2,5</sub>) to byl oxid lanthanitý (5,4 %), u membrány R3 (La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>NiO<sub>2,4</sub>) to byl nikl (0,6 %).



**Obr. 5.14** XRD analýza membrány R1 (LaNiO<sub>2.5</sub>). Červeně perovskit (tetragonální fáze), modře La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,4 %).



**Obr. 5.15** XRD analýza membrány R2 (LaNi<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>2,6</sub>). Jedna tetragonální fáze.



**Obr. 5.16** XRD analýza membrány R3 (La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>NiO<sub>2,4</sub>). Téměř jednofázové složení. Červeně perovskit (tetragonální fáze), modře Ni (0,6 %).



Obr. 5.17 XRD analýza membrány R5 (LaCoO<sub>2,5</sub>). Jedna tetragonální fáze.



**Obr. 5.18** XRD analýza membrány R6 (SmCoO<sub>2,5</sub>). Jedna ortorombická fáze.



**Obr. 5.19** XRD analýza membrány R8 (SmCo\_{0,8}Al\_{0,2}O\_{2,6}). Jedna ortorombická fáze.



**Obr. 5.20** XRD analýza membrány R9 (Sm $_{0,8}$ Ca $_{0,2}$ Co $_{0,8}$ Al $_{0,2}$ O $_{2,5}$ ). Jedna ortorombická fáze.

	2	U	1	5			5			2
Vzorek	Gru Označení	ıpa Číslo	a	b	с	α	β	γ	Objem buňky [Å <sup>3</sup> ]	Teoretická hustota $[g \cdot cm^{-3}]$
R1	I 4/m mm	(139)	3,8640	3,8640	12,6788	90	90	90	189,30	7,0255
R2	C 1 2/m 1	(12)	5,4118	5,4446	28,0750	90	90,225	90	827,21	7,1647
R3	I 4/m mm	(139)	3,8193	3,8193	12,5955	90	90	90	183,74	6,7024
R5	R -3 c	(167)	5,4653	5,4653	13,1040	90	90	90	338,98	7,2246
R6	P n m a	(62)	5,3676	7,5079	5,2876	90	90	90	213,09	8,0202
R8	Pnma	(62)	5,3482	7,5087	5,2973	90	90	90	212,73	8,0336
R9	Pnma	(62)	5,3570	7,5240	5,3190	90	90	90	214,41	7,9706

Tabulka 5.6 Krystalografické parametry nikelitů a kobaltitů zjištěné RTG fázovou analýzou

#### 5.3 Katalytické testy

5.3.1 Katalytické testy na práškových materiálech

Na keramických prášcích mohly probíhat během katalytických testů tyto chemické reakce:

Suchá reformace:

$$CO_2 + CH_4 \rightarrow 2CO + 2H_2 \tag{22}$$

Termolýza:

$$CH_4 \to C^0 + 2H_2 \tag{23}$$

Reverzní vodný posun:

$$CO_2 + H_2 \to CO + H_2O \tag{24}$$

K růstu uhlíkových nanotrubiček docházelo, pokud probíhala termolýza. U prášků, které podstoupily suchou reformaci metanu v atmosférách dle Tabulky 4.2, byly změřeny hmotnosti před a po reakci. Výchozí hmotnost vzorků byla 50 mg. Z Tabulky 5.7 vyplývá, že největší přírůstky byly získány při suché reformaci nikelity při poměru  $CH_4/CO_2 = 6/4$ .

Vzorek	Program	Δ m [mg]	Vzorek	Program	Δ m [mg]
R1	1	0	R5	2	0
R1	2	57	R6	1	-2
R1	3	-7	R6	2	-5
R2	1	-4	R6	3	-5
R2	2	19	R7	1	-3
R2	3	-4	R7	2	-8
R3	1	3	R7	3	-4
R3	2	109	R8	1	-2
R3	3	-1	R8	2	-2
R4	1	0	R9	2	-6
R4	2	45			
R4	3	-2			

Tabulka 5.7 Změny hmotnosti během katalýzy

Objemové koncentrace plynných reakčních produktů v průběhu katalýzy v závislosti na čase (t = 700 °C) jsou uvedeny na Obr. 5.21 až 5.42.



**Obr. 5.21** Reformace R11 – LaNiO<sub>2.5</sub> – při CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 10/0

Z Obr. 5.21 plyne, že při testu R11 byla vysoká objemová koncentrace metanu. Ten sice na počátku reagoval na vodík a uhlík (termolýza), ale ani jedna z dalších reakcí (reformace, vodný posun) neproběhla, protože v soustavě nebyl přítomný oxid uhličitý.



**Obr. 5.22** Reformace  $R12 - LaNiO_{2,5} - p\check{r}i CH_4/CO_2 = 6/4$ 

Z křivek na Obr. 5.22 plyne, že v případě testu R12 probíhaly dvě reakce (suchá reformace  $CO_2 + CH_4 \rightarrow 2CO + 2H_2$  a termolýza  $CH_4 \rightarrow C^0 + 2H_2$ ). Reverzní vodný posun byl zanedbatelný, viz zanedbatelný obsah H2O. Plocha mezi křivkou H2 a křivkou CO vypovídá o termolýze. V tomto případě byla termolýza významná a docházelo ke vzniku uhlíku.



Na grafu na Obr. 5.23 je vidět, že obsah vodíku byl menší než obsah CO. Objemová koncentrace vody nebyla nulová, vyvíjela se vodní pára. Došlo tedy k reverznímu vodnému posunu. Neproběhla termolýza a nedocházelo k termolýze methanu.



**Obr. 5.24** Reformace R21 – LaNi<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>2,6</sub> – při CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 10/0

Z Obr. 5.24 plyne, že při testu R21 byla vysoká objemová koncentrace metanu. Ten sice na počátku reagoval na vodík a uhlík (termolýza), ale ani jedna z dalších reakcí (reformace, vodný posun) neproběhla, protože v soustavě nebyl přítomný oxid uhličitý.



Z křivek na Obr. 5.25 plyne, že v případě testu R22 (směsná atmosféra  $CH_4/CO_2/Ar = 6/4/50$ ) probíhala zároveň suchá reformace i termolýza. Plocha mezi křivkou H<sub>2</sub> a křivkou CO odpovídá termolýze. V tomto případě dochází ke vzniku uhlíku. Z obsahu vody je patrné, že neproběhl reverzní vodný posun.



 $LaNi_{0,8}AI_{0,2}O_{2,6}$ :  $CH_4/CO_2/Ar = 2/8/50$  ml/min

**Obr. 5.26** Reformace R23 – La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>NiO<sub>2,4</sub> – při CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 2/8

Na grafu na Obr. 5.26 je vidět, že obsah vodíku je menší než obsah CO. Objemová koncentrace vody nebyla nulová, vyvíjela se vodní pára. Došlo k reverznímu vodnému posunu. Neproběhla termolýza a nevznikal uhlík.



**Obr. 5.27** Reformace R31 –  $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_{2,4}$  – při  $CH_4/CO_2 = 10/0$ 

Na Obr. 5.27 je záznam testu R31. Test probíhal bez přístupu  $CO_2$ . Na počátku grafu je vidět vývin vodíku, aktivita ale brzo rapidně klesala a koncentrace vodíku se dále snižovala. Na rozdíl od ostatních vzorků je zde vidět malý obsah vodíku i po více jak 3000 sekundách. Suchá reformace ani vodný posun neprobíhaly.



**Obr. 5.28** Reformace R32 – La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>NiO<sub>2,4</sub> – při CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 6/4

Záznam na Obr. 5.28 ukazuje, závislost obsahů plynů na čase při testu R32 (směsná atmosféra  $CH_4/CO_2/Ar = 6/4/50$ ). Z plochy mezi křivkou  $H_2$  a křivkou CO lze odvodit, že probíhala termolýza. Zároveň probíhala i suchá reformace. Obsahy plynů byly během testu konstantní. Z toho lze odvodit, že vzorek R3 ( $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_{2,4}$ ) byl dlouhodobě stabilní. Vzorek R3 byl velmi aktivní a během katalýzy docházelo ke tvorbě uhlíku.



Na Obr. 5.29 je vidět, že obsah vodíku je menší než obsah CO. Objemová koncentrace vody nebyla nulová, vyvíjela se vodní pára. Došlo k reverznímu vodnému posunu. Neproběhla termolýza a nevznikal uhlík.



**Obr. 5.30** Reformace R41 –  $La_{0,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,2}O_{2,5}$  – při  $CH_4/CO_2 = 10/0$ 

Test R41 opět potvrdil malou účinnost při testování v atmosféře s absencí CO<sub>2</sub>. Na Obr. 5.30 je jeho záznam. Na počátku grafu je vidět vývin vodíku (termolýza). Reakce ale probíhala špatně bez přístupu CO<sub>2</sub>. Suchá reformace ani vodný posun neprobíhaly.



Při testu R42 proběhla jak suchá reformace, tak termolýza. Na Obr. 5.31 je vidět konstantní hodnota obsahu CO – tedy dlouhodobě stabilní suchá reformace. Reverzní vodný posun neproběhl. Aktivita katalyzátoru byla vysoká, jak je vidět ze závislosti koncentrace vodíku na čase.



**Obr. 5.32** Reformace R43 –  $La_{0,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,2}O_{2,5}$  – při CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 2/8

Na Obr. 5.32 je vidět, že při testu R43 byl obsah vodíku menší než obsah CO. Objemová koncentrace vody nebyla nulová, vyvíjela se vodní pára. Došlo k reverznímu vodnému posunu. Neproběhla termolýza a nevznikal uhlík.



Na Obr. 5.33 je vidět, že termolýza při testu R52 probíhala pouze na počátku (asi půl hodiny). Pravděpodobně došlo k tvorbě uhlíku. Dále se poměr H<sub>2</sub> a CO vyvážil a probíhala již jen suchá reformace. Reverzní vodný posun byl zanedbatelný – viz nízký obsah vody.



 $SmCoO_{2.5}$ :  $CH_4/CO_2/Ar = 10/0/50$  ml/min

**Obr. 5.34** Reformace R61 – LaCoO<sub>2,5</sub> – při CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 10/0

Z Obr. 5.34 plyne, že při testu R61 byla vysoká objemová koncentrace metanu. Ten sice na počátku reagoval na vodík a uhlík (termolýza), ale ani jedna z dalších reakcí (reformace, vodný posun) neproběhla, protože v soustavě nebyl přítomný oxid uhličitý.



Při testu R62 proběhla jak suchá reformace, tak termolýza. Na Obr. 5.35 je vidět závislost objemových podílů na čase. Reverzní vodný posun byl zanedbatelný (nízký obsah vody). Aktivita vzorku R6 byla značná a s časem postupně klesala.



 $SmCoO_{2.5}$ :  $CH_4/CO_2/Ar = 2/8/50$  ml/min

**Obr. 5.36** Reformace R63 – LaCoO<sub>2,5</sub> – při CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 2/8

Na Obr. 5.36 je vidět, že při testu R63 byl obsah vodíku menší než obsah CO. Objemová koncentrace vody nebyla nulová, vyvíjela se vodní pára. Došlo k reverznímu vodnému posunu. Neproběhla termolýza a nevznikal uhlík.



Z Obr. 5.37 plyne, že při testu R71 byla vysoká objemová koncentrace metanu. Ten sice na počátku (během první hodiny) reagoval na vodík a uhlík (termolýza), ale ani jedna z dalších reakcí (reformace, vodný posun) neproběhla, protože tyto reakce neprobíhají bez přístupu CO<sub>2</sub>.



**Obr. 5.38** Reformace  $R72 - Sm_{0,8}Ca_{0,2}CoO_{2,4} - p\check{r}i CH_4/CO_2 = 6/4$ 

Na Obr. 5.38 je vidět, že při testu R72 byl obsah vodíku menší než obsah CO. Objemová koncentrace vody nebyla nulová, vyvíjela se vodní pára. Došlo k reverznímu vodnému posunu. Neproběhla termolýza za vzniku uhlíku.



**Obr. 5.39** Reformace R73 –  $Sm_{0,8}Ca_{0,2}CoO_{2,4}$  – při CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 8/2

Na Obr. 5.39 je vidět, vysoký obsah metanu a oxidu uhličitého. Obsahy ostatních plynů jsou zanedbatelné. Obsah vodíku byl menší než obsah CO. Katalytická aktivita byla velmi nízká. Částečně proběhla suchá reformace za vzniku CO. Neproběhla termolýza ani vodný posun. Nevznikal uhlík.



**Obr. 5.40** Reformace R81 – SmCo<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>2,6</sub> – při CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 10/0

Z Obr. 5.40 plyne, že při testu R81 byla vysoká objemová koncentrace metanu. Ten sice na počátku reagoval na vodík a uhlík (termolýza), ale ani jedna z dalších reakcí (reformace, vodný posun) neproběhla, protože v soustavě nebyl přítomný oxid uhličitý.



**Obr. 5.41** Reformace R82 –  $SmCo_{0,8}Al_{0,2}O_{2,6}$  – při CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 6/4

Při testu R82 proběhla jak suchá reformace, tak termolýza. Časový průběh je na Obr. 5.41. Křivky  $H_2$  a CO se téměř kryjí. Mezi obsahy  $H_2$  a CO je však rozdíl, to svědčí o částečné termolýze. Katalytická aktivita prášku byla poměrně stabilní a s časem mírně klesala. Katalytická aktivita představuje zejména suchou reformaci. K vodnému posunu nedošlo.



 $Sm_{0,8}Ca_{0,2}Co_{0,8}AI_{0,2}O_{2,5}$ :  $CH_4/CO_2/Ar = 6/4/50$  ml/min

**Obr. 5.42** Reformace  $R92 - Sm_{0,8}Ca_{0,2}Co_{0,8}Al_{0,2}O_{2,5} - p\check{r}i CH_4/CO_2 = 6/4$ 

Při testu R92 byl zaznamenán hmotnostní úbytek 6 mg (viz Tabulka 5.7). Obsah vodíku je téměř nulový. Křivky  $CO_2$  a  $CH_4$  se téměř kryjí. Na Obr. 5.42 je vidět malý obsah CO. Z tohoto lze vyvozovat, že suchá reformace probíhala slabě. Vzniklý vodík však byl přeměněn na vodu při reverznímu posunu. Systém byl málo katalyticky aktivní.

#### Shrnutí výsledků katalytických testů keramických prášků

Bylo otestováno celkem 9 vzorků při 22 katalytických testech. Na prášcích proběhla reformace metanem. Pozitivní výtěžky měly vzorky R1 až R4, tedy nikelity s obecným vzorcem (La,Ca)(Ni,Al)O<sub>3- $\delta$ </sub> (viz Tabulka 5.7). Nejaktivnější byl vzorek R3 (La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>NiO<sub>2.4</sub>). Přírůstek hmotnosti měl dokonce i ve směsi bez CO<sub>2</sub> (viz Tabulka 4.2; program 1; poměr CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 10/0). Jako vhodný se ukázal poměr plynů CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=6/4. Nutnou podmínkou pro růst uhlíkových nanotrubiček je objemová koncentrace CO menší než koncentrace H<sub>2</sub>.

Systémy se samariem (Sm,Ca)(Co,Al)O<sub>3- $\delta$ </sub> podstatně méně podléhaly termolýze. U prášků, které měly negativní přírůstky hmotnosti (R13, R21, R23, R33, R43, R62, R63, R82, R92 – viz Tabulka 5.7), došlo pravděpodobně k vypaření těkavé fáze, nebo k odfouknutí části prášku proudem plynu.

#### 5.3.2 Katalytické testy na membránách

Byl proveden test katalytické aktivity na keramických membránách. Závislost objemových podílů reaktantů na čase uvádí Obr. 5.43.



**Obr. 5.43** Reformace membrán – LaNiO<sub>2,5</sub>, La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>2,5</sub>, SmCo<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>2,6</sub> – při CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 6/4

Za použití programu 2 (atmosféra s poměrem  $CH_4/CO_2 = 6/4$ ) neprokázaly membrány žádnou katalytickou účinnost. Na Obr. 5.43 je vidět, že obsah vodíku byl menší než obsah CO. Nemohla teda proběhnout termolýza. Objemová koncentrace vody nebyla nulová, vyvíjela se vodní pára. Došlo k reverznímu vodnému posunu. Katalýza na membránách byla málo účinná pravděpodobně z důvodu malé reakční plochy (oproti keramickým práškům).

#### 5.3.3 Charakterizace vzorků po katalýze

U keramických prášků, které měly po katalýze hmotnostní přírůstky, byly pořízeny snímky mikrostruktur viz Obr. 5.44 až 5.49.



**Obr. 5.44** Uhlíkové nanotrubičky na substrátu R1 po katalýze (LaNiO<sub>2.5</sub>)

Na Obr. 5.44 jsou vidět uhlíkové nanotrubičky na substrátu R1(LaNiO<sub>2,5</sub>) po katalytické reakci keramických prášků. Jejich přibližné průměry jsou 50 - 130 nm. Přírůstek hmotnosti byl více jak 100 % (viz Tabulka 5.7).



Obr. 5.45 Uhlíkové nanotrubičky na substrátu R2 po katalýze (LaNi<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2,6</sub>)

Na Obr. 5.45 jsou uhlíkové nanotrubičky na substrátu R2 (LaNi<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>2,6</sub>) po katalytické reakci keramických prášků. Přírůstek hmotnosti po katalytické reakci byl asi 40% (viz Tabulka 5.7). Přibližné průměry nanotrubiček byly 50 - 60 nm.



Obr. 5.46 Uhlíkové nanotrubičky na substrátu R3 po katalýze (La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>NiO<sub>2,4</sub>)

Na Obr. 5.46 je snímek mikrostruktury po katalytické reakci u vzorku R3 ( $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_{2,4}$ ). Vyskytovaly se zde uhlíkové nanotrubičky. Přibližné průměry nanotrubiček byly kolem 100 nm. Tento prášek dosáhl největšího zisku hmotnosti. Přírůstek byl více než 200 % (viz Tabulka 5.7).



**Obr. 5.47** Uhlíkové nanotrubičky na substrátu R4 po katalýze (La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>2,5</sub>)

Na Obr. 5.47 jsou vidět uhlíkové nanotrubičky na substrátu R4 ( $La_{0,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,2}O_{2,5}$ ) po katalytické reakci. Jejich průměry jsou do 60 nm. Tento prášek měl přírůstek hmotnosti téměř 100% (viz Tabulka 5.7).



Obr. 5.48 Morfologie R6 po katalýze (SmCoO<sub>2.5</sub>)

Na Obr. 5.48 je morfologie prášku R6 (SmCoO<sub>2,5</sub>) po katalytické reakci. Tento prášek nevykazoval katalytickou aktivitu a nerostly na něm vlákna. Je zde patrné částečné slinutí způsobené vystavením keramického prášku teplotám kolem 700 °C.



**Obr. 5.49** Morfologie R7 po katalýze (Sm<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>CoO<sub>2,4</sub>)

Na Obr. 5.49 je morfologie prášku R7 (Sm<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>CoO<sub>2,4</sub>) po katalytické reakci. Tento prášek nevykazoval katalytickou aktivitu a nerostly na něm vlákna. Je zde vidět slinutí způsobené vystavením keramického prášku teplotám kolem 700 °C.

#### <u>Shrnutí</u>

Snímky morfologie z elektronového mikroskopu potvrdily růst uhlíkových nanotrubiček na vzorcích, které vykazovaly katalytickou aktivitu a na kterých proběhla termolýza.

## 6 ZÁVĚR

V této práci bylo dosaženo těchto výsledků:

- Pomocí glycinové spalovací syntézy byly připraveny perovskity o fázově čistém složení.
- Prášky se lisovaly obtížně, nejvyšší dosažená hustota slinuté membrány (SmCoO<sub>2,5</sub>) byla 98 %.
- Bylo otestováno devět vzorků keramických prášků při třech různých podmínkách. Některé materiály se ukázaly jako vhodné pro suchou reformaci metanu. Byla potvrzena katalytická aktivita nikelitů. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití atmosféry s poměrem CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 6:4:10. Významnou katalytickou aktivitu měl perovskitový systém (La,Ca)(Ni,Al)O<sub>3-δ</sub>. Systémy se samariem (Sm,Ca)(Co,Al)O<sub>3-δ</sub> podstatně méně podléhaly termolýze.
- Během katalytických testů docházelo k růstu hmotnosti vzorků. To bylo způsobeno termolýzou metanu na vodík a uhlík. Uhlík se vylučoval na povrchu keramického prášku. Největšího nárůstu hmotnosti bylo dosaženo při použití nikelitu La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>NiO<sub>2,4</sub>. U tohoto nikelitu byl nárůst hmotnosti o 218 %.
- Byly pořízeny snímky keramických prášků po katalýze. Bylo zjištěno, že uhlík se vylučoval ve formě uhlíkových nanotrubiček s rozměry od 50 do 130 nm.
- Z keramických prášků byly připraveny membrány. Membrány byly katalyticky testovány, nebyla však prokázána katalytická aktivita při suché reformaci.

Byly provedeny tyto dílčí úkoly:

• Byly provedeny literární rešerše zejména elektrických a katalytických vlastností perovskitů, zvláště pak nikelitů a kobaltitů.

## LITERATURA

[1] TILLEMENT, Olivier. Solid state ionics electrochemical devices : Review. *Solid State Ionics*. 1994, 68, 1-2, s. 9-33.

[2] DODD, Arthur. *Dictionary of Ceramics*. David Murfin. 3rd Edition. London : Institute of Materials, 1994. 371 s. Book (Institute of Materials (London, England)) ; no. 588. ISBN 0901716561.

[3] LI, Yongdan; LI, Douxing; WANG, Gaowei. Methane decomposition to COx-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts : A review. *Catalysis Today*. 2010, 162, 1, s. 1-48.

[4] TWU, J., GALLAGHER, P.K. Properties and applications of perovskite-type oxides : *Preparation of Bulk and Supported Perovskites*. [s.l.] : CRC Press, 1992. ISBN 9780824787868. 1, s. 1-24.

[5] CARTER, C.B. - NORTON, M. G. *Ceramic materials: Science and Engineering*. Springer, 2007. 716 s. ISBN 0387462708.

[6] *Mineralienatlas – Fosilienatlas: Mineralienatlas Lexikon - Mineral Data* [online], 12. květen 2011 [cit. 2011-05-12]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.mineralienatlas.de/">http://www.mineralienatlas.de/</a>>.

[7] D. MEGAW, Helen. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *The proceedings of the physical society*. 27.9.1945, 58, 2, s. 134-153.

[8] RAMADASSA, N. – ABO3-type oxides – Their structure and properties

[9] ROY, Rustum. Multiple Ion Substitution in the Perovskite Lattice. *Journal of the American Ceramic Society*. December 1954, 37, 12, s. 581-588.

[10] SMYTH, D.M. Properties and applications of perovskite-type oxides : Oxidative Nonstoichiometry in Perovskite Oxides, CRC Press, 1992. ISBN 97808247. s. 47-72.

[11] IMAI, T., et al. *NTT Technical Review : Growth and Electro-optic Properties of KTa*(*1-x*)*Nb*(*x*)*O3* [online], 22. květen 2009 [cit. 2009-05-22]. Dostupný z WWW: <a href="https://www.ntt-review.jp">https://www.ntt-review.jp</a>.

[12] LI, Chonghe; SOH, Kitty Chi Kwan; WU, Ping. Formability of ABO3 perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*. June 2004, 372, 1-2, s. 40-48.

[13] BURDETT, J.K.; Kulkarni, G.V. Journal of the American Chemical Society: Defect patterns in perovskites. 1988, s. 5361-5368. Dostupný z WWW: <a href="http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00224a022">http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00224a022</a>>.

[14] MAWDSLEY, Jennifer R.; KRAUSE, Theodore R. Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen. *Applied Catalysis : A: General.* January 2008, 334, 1-2, s. 311-320.

[15] DELMAS, C., et al. An overview of the Li(Ni,M)O2 systems : syntheses, structures and properties. *Electrochimica Acta*. 30.9.1999, 45, 1-2, s. 243-253.

[16] ALSTRUP, I., et al. Promotion of steam reforming catalysts. In *NATURAL GAS CONVERSION V : Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium*. 119. Giardini Naxos - Taormina, Italy : Elsevier B.V., 2011. s. 5-14. ISBN 9780444829672.

[17] KEE, R.J., ZHU, H., GOODWIN, D.G. Solid-oxide fuel cells (SOFC) with hydrocarbon and hydrocarbon-derived fuels. In *30th International Symposium on Combustion*. University of Illinois at Chicago, 2004. s. 23.

[18] National Museum of American History: Fuel Cell Project: Grove Fuel Cell Drawing [online]. Smithsonian Institution, 10. leden 2005 [cit. 2011-05-23]. Dostupný z WWW: <a href="http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/orig1.htm">http://americanhistory.si.edu/fuelcells/orig1.htm</a>>.

[19] FISHER, Craig. *Spice Internet Service : Solid Oxide Fuel Cells* [online], 18. únor 2005 [cit. 2009-05-24]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.spice.or.jp/~fisher/sofc.html">http://www.spice.or.jp/~fisher/sofc.html</a>.

[20] BALACHANDRAN, U., et al. Ceramic membrane reactor for converting methane to syngas. *Catalysis Today*. 1998, no. 36, s. 8. Elsevier Science B.V. 1997.

[21] KLEINERT, A., et al. Novel hollow fibre membrane reactor for the partial oxidation of methane. *Catalysis Today*. 2006, no. 118, s. 44-51.

[22] HUGHES, T.V., CHAMBERS, C.R., Manufacture of carbon filaments. US Patent No. 405.480, Jun 18, 1889, 405480

[23] SCHUTZENBERGER, P., SCHUTZENBERGER, L., Sur quelques faits relatives a l'histoire du carbone, C. R. Acad. Sci. Paris 111 (1890) 774.

[24] RADUSHKEVICH, L.V., LUKYANOVICH, V.M., O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. 1952 Zurn Fisic Chim 26, s. 88–95

[25] GONZALEZ-DELACRUZ, Víctor M., et al. Study of nanostructured Ni/CeO2 catalysts prepared by combustion synthesis in dry reforming of methane. *Applied Catalysis A* : *General*. 19.5.2010, 384, 1-2, s. 1-9.

[26] PECHINI, M.P. – US Patent No. 3.330.697 (1967)

[27] ZHANG, Yuelan, et al. Nanostructured LiMn2O4 prepared by a glycine-nitrate process for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*. 30.6.2004, 171, 1-2, s. 25-31.

[28] YANG, Yong-Jie, et al. Characteristics of lanthanum strontium chromite prepared by glycine nitrate process. *Solid State Ionics*. 27.11.2000, 135, 1-4, s. 475-479.

[29] WANG, Qigen, et al. Characteristics of YSZ synthesized with a glycine-nitrate process. *Ceramics International*. September 2008, 34, 7, s. 1773-1778.

[30] KINGSLEY, J.J.; PEDERSON, L.R. Combustion synthesis of perovskite LnCrO3 powders using ammonium dichromate. *Materials Letters*. November 1993, 18, 1-2, s. 89-96.

[31] ALBARO, José Luis Amorós. *Euroceram News 8 : Uniaxial Pressing in Ceramic Tile* [online]. 2002 [cit. 2009-05-25]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.euroceram.org/en/news/news8.pdf">http://www.euroceram.org/en/news/news8.pdf</a>>.

[32] RICHERSON, D.W. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design. 2. vyd. New York: Marcel Dekker, 1992. 860 s. ISBN 0-8247-8634-3.

[33] MAJLING, Ján, et al. Sintering of the ultrahigh pressure densified hydroxyapatite monolithic xerogels. *Journal of Materials Research*. 1997, 12, s. 198-202.

[34] BOCH, P. - NIEPCE, J.-C. Ceramic Materials : Processes, Properties and Applications. 1st edition. USA : ISTE, 2007. 573 s. ISBN-13: 978-1-905209-23-1.

## POUŽITÉ ZNAČENÍ

## Veličiny (dle pořadí v textu)

$\mathbf{k}_1$	(-)	konstanta rovnice
k <sub>2</sub>	(-)	konstanta rovnice
k <sub>3</sub>	(-)	konstanta rovnice
k4	(-)	konstanta rovnice
$\Delta L$	(m)	rozdíl rozměrů
L <sub>0</sub>	(m)	rozměr
st	(-)	poměr změny příčných rozměrů
sı	(-)	poměr změny podélných rozměrů

## Indexy, zkratky (dle pořadí v textu)

PEMFC	protonový palivový článek	Proton Electrolyte Fuel Cell
CO <sub>x</sub>	oxidy uhlíku	-
DCFC	uhlíkový palivový článek	Direct Carbon Fuel Cell
$R_A, R_B$	iontové poloměry kationtů A, B	
R <sub>O</sub>	iontový poloměr kyslíkového aniontu	
$C^*$	uhlík na mřížkovém místě niklu	
$a_c^s$	rovnovážný aktivitní koeficient uhlíku	
SOFC	PČ na bázi tuhých oxidů	Solid Oxide Fuel Cell
LPG	zkapalněný ropný plyn	Liquefied Petroleum Gas
SWCNTs	jednostěnné uhlíkové nanotrubky	Single-walled Carbon Nanotubes
MWCNTs	vícestěnné uhlíkové nanotrubky	Multi-walled Carbon Nanotubes
CNFs	uhlíková nanovlákna	Carbon Nanotubes
GNP	glycinová spalovací syntéza	Glycine-Nitrate Process
CIP	izostatické lisování za studena	Cold Isostatic Pressing
La	$La_2O_3$	oxid lanthanitý
Sm	$Sm_2O_3$	oxid samaritý
Gl	$C_2H_5NO_2$	glycin
Ni	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	hexahydrát dusičnanu nikelnatého
Al	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	nonahydrát dusičnanu hlinitého
Ca	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	tetrahydrát dusičnanu vápenatého
Co	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	hexahydrát dusičnanu kobaltnatého
EVA	ethylvinylacetát	
R1-R9	označení vzorků	
aL,aP,bL,vP	označení vzorků	
XRD	rentgenová difrakční analýza	X-Ray Diffraction
RXX	označení konkrétního katalytického testu	l