



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**FOTOKATALYTICKÁ GENERACE VODÍKU Z ROZTOKU VODA-METANOL
V PŘÍTOMNOSTI VERMIKULITŮ**

Jméno autora: Bc. Eva Kunzová

Rok odevzdání: 2022

VŠB – Technická univerzita Ostrava
Fakulta materiálově-technologická
Katedra chemie

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Eva Kunzová**
Studijní program: N0712A130004 Chemické a environmentální inženýrství
Specializace: S03 Metody analýzy pro chemické a environmentální inženýrství
Téma: Fotokatalytická generace vodíku z roztoku voda-metanol v přítomnosti
vermikulitů
Photocatalytic hydrogen generation from water-methanol solution in the
presence of vermiculites

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Zásady pro vypracování:

1. Základy fotokatalýzy
2. Zpracování literární rešerše řešené problematiky
3. Fyzikálně-chemické vlastnosti fotokatalyzátorů na bázi vermikulitů
4. Experimentální porovnání fotokatalytické aktivity fotokatalyzátorů pro fotokatalytickou generaci vodíku z roztoku voda-metanol
5. Vyhodnocení naměřených dat

Seznam doporučené odborné literatury:

Doporučená literatura:

1. OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11 (2010) 157–178.
2. KANEKO, M., OKURA, I., *Photocatalysis – Science and Technology*, Springer, 2002.
3. KUBAL J., *Základy fotochemie*, Academia, Praha 1969.
4. DEPUY, C. H., CHAPMAN, O. L. *Molekulové reakce a fotochemie*, SNTL, Praha 1978.
5. AMETA, R., AMETA, S.C. *Photocatalysis – Principles and Applications*, CRP Press, Taylor & Francis Group, 2016.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Kamila Kočí, Ph.D.**

Datum zadání: 01.02.2022

Datum odevzdání: 29.04.2022

prof. Ing. Petr Praus, Ph.D.
vedoucí katedry

prof. Ing. Kamila Janovská, Ph.D.
děkanka fakulty

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí práce prof. Ing. Kamile Kočí, Ph.D. za odbornou pomoc, rady a konzultace, za velkou míru trpělivosti a vřídnosti při vedení mé diplomové práce. Také bych chtěla poděkovat Ing. Miroslavě Filip Edelmannové, Ph.D. za její ochotu, rady a pomoc během experimentálních měření.

Mé poděkování dále patří mému manželovi, který je mi velkou oporou. Také chci poděkovat svým rodičům a sestře za umožnění studia na vysoké škole a za jejich neustálou podporu a lásku během celého mého studia.

Diplomová práce byla řešena za podpory projektu OP VVV „SPOLUPRÁCE“, registrační číslo CZ.02.1.01./0.0/0.0/17_049/0008419 a s využitím velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT, č. projektu LM2018098.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá fotokatalytickou generací vodíku z roztoku voda-metanol v přítomnosti vermikulitů. Produkce vodíku, jakožto jednoho z hlavních kandidátů budoucích energetických paliv, byla zajištěna fotokatalytickými procesy štěpení vody, které byly pro vyšší účinnost posíleny přítomností obětního činidla, jímž byl metanol.

Vermikulit tepelně zpracovaný při 500 a 700 °C byl použit jako substrát pro vysrážení nanočástic hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) v kompozitech $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /vermikulit, které byly použity jako fotokatalyzátor. Připravené fotokatalyzátory byly charakterizovány rentgenovou fluorescenční spektroskopií, rentgenovou difrakční analýzou a fyzisorpcí dusíkem. Fotokatalytická generace vodíku probíhala ve vsádkovém fotoreaktoru v přítomnosti připravených nanokompozitů po dobu 4 hodin. Jako zdroj záření byla použita UV lampa s vlnovou délkou 254 nm. Fotokatalytická aktivita vzorků byla korelována s jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Nejvyšších výtěžků vodíku bylo dosaženo v přítomnosti fotokatalyzátoru Fe/V–700, který měl největší specifický povrch a největší velikost krystalitů.

Klíčová slova: fotokatalýza, fotokatalytický rozklad, vermikulity, produkce vodíku.

ABSTRACT

The thesis deals with photocatalytic hydrogen generation from water-methanol solution in the presence of vermiculites. Hydrogen production, as one of the main candidates for future energy fuels, was ensured by photocatalytic water splitting processes, which were enhanced for higher efficiency by the presence of a sacrificial agent, which was methanol.

Vermiculite heat treated at 500 and 700 °C was used as a substrate for the precipitation of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /vermiculite composites, which were used as photocatalyst. The prepared photocatalysts were characterized by X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction analysis and nitrogen physisorption. The photocatalytic hydrogen generation was carried out in a seeded photoreactor in the presence of the prepared nanocomposites for 4 hours. A UV lamp with a wavelength of 254 nm was used as the radiation source. The photocatalytic activity of the samples was correlated with their physicochemical properties. The highest hydrogen yields were achieved in the presence of the Fe/V–700 photocatalyst, which had the largest specific surface area and the largest crystallite size.

Keywords: photocatalysis, photocatalytic decomposition, vermiculites, hydrogen production.

OBSAH

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	3
SEZNAM TABULEK A ILUSTRACÍ	4
1 ÚVOD	6
2 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	8
3 TEORETICKÁ ČÁST	9
3.1 Čistá energie	9
3.2 Vodík	10
3.2.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti vodíku	10
3.2.2 Využití vodíku	11
3.2.3 Výroba vodíku	12
3.3 Katalýza	16
3.3.1 Heterogenní katalýza	17
3.3.2 Kinetika heterogenního děje	18
3.4 Fotokatalýza	20
3.4.1 Historie a princip fotokatalýzy	20
3.4.2 Mechanismus fotokatalýzy	21
3.4.3 Rozdělení fotokatalýzy	23
3.4.4 Aplikace fotokatalýzy	24
3.4.5 Fotokatalytická generace vodíku z roztoku voda-metanol	25
3.4.6 Fotokatalytické štěpení vody – rešerše	25
3.5 Vermikulity	30
3.5.1 Struktura vermikulitů	30
3.5.2 Vlastnosti vermikulitů	31
3.5.3 Využití a výskyt vermikulitů	32
3.6 Plynová chromatografie (GC) – Analýza fotokatalytické generace vodíku	33

3.6.1	Princip plynové chromatografie	33
3.6.2	Instrumentální uspořádání plynové chromatografie	35
3.6.3	Aplikace plynové chromatografie	38
3.7	Metody charakterizace fotokatalyzátorů.....	39
3.7.1	Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF).....	39
3.7.2	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	41
3.7.3	Fyzisorpce dusíkem	42
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	44
4.1	Příprava použitého fotokatalyzátoru	44
4.2	Charakterizace použitého fotokatalyzátoru.....	44
4.3	Popis experimentálního zařízení pro fotokatalytickou generaci vodíku.....	45
4.4	Pracovní postup při fotokatalytické generaci vodíku z roztoku voda-metanol.....	47
5	VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍCH MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE	48
5.1	Charakterizace použitých fotokatalyzátorů.....	48
5.1.1	XRF a XRD analýza	48
5.1.2	Fyzisorpce dusíkem	50
5.2	Fotokatalytická generace vodíku z roztoku voda-metanol	51
6	ZÁVĚR.....	54
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	56
8	PŘÍLOHY.....	64

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ZKRATKY:

BET	metoda pro určení specifického povrchu látek Brunauera, Emmetta a Kellera
BID	bariérový ionizační detektor (barrier discharge ionization detector)
GC	plynová chromatografie (gas chromatography)
kol.	kolektiv
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenyly
Ph	flogopit (phlogopite)
RTG	rentgenové záření
UV	ultrafialová oblast záření
Ver	vermikulit
XRD	rentgenová difrakční analýza (X-ray diffraction)
XRF	rentgenová fluorescenční spektroskopie (X-ray fluorescence)

SYMBOLY:

d	(Å)	mezirovinná vzdálenost
e ⁻	(-)	excitovaný elektron
h	(J·s)	Planckova konstanta
h ⁺	(-)	pozitivní díra
n	(-)	řád difrakce
S _{BET}	(m ² ·g ⁻¹)	specifický povrch stanovený metodou BET
z	(-)	náboj iontu
θ	(°)	difrakční úhel
λ	(nm)	vlnová délka
ν	(Hz)	frekvence záření

SEZNAM TABULEK A ILUSTRACÍ

TABULKY:

Tabulka 1: Chemická XRF analýza (hm.%) nanočástic kompozitů α -Fe ₂ O ₃ /vermikulitu. . 48
Tabulka 2: Velikost koherentního krystalitu D(012) kompozitů α -Fe ₂ O ₃ /vermikulitu. 49
Tabulka 3: Texturní vlastnosti S _{BET} a V _{tot} nanočástic α -Fe ₂ O ₃ /vermikulitových kompozitů. 50

ILUSTRACE:

Obrázek 1: Klasifikace technologií výroby vodíku s ohledem na využití fosilních (šedá) a obnovitelných (zelená) zdrojů – upraveno podle [14]...... 12
Obrázek 2: Změna aktivační energie v průběhu a) nekatalyzované a b) katalyzované reakce [19]...... 16
Obrázek 3: Schéma katalytického heterogenního děje v plynné fázi na porézním katalyzátoru [19]...... 18
Obrázek 4: Schéma polovodičového fotokatalyzátoru při působení záření – upraveno podle [22]...... 20
Obrázek 5: Pásový model vodiče, izolantu a polovodiče [24]...... 21
Obrázek 6: Schéma přechodu náboje po absorpci záření [25]...... 22
Obrázek 7: Šupinkovité agregáty vermikulitu [48]...... 30
Obrázek 8: Lupen vermikulitu [49]. 30
Obrázek 9: Model struktury vermikulitu [51]...... 31
Obrázek 10: Schéma aparatury pro plynovou chromatografii [58]. 35
Obrázek 11: Schéma vzniku rentgenové fluorescence – upraveno podle [62]...... 40
Obrázek 12: Difrakce RTG paprsků na první a druhé řadě atomů pevné mřížky [63]...... 42
Obrázek 13: Schéma fyzikální adsorpce – upraveno podle [64]. 43
Obrázek 14: Schéma experimentálního zařízení použitého k fotokatalytické generaci vodíku. 45

Obrázek 15: XRD záznam obrazec α -Fe ₂ O ₃ /vermikulitových kompozitů (Fe/Ver, Fe /V–500 a Fe/V–700): a) od 2 do 50° 2 θ a b) od 2 do 14° 2 θ s hodnotami mezivěrovinné vzdálenosti.	49
Obrázek 16: Naměřené izotermy absorpce-desorpce dusíku pro kompozitní částice α -Fe ₂ O ₃ /vermikulit.	50
Obrázek 17: Graf závislosti výtěžků vodíku na čase působení UV záření v přítomnosti připravených fotokatalyzátorů.....	51
Obrázek 18: Závislost výtěžků produktů fotokatalytické reakce po 4 hodinách v přítomnosti jednotlivých fotokatalyzátorů (P25 = komerční fotokatalyzátor TiO ₂ Evonik P25; H ₂ /10 = výtěžek dělený 10).	52
Obrázek 19: Graf závislosti výtěžků vodíku v přítomnosti zkoumaných fotokatalyzátorů na ploše povrchu (S _{BET}) nanočástic α -Fe ₂ O ₃ ukotvených v nanokompozitních vzorcích.....	53
Obrázek 20: Graf závislosti výtěžků vodíku v přítomnosti zkoumaných fotokatalyzátorů na střední velikosti krystalitů D(012) nanočástic α -Fe ₂ O ₃ ukotvených v nanokompozitních vzorcích.	53

1 ÚVOD

Klima na celém světě se mění, dochází k častějším záplavám, suchům i bouřím, počasí se stává extrémnějším a tím více jsou ohrožovány ekosystémy i zdraví člověka. Ke změnám klimatu dochází vlivem uvolňování velkého množství skleníkových plynů do atmosféry v důsledku mnoha lidských činností po celém světě. Neustále narůstající lidská populace a její ekonomická činnost vede k obrovské poptávce po energii. V současné době jsou světové zásoby energie z 84 % pokryty fosilními palivy [1].

Celosvětově představuje užívání energie zdaleka nejvýznamnější zdroj emisí skleníkových plynů, přibližně dvě třetiny světových emisí souvisejí především se spalováním fosilních paliv za účelem získávání energie, která se využívá pro výrobu elektřiny, vytápění, dopravu a průmysl. Spalování fosilních paliv současně uvolňuje látky znečišťující ovzduší, které škodí životnímu prostředí a lidskému zdraví. Hrozba rychlého vyčerpání fosilních paliv, znečištění životního prostředí a s tím i související globální oteplování, zapříčinila významný posun v hledání alternativ šetrnějších k životnímu prostředí. Zmírňování změn klimatu a přízpůsobování se těmto změnám jsou velkými výzvami 21. století. Podstatou těchto výzev je energetika, konkrétně celková spotřeba energie a závislost na fosilních palivech. Pro úspěšné zmírnění globálního oteplování, je potřeba aby svět využíval energii účinněji a zároveň aby byly využívány čisté zdroje energie pro pohon, vytápění a chlazení [1,2].

Ve svém díle Tajuplný ostrov, z roku 1874, Jules Verne vyslovuje nadčasovou myšlenku, že: „Voda je uhlím budoucnosti.“ [3]. V posledních padesáti letech se přeměna sluneční energie štěpením vody na vodík a kyslík ukázala jako potenciální obnovitelný zdroj energie. Vodík je jedním z hlavních kandidátů budoucích energetických paliv, jehož výhodou je vysoká energetická hustota 120 MJ/kg [1], která je považována za nejvyšší ze všech paliv a zároveň se hojně vyskytuje na Zemi, ve formě vody, organických látek a uhlovodíků.

Je mnoho způsobů, kterými lze vodík získat, například parním reformováním zemního plynu, zplyňováním uhlí, termochemickým dělením vody, částečnou oxidací metanolu, fotoelektrochemickým štěpením vody anebo fotokatalytickým štěpením vody. Avšak účinné a ekologické získávání vodíku z přírodních zdrojů je náročná a její technologický vývoj stále probíhá [1].

Obnovitelná generace vodíku byla ovšem posílena objevem fotokatalytického dělení vody a od té doby je fotokatalytická metoda široce používána pro studium dělení vody, recyklace a čištění vody. Štěpení vody za přítomnosti světla a práškového fotokatalyzátoru, které využívá podobný mechanismus jako proces fotosyntézy, je slibnou cestou výroby vodíku [1].

2 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Předložená diplomová práce byla řešena za podpory projektu OP VVV „SPOLUPRÁCE“, registrační číslo CZ.02.1.01./0.0/0.0/17_049/0008419 a s využitím velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT, č. projektu LM2018098.

Cílem této diplomové práce bylo:

- Experimentální studium fotokatalytické generace vodíku z roztoku voda-metanol v přítomnosti vermikulitů.
- Vyhodnocení naměřených dat.
- Korelace fotokatalytické aktivity studovaných vermikulitů s jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi.
- Nalezení optimálního fotokatalyzátoru na bázi vermikulitů vedoucího k nejvyšší fotokatalytické aktivitě.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Čistá energie

Čistá energie, podobně jako energie zelená, je pojem, který nelze snadno definovat. Z názvu vyplývá, že se jedná o energii, která vznikla bez emisí, což není prakticky možné. Každá lidská činnost vyvíjí nějaké odpadní produkty. Takže se ve skutečnosti jedná pouze o míru toho, jak moc se blížíme k ideálu. Moderní přístup je takový, že se za čistou energii považuje ta, která nevytváří exhalace během výroby. Takže například jaderná energetika je velmi čistá, neboť produkuje jen vodní páru. Ale kolik energie je potřeba na stavbu samotné jaderné elektrárny [4]?

V poslední době byla věnována velká pozornost rozvoji a využití čisté energie za účelem snížení uhlíkové stopy a naplnění cílů uhlíkové neutrality. V tomto ohledu byl široce studován právě vodík jako potenciální nosič energie, jelikož se jedná o čistý, účinný a obnovitelný zdroj energie. Proto lze vodíkové palivo využít pro pohon různých mobilních zařízení. Největší překážkou širokého používání takovýchto ekologických zařízení je ovšem skladování vodíku a jeho přeprava. Důvodem je jeho nízká hustota, vysoká difuzibilita, hořlavost a výbušnost. Řešením tohoto problému může být produkce požadovaného množství vodíku ze stabilního kapalného nebo pevného paliva katalytickou reakcí v místě jeho použití [5].

V porovnání s jinými palivy, jako je benzín a hydridy kovů, je metanol považován za slibnější nosič vodíku, protože neobsahuje síru ani silnou jednoduchou uhlíkovou vazbu (C-C), má vysoký poměr vodíku na uhlík a pro výrobu vodíku z metanolu není potřeba vysoká teplota. Další podstatnou výhodou je, že se metanol při pokojové teplotě a tlaku nachází v kapalném stavu, je bezpečný, levný, snadno se získává z biomasy a lze ho biologicky zcela rozložit [5].

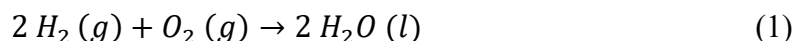
3.2 Vodík

Vodík je jedním z nejrozšířenějších prvků ve vesmíru a zároveň je to nejlehčí prvek v periodické soustavě prvků. Za normálních podmínek se vyskytuje jako dvouatomová molekula v plynné fázi, jedná se o plyn bez barvy a zápachu. Byl objeven roku 1776 anglickým přírodovědcem Henrym Cavendishem. Společně s uhlíkem, kyslíkem a dusíkem patří mezi biogenní prvky, jež jsou základními stavebními jednotkami všech živých organismů [6].

3.2.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti vodíku

Vodík je značně reaktivní, a to především v kombinaci s kyslíkem a halogeny, kdy dochází k velmi agresivnímu slučování, přičemž pro spuštění této reakce je nutná inicializace [6].

Například se vzduchem vytváří vodík výbušnou směs v koncentracích od 4 obj. % až do 15 obj. %, s chlórem pak od 5 obj. % do 95 obj. %. Výbuch se dá iniciovat jiskrou, teplem nebo ultrafialovým světlem. Hoření vodíku lze popsat následující reakcí [7]:



Vodík je prvkem s druhým nejnižším bodem varu a tání ze všech prvků periodické tabulky. Pod teplotou $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ je vodík v kapalně fázi a bod tání je dán teplotou $-259\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy se stává pevnou látkou. Z teplot bodu varu a tání lze vypočítat, že se blíží teplotě absolutní nuly ($-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$), což je teplota, při které je zastaven pohyb atomů [8].

Vodík vytváří sloučeniny se všemi prvky periodické tabulky s výjimkou vzácných plynů. Nejčastěji se slučuje s ostatními biogenními prvky. Vodík tvoří specifický typ chemické vazby, který se nazývá vodíková vazba nebo také vodíkový můstek, kdy vázaný atom vodíku vykazuje afinitu k dalším atomům, s nimiž ovšem není poután klasickou chemickou vazbou. Mimořádně silná je vodíková vazba s atomy kyslíku, což vysvětluje anomální fyzikální vlastnosti vody [6].

Vodík se může vyskytovat ve třech základních izotopech. Klasický atom vodíku, protium, je tvořený jedním protonem a jedním elektronem, přičemž je tento izotop nejjednodušším atomem ve vesmíru [6].

Deuterium tvoří jádro, které obsahuje jeden proton a jeden neutron a od běžného vodíku se liší především atomovou hmotností. Někdy bývá označován chemickou značkou D,

přestože se jedná o stejný prvek. Deuterium je stabilním izotopem, který nepodléhá radioaktivní přeměně. V přírodě běžně připadá na jeden atom deuteria 7 000 atomů normálního vodíku. Spojení deuteria s kyslíkem nazýváme jako těžká voda (D_2O) a tato sloučenina má významné využití v jaderném průmyslu. Protože těžká voda je velmi účinnou látkou zpomalující rychlost neutronů. Těto vlastnosti se již od dob druhé světové války využívá v jistých typech jaderných reaktorů při přípravě plutonia z uranu. Dnes se deuterium využívá také jako účinný inhibitor biochemických reakcí [6].

Tritium je třetím izotopem vodíku, u kterého se v jádru nachází jeden proton a dva neutrony. Bývá někdy označován značkou T. Na rozdíl od deuteria, je jádro tritia nestabilní a podléhá radioaktivní přeměně. Rozpadá se a jeho poločas rozpadu je 12,4 let, za současného vyzáření malého množství beta záření. V přírodních podmínkách vzniká tritium srážkou kosmického záření s jádrem atomu deuteria a nachází se především ve svrchních vrstvách atmosféry. Uměle je tritium získáváno v těžkovodních jaderných reaktorech během výroby plutonia z přírodního uranu. Tritium slouží jako jedna ze složek náplně termonukleární bomby. Tritium je také jedním ze základních meziproductů jaderné fúze, která se pokládá za energetický původ hvězd v pozorovatelné části vesmíru [6].

3.2.2 Využití vodíku

Jako jeden z hlavních způsobů využití vodíku lze uvést výrobu amoniaku v chemickém průmyslu, kdy dochází k přímé syntéze amoniaku z vodíku a dusíku. Dalším majoritním využitím je zušlechťování pohonných hmot v rafineriích. Také se využívá pro výrobu ztužených tuků či rafinace v metalurgii [9].

Díky své nízké viskozitě a hustotě, vysoké tepelné vodivosti a měrné tepelné kapacitě lze vodík využívat jako chladící tekutinu v generátorech elektráren [10]. Díky těmto vlastnostem se kdysi vodík také využíval jako náplň vzducholodí, dokud nebyl nahrazen heliem, a to až po velké havárii vzducholodi Hindenburg [11].

Dalším využitím je výroba kyseliny chlorovodíkové syntézou chlorovodíku a výroba metanolu. Dále se používá jako dýchací plyn pro hloubkové potápění.

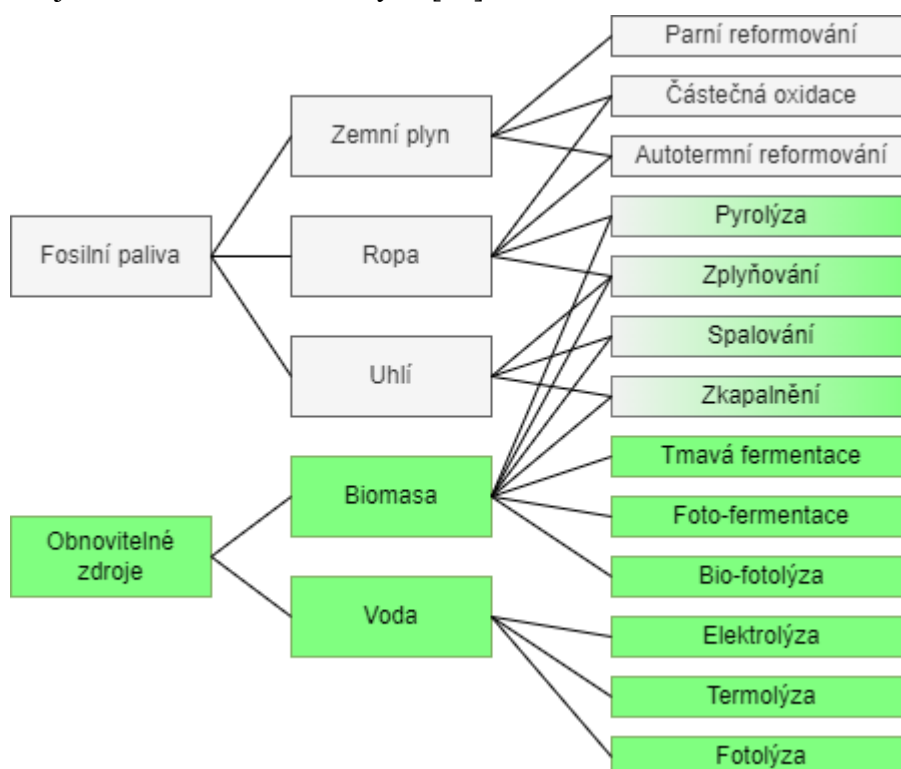
V poslední době se s rozmachem elektromobilů a snižováním uhlíkové stopy v dopravě studuje možnost automobilů na vodíkový pohon [12].

3.2.3 Výroba vodíku

Vodík lze vyrábět řadou technologií z mnoha zdrojů, z nichž mnohé jsou považovány za obnovitelné. Současná výroba vodíku ovšem zdaleka není obnovitelná, neboť se téměř výhradně spoléhá na reformování a zplyňování fosilních uhlovodíkových zdrojů, kterými jsou zemní plyn (76 %) a uhlí (23 %). Tento způsob výroby produkuje 830 Mt/rok emisí CO₂ (2019) [13]. Do popředí se postupně dostávají alternativní technologie výroby vodíku, jako je pyrolýza metanu a elektrolýza vody, které představují východisko pro snížení dopadu na životní prostředí, avšak pouze tehdy, pokud jsou energie a suroviny dodávány z větší části z obnovitelných zdrojů [14].

Mezi využitelné obnovitelné zdroje energie patří větrná a solární energie, biomasa, vodní energie a také přílivová, geotermální a vlnová energie. Tyto zdroje mají nesmírný globální potenciál, avšak pouze část tohoto potenciálu je dostupná pro využití kvůli geografickým, sociálním a technickým omezením [14].

Následující Obrázek 1 znázorňuje schéma rozdělení technologií výroby vodíku podle použitých zdrojů, fosilních a obnovitelných [14].

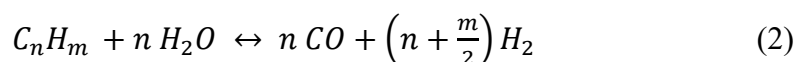


Obrázek 1: Klasifikace technologií výroby vodíku s ohledem na využití fosilních (šedá) a obnovitelných (zelená) zdrojů – upraveno podle [14].

Parní reformování zemního plynu

Zdrojem této metody v průmyslovém měřítku jsou fosilní uhlovodíky v podobě zemního plynu, které jsou katalyticky krakovány na oxid uhelnatý a vodík v přítomnosti páry při teplotách 700 až 900 °C a tlacích 3 až 35 barů. S molárním zlomkem 75 až 99 % je metan hlavní složkou zemního plynu a v důsledku toho může být tento proces označován také jako parní metanové reformování. Běžně používanými heterogenními katalyzátory jsou nikl a slitiny drahých kovů jako Ni/Al₂O₃ nebo Ru/ZrO₂ [14].

Po vhodné předúpravě suroviny následuje krok parního reformování. Obecná chemická rovnice přeměny uhlovodíků a poté konkrétně rovnice přeměny metanu jsou uvedeny v rovnicích (2) a (3). Tento krok vyžaduje velký externí přívod tepla, neboť jde o silně endotermickou reakci. Teplo se do systému přivádí ve formě páry a externím ohřevem reaktoru. Použitými palivy jsou zemní plyn a odpadní plyny z čištění vodíku. Také může být integrováno teplo z exotermické reakce vodního plynu, což je následný procesní krok parního reformování, rovnice (4) [14].



Zemní plyn se kromě metanu skládá z různých množství vyšších alkanů, inertních plynů a také tzv. „kyselých“ plynů, kterými jsou většinou oxid uhličitý a sirovodík. Jako složka nástřiku pro následující procesy vykazuje sirovodík (H₂S) velmi nepříznivé účinky, neboť sloučeniny síry způsobují otravu katalyzátoru chemisorpcí na kovová centra na aktivním povrchu katalyzátorů. Sirovodík proto musí být z uhlovodíkové suroviny odstraněn. H₂S se běžně odstraňuje hydrorafinací nebo absorpcí na aktivovaném oxidu zinečnatém [14].

Výroba vodíku klasickou elektrolýzou

Elektrolýza je proces, kdy po vložení stejnosměrného elektrického proudu na elektrody elektrolyzátoru dojde k elektrochemickému štěpení vody. Během působení proudu na vodní roztok se štěpí chemická vazba mezi vodíkem a kyslíkem, podle rovnice (5) [15]:



Na katodě H^+ reaguje za vzniku plynu, který je jímán a skladován. Proces probíhá při pokojové teplotě a k jeho chodu je potřeba elektrická energie. Účinnost procesu se pohybuje v rozmezí 80 až 92 %. Výstupem elektrolýzy je kyslík a vysoce čistý vodíkový plyn, který je vhodný pro většinu aplikací i bez nutnosti dodatečného dočištění [15].

Metodou elektrolýzy jsou vyrobeny asi 4 % z celosvětové produkce vodíku. Konvenční elektrolýza je výhodná zejména tam, kde jsou nízké náklady za elektřinu a dostatek vody. Příkladem může být Island s jeho geotermální energií. Elektrolytické zařízení je modulární, takže může být navrženo jako velká centrální jednotka nebo také jako malé zařízení se stejnou účinností pro lokální použití. K výhodám elektrolýzy patří možnost použití různých zdrojů vstupní energie a vysoká čistota elektrolytického vodíku. Nevýhodou jsou ovšem vysoké náklady při pořízení membrány do elektrolýzéry [15].

Elektrolýza je v současnosti jedinou udržitelnou a obnovitelnou metodou výroby vodíku, která funguje v komerčním měřítku. Další obnovitelné procesy jsou sice známé již řadu let, ale pro komerční výrobu byly tyto procesy teprve nedávno přehodnoceny a jsou ve většině případů ve stavu vývoje [16].

Výroba vodíku vysokoteplotní elektrolýzou

Pro vysokoteplotní elektrolýzu, někdy též parní elektrolýzu, je charakteristické, že část dodávané energie tvoří elektrická energie a část je přivedena ve formě tepla. Do elektrolýzéry vstupuje pára a vodík v poměru 50:50. Vystupuje z něj obohacená směs, obsahující 75 hm.% vodíku a 25 hm.% páry, z níž je na anodě oddělen iont kyslíku, který prochází skrz membránu z oxidu zirkoničitého. Vodík je pak z páry oddělen kondenzační jednotkou [15].

Výhodou této technologie je zvýšení účinnosti procesu díky snížené spotřebě elektrické energie a snadnějšímu překonání aktivační bariéry na povrchu elektrody. Další výhodou spočívá v cirkulaci samotné vody, kyslíku a vodíku bez jiných chemických látek, což odstraňuje problémy s korozí aparatury [15].

Tato metoda je vhodná pro pokročilé jaderné reaktory, jež mají relativně vysoké výstupní teploty chladiva a vysokou účinnost přeměny na elektřinu. Spojení vysokoteplotního plynu chlazeného reaktoru s technologií vysokoteplotní elektrolýzy by mohlo poskytnout možnost vyrobit vodík s účinností srovnatelnou s reformováním zemního plynu či termochemickými procesy, ale bez spotřeby fosilních paliv a emisí skleníkových plynů [15].

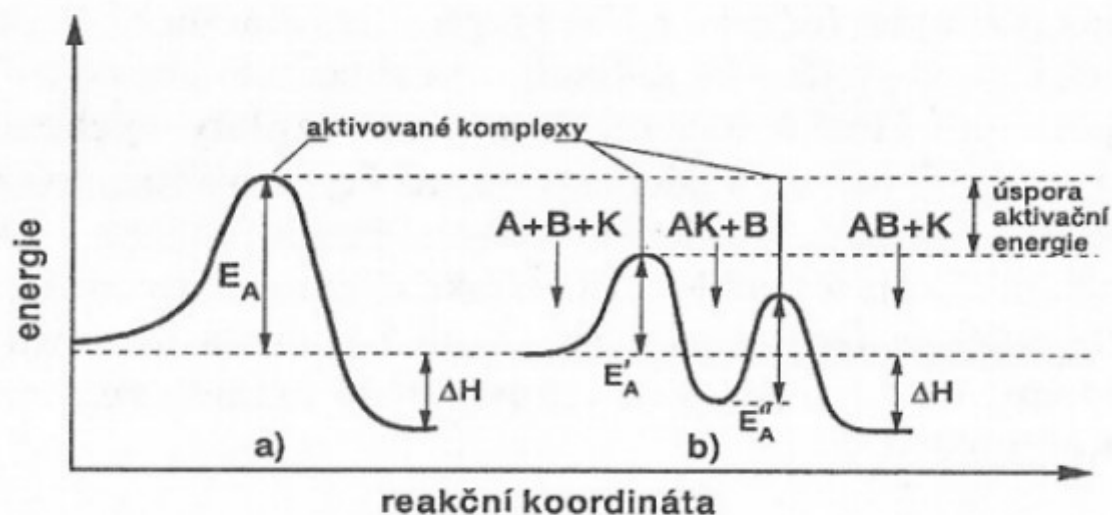
Výroba vodíku z metanolu

Kvůli mnohým výhodám metanolu jako nosiče vodíku byla vykonána významná práce ve výzkumu výroby vodíku z metanolu různými katalytickými procesy. Pro výrobu byly použity metody jako je reformování vodní párou, autotermní reformování, rozklad a částečná oxidace. Mezi nimiž byl rozklad metanolu považován za nejjednodušší způsob výroby vodíku vzhledem k absenci dalších reaktantů (vodní páry, kyslíku) [5].

3.3 Katalýza

Katalýza je chemická reakce, při které dochází ke změně rychlosti reakce za přítomnosti katalyzátoru, přičemž může být rychlost reakce ovlivněna kladným nebo záporným způsobem. Působení katalyzátoru je nezbytné pro velkou část chemických reakcí. Katalyzátorem nazýváme účinnou látku, která se účastní chemické reakce, snižuje aktivační energii a ovlivňuje rychlost chemické reakce, přitom se sama reakcí nemění ani se nespotřebovává. Katalyzátor tedy působí změnu rychlosti chemické reakce a chemickou transformaci reagujících látek. Pomocí katalyzátoru je snížena aktivační energie a rychlost reakce je tím zvýšena. Chemická rovnováha reakce není katalyzátorem ovlivněna a je shodná s chemickou rovnováhou nekatalyzovaného děje. Výsledná přeměna výchozích látek na produkty je dosažena za přítomnosti katalyzátoru energeticky méně náročným mechanismem, katalyzátor ale nedokáže umožnit děje, které nejsou z termodynamického hlediska schůdné. Mnohdy je možné při použití vhodného katalyzátoru aktivovat pouze jednu vybranou reakci z více možných reakcí systému, což umožňuje řízení přeměny žádaným směrem [17].

Katalyzátor může značně ovlivnit chemickou reakci již při použití nepatrného množství. Na Obrázku 2 je zobrazeno, jak se změní aktivační energie v průběhu reakce s katalyzátorem, oproti reakci bez použití katalyzátoru [18].



Obrázek 2: Změna aktivační energie v průběhu a) nekatalyzované a b) katalyzované reakce [19].

Katalýza probíhá také v živých organismech, při působení enzymů jako přírodních katalyzátorů. Enzymy pomáhají uskutečnit mnoho životně důležitých chemických reakcí. V tomto případě katalýzu nazýváme biokatalýzou [18].

Existují látky, které snižují nebo úplně ruší aktivitu katalyzátoru. Látky, které částečně snižují účinnost katalyzátoru, nazýváme inhibitory. A látky rušící aktivitu katalyzátoru úplně, nebo látky působící úplné znehodnocení katalyzátoru, nazýváme katalytické jedy. Tyto jedy lze rozlišit na dočasné a trvalé [17].

Podle fází, ve kterých se nacházejí reagující látky a katalyzátor, dělíme katalytické procesy na dva druhy [18]:

- Homogenní – reagující látky i katalyzátor jsou ve stejné fázi.
- Heterogenní – reagující látky a katalyzátor jsou odděleny ostrým fázovým rozhraním.

Místa, na povrchu a v katalyzátoru, na nichž dochází ke katalyzovaným dějům, se nazývají aktivní centra. Přičemž platí, že rychlost katalyzované reakce závisí na jejich počtu [17].

3.3.1 Heterogenní katalýza

Pokud je katalyzátorem oddělená fáze, nejčastěji tuhá, a je-li katalyzátor nerozpustný v chemickém systému, jehož přeměnu vyvolává, hovoříme o heterogenní katalýze. Reagujícími látkami jsou v tomto případě plyny a kapaliny. Katalyzátor může být použit buď v čistém stavu, nebo je nanesen na nosiči, kterým bývá pemza, křemelina aj. K vlastní reakci pak dochází na fázovém rozhraní katalyzátoru a reaktantů [18,20].

Aby mohlo k vlastní reakci dojít, nejprve musí proběhnout adsorpce reaktantu na katalyzátor. Molekuly jsou na povrchu vázány dvěma způsoby, tedy fyzikálními a chemickými silami. Během fyzikální adsorpce (fyzisorpce) jsou molekuly plynu na povrch katalyzátoru vázány působením slabých fyzikálních mezimolekulárních sil. Fyzisorpce není selektivní [18].

Při chemické adsorpci (chemisorpci) jsou molekuly adsorbátu vázány k povrchu pevné látky vlivem silných valenčních sil povrchových molekul pevné fáze. Tyto povrchové molekuly vytváří elektronovou vazbu s adsorbovanou molekulou plynné látky. Během

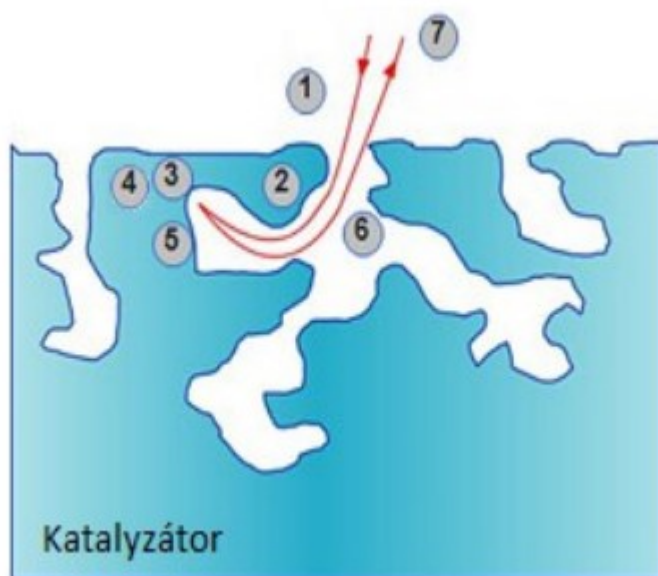
chemisorpce jsou adsorpční schopnosti látek dány jejich chemickým složením. Chemisorpce je tedy selektivní [18].

V případě heterogenní katalýzy se uplatňuje zejména právě zmíněná chemisorpce. Při adsorpci jsou používány převážně práškové a porézní látky. Jelikož adsorbované množství látky roste se specifickým povrchem adsorbentu. Důležitým vlivem je také stálost vzniklé přechodné sloučeniny, která se po interakci rozpadá na čistý katalyzátor a produkty [18].

3.3.2 Kinetika heterogenního děje

U heterogenního děje probíhají na fázovém rozhraní povrchové jevy, které můžeme rozdělit do dílčích kroků (Obrázek 3):

1. Vnější difuze reaktantů k povrchu katalyzátoru.
2. Vnitřní difuze reaktantu porézní strukturou katalyzátoru k aktivnímu centru.
3. Adsorpce reaktantů na aktivní centrum (na fázovém rozhraní).
4. Vlastní reakce (chemická nebo elektrochemická).
5. Desorpce produktů chemické reakce.
6. Vnitřní difuze produktů chemické reakce k vnějšímu povrchu katalyzátoru.
7. Vnější difuze produktů z povrchu katalyzátoru do roztoku [20].



Obrázek 3: Schéma katalytického heterogenního děje v plynné fázi na porézním katalyzátoru [19].

Rychlost heterogenní katalytické reakce je složena z rychlostí jednotlivých kroků. Přičemž celková rychlost je dána nejpomalejším krokem, kterým je v tomto případě difuze [18].

Rychlost vnější difuze je závislá na hydrodynamických a difúzních vlastnostech systému, jako jsou například: rychlost proudění plynu nebo kapaliny, velikost částic, difúzní koeficienty atd. Rychlost vnitřní difuze skrze porézní strukturu katalyzátoru je závislá na rozměrech a struktuře pórů, na velikosti částic, na difúzních koeficientech a na gradientech koncentrací složek. Oba tyto děje, jak vnitřní, tak vnější difuze, jsou fyzikální povahy, a tudíž se vyznačují slabší závislostí na teplotě. Vliv těchto dějů na rychlost reakce se dá snížit v případě reakcí plynných složek použitím jemně rozemletého katalyzátoru dobře rozptýleného v reakčním prostoru. U reakcí kapalných látek pak aktivním mícháním suspenze s katalyzátorem, aby byla zajištěna co nerychlejší obnova výchozích látek na povrchu katalyzátoru [20].

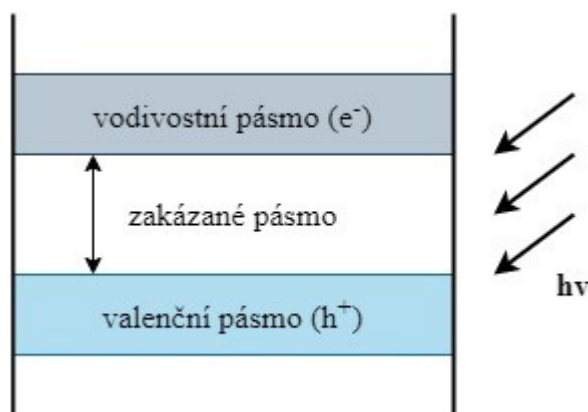
K adsorpci dochází z důvodu nerovnováhy mezi fázemi, ale pouze v případě, kdy je alespoň jedna z fází mobilní. Adsorpce se poté projevuje změnou koncentrace v mezifázi oproti koncentraci v objemové fázi [20].

3.4 Fotokatalýza

3.4.1 Historie a princip fotokatalýzy

Fotokatalýza je proces, při kterém se fotokatalyzátor účastní chemické reakce, aniž by se tato látka změnila nebo spotřebovala, za přítomnosti světla. Jedná se tedy o proces urychlení chemické reakce, při současném použití světla a fotokatalyzátoru. Tento děj byl poprvé pozorován a popsán roku 1967, kdy pan Fujishima během svého výzkumu umístil titanovou a platinovou elektrodu do vodného roztoku, přičemž tuto soustavu následně osvětlil světlem. Následně pozoroval vývin bublinek plynu na obou elektrodách, později byly tyto plyny určeny jako vznikající vodík (na platinové elektrodě) a kyslík (na titanové elektrodě). Roku 1972 publikoval Fujishima spolu s Hondou článek o fotokatalytickém rozkladu vody pomocí TiO_2 elektrod, jev byl poté nazván Honda-Fujishimův jev [20,21].

Fotokatalýza je dějem, který vede k urychlení fotochemických reakcí za přítomnosti fotokatalyzátoru. Fotokatalyzátory jsou nejčastěji polovodiče a fotochemická reakce probíhá na jejich povrchu. Polovodičové fotokatalyzátory mají vodivostní a valenční elektronové pásma oddělené oblastí zakázaného pásma, což je zobrazeno na Obrázku 4 [22].

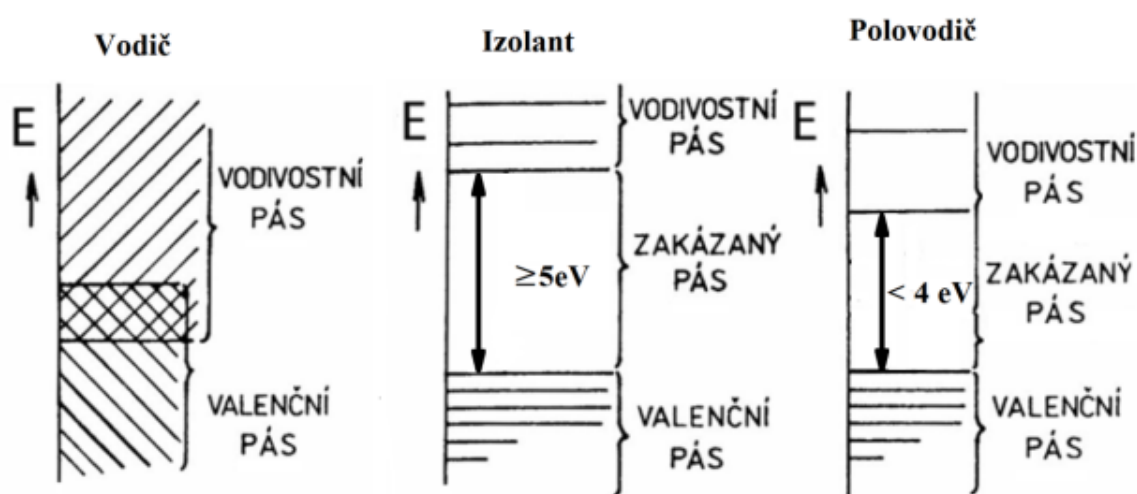


Obrázek 4: Schéma polovodičového fotokatalyzátoru při působení záření – upraveno podle [22].

Principem fotokatalýzy je tedy absorpce záření o vhodné vlnové délce na částicích fotokatalyzátoru, na kterých dochází k excitaci elektronu z valenčního pásma do vodivostního pásma [22].

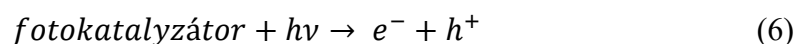
3.4.2 Mechanismus fotokatalýzy

Valenční a vodivostní pásmo na sebe u vodičů navazují přímo nebo se pásma i překrývají, což umožňuje snadný přesun valenčních elektronů. U izolantů je vzdálenost obou pásem od sebe větší než 3,5 až 4 eV a zakázané pásmo má tedy tak vysokou energii, že nemůže dojít k přesunu valenčních elektronů. Pokud je polovodiči dodána energie, například fotonem jako kvantum energie, a tato dodaná energie je větší nebo rovna velikosti zakázaného pásma, pak dochází k uvolnění některých elektronů z vazeb krystalové mřížky a tyto volné elektrony (e^-) se přesunují do vodivostního pásma [23].



Obrázek 5: Pásový model vodiče, izolantu a polovodiče [24].

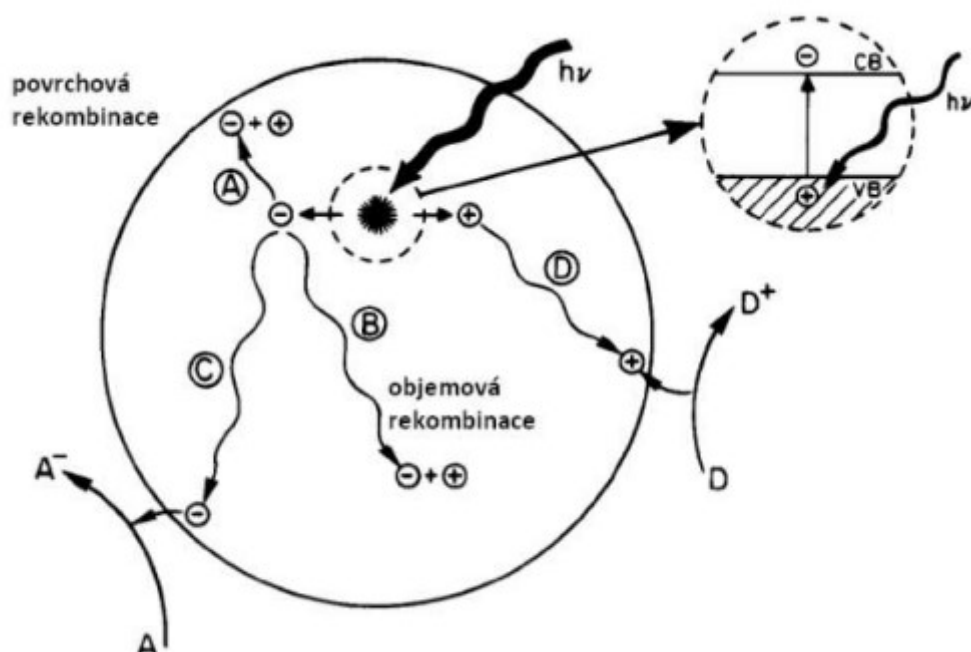
Ve valenční vrstvě v místech, odkud pocházejí uvolněné elektrony, vznikají místa s kladným nábojem, které nazýváme díry (h^+). Proces, při kterém takto dochází ke vzniku dvou druhů volných nosičů elektrického náboje, nazýváme jako generace párů elektron – díra, přičemž vznik těchto párů popisuje následující rovnice [23]:



Tato oddělená elektrická centra, která vznikla vlivem světla ve fotokatalyzátoru, jsou dále využívána při chemických reakcích, kdy na kladném centru dochází k oxidaci a na záporném centru k redukci. Může ovšem dojít i k opětovnému sloučení protikladných center a k přeměně světelné energie na teplo, podle rovnice [22]:



Z důvodu možné povrchové i objemové rekombinace elektronů a děr, mají páry elektron – díra velmi krátkou životnost, která se pohybuje řádově v nanosekundách [22].



Obrázek 6: Schéma přechodu náboje po absorpci záření [25].

Na Obrázku 6 jsou zobrazeny dílčí procesy, ke kterým dochází po absorpci záření o vhodné vlnové délce a kterých se mohou účastnit volný elektron (-) a díra (+). Částice fotokatalyzátoru (elektrony a díry) se mohou k sousedním molekulám chovat jako elektronové donory nebo jako akceptory. Nežádoucím procesem je rekombinace, která může probíhat na povrchu polovodiče (cesta A) nebo i v jeho objemu (cesta B). Této rekombinaci je nutno zabránit anebo ji případně snížit, aby mohly být generované částice použity pro následnou chemickou reakci [22].

Fotokatalyzátor může na svém povrchu (cesta C) darovat volné elektrony akceptoru (A) a pozitivní díra může migrovat k povrchu (cesta D), kde dochází ke kombinaci s elektronem z donorových skupin (D) [22].

Přenos náboje a jeho rychlost závisí na energii zakázaného pásu a na redoxním potenciálu adsorbovaných skupin. Kvůli rychlé rekombinaci páru elektron-díra je důležité, aby se na povrchu fotokatalyzátoru vyskytovaly naadsorbované skupiny donorů pro generované díry a akceptory pro volné elektrony, aby bylo zajištěno účinné zachycení nosičů náboje [22].

3.4.3 Rozdělení fotokatalýzy

Podle fází, ve kterých se nacházejí reagující látky a fotokatalyzátor, dělíme fotokatalytické procesy na homogenní a heterogenní. U homogenních reakcí se jako fotokatalyzátory obvykle používají kovové komplexy železa, mědi nebo chromu, přírodní pigmenty a barviva. Při heterogenních reakcích se nejčastěji jedná o fotokatalyzátor v pevné fázi a na účinnost heterogenní fotokatalýzy má významný vliv:

- složení reakční směsi,
- adsorpce reaktantů na povrchu polovodiče,
- schopnost polovodiče absorbovat světlo,
- krystalografická charakteristika polovodiče [26].

Při fotokatalýze platí několik následujících pravidel:

1. Absorbováno může být pouze záření o stejné nebo vyšší energii, než je energie zakázaného pásu fotokatalyzátoru.
2. K redukci dochází pouze tehdy, je-li energie na spodním okraji vodivostního pásu vyšší než redukční potenciál redukovaných částic (akceptorů – A/A^-).
3. K oxidaci dojde, pokud je horní okraj valenčního pásu nižší, než je energie oxidačního potenciálu oxidovaných částic (donorových skupin – D/D^+).
4. Dodatečnou podmínkou je zajištění stability vybraného fotokatalyzátoru v prostředí, kde se reakce uskuteční [27].

Pokud porovnáme katalytické a fotokatalytické procesy, zjistíme, že hlavním rozdílem je místo přeměny reaktantů na produkty. U katalytické reakce jde o aktivní centra katalyzátoru, přičemž u fotokatalytické reakce to jsou místo aktivních center generované páry pozitivních děr a záporných volných elektronů, kdy k reakcím dochází v místech jejich výskytu. Proto není rychlost fotokatalytické reakce ovlivněna množstvím aktivních míst, ale ovlivňují ji jiné faktory, mezi nimiž je výrazný vliv intenzity použitého záření, které fotokatalýzu iniciuje [28].

Faktory ovlivňující rychlost fotochemické reakce:

- typ fotokatalyzátoru a charakteristika jeho povrchu,
- energie záření použitá k aktivaci fotokatalyzátoru,
- pH, které ovlivňuje náboj na povrchu polovodiče a tím i způsob transformace substrátu,
- koncentrace substrátu, na niž závisí kinetika reakce,
- tok fotonů, jelikož přebytek světelného záření urychluje rekombinaci generovaných volných nosičů náboje,
- teplota – vyšší teploty, jež obecně vedou k vyšším reakčním rychlostem, čímž způsobují kolize mezi polovodičem a substrátem [27].

3.4.4 Aplikace fotokatalýzy

Fotokatalýza zahrnuje širokou škálu reakcí, kterými jsou částečné nebo celkové oxidace, dehydrogenace, depozice kovů, dekontaminace vody nebo odstraňování znečišťujících plynných látek. Fotokatalytické reakce nalézají své hlavní uplatnění při čištění vody a vzduchu, kdy působením UV zářením dochází na povrchu fotokatalyzátoru k degradaci organických látek, mikroorganismů a virů za vzniku jednoduchých anorganických sloučenin, jako je voda a oxid uhličitý atd. Uplatnění nalézá také při výrobě vodíku degradací vody nebo metanolu [29].

Nejběžněji používaným fotokatalyzátorem je oxid titaničitý, mezi jehož oblasti využití patří [30]:

- antibakteriální, antivirové a fungicidní účinky,
- odolnost proti zašpinění, samočistící účinky,
- ošetření a čištění vody,
- protirakovinný účinek (fotochemické ničení rakoviny),
- odolnost proti zamražení (mrazuvzdornost),
- čištění vzduchu, deodorizace.

3.4.5 Fotokatalytická generace vodíku z roztoku voda-metanol

Vodík si získal v poslední době velkou pozornost jako nosič energie nové generace. Fotokatalytická výroba vodíku za přítomnosti fotokatalyzátorů je atraktivním tématem a značná pozornost je věnována produkci vodíku fotokatalytickými procesy štěpení vody. Vyšší produkce vodíku bylo dosaženo při fotokatalytickém štěpení vody za přítomnosti obětního činidla. Obětní činidlo, kterým může být například metanol, má nižší štěpící energii než voda a zároveň zabraňuje rekombinaci párů elektron – díra [31].

3.4.6 Fotokatalytické štěpení vody – rešerše

Dubnová a kol. [31] se zaměřili na roli dopování dusíku při fotokatalytickém chování materiálů N-La/TiO₂ při rozkladu roztoku metanolu a vody. Materiály N-La/TiO₂ byly připraveny s přibližně stejným množstvím La (0,14 – 0,16 % hm.) a různým množstvím N (0,33 – 0,97 % povrchového dusíku). Přídavek již malého množství povrchového dusíku výrazně zvýšil množství produkovaného vodíku u fotokatalyzátorů N-La/TiO₂ na rozdíl od TiO₂ a La/TiO₂. Nejvyšší produkce vodíku byla pozorována pro 0,97 % N-La/TiO₂, která byla 4krát vyšší ve srovnání s čistým TiO₂. Kolektiv tak dokázal, že společné dopování nekovovými i kovovými ionty je pro zvýšení fotoaktivity TiO₂ účinnější než dopování pouze jediným typem iontu.

Hwang a kol. [32] při hledání účinných fotokatalyzátorů pro štěpení vody pod viditelným světlem studovali účinek kationtové substituce na vrstvený La₂Ti₂O₇. Z různých typů dopantů pouze Cr a Fe vykazovaly intenzivní absorpci v oblasti viditelného světla, nad kterou se fotokatalyticky vytvářel vodík z roztoku voda – metanol. Energie zakázaného pásu Cr a Fe dopovaného La₂Ti₂O₇ byly 2,2 a 2,6 eV a rychlost vývoje vodíku byla o něco vyšší pro Cr-dopovaný fotokatalyzátor než pro Fe-dopovaný fotokatalyzátor. Výsledky z XPS a teoretického výpočtu elektronové struktury ukázaly, že iontový stav dopovaného Cr a Fe byl trojmocný a kolektiv zjistil, že příspěvek těchto dopantů na valenčním pásmu La₂Ti₂O₇ byl zanedbatelný a že dopanty místo toho vytvořily částečně vyplněný 3D pás v zakázaném pásmu.

Li a kol. [33] zkoumali kompozity s heteropřechodovými strukturami pro fotokatalytickou produkci vodíku a poprvé použili jednoduchou hydrotermálně – fyzikální míchací metodu k přípravě kompozitu Mo₂S₃/Bi₂O₂CO₃ s nekonvenčním n-n heteropřechodem a dvourozměrnou prostorovou strukturou. Fotokatalytický vývoj vodíku v

přítomnosti kompozitu $\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ vykazoval 5krát vyšší výkon než v přítomnosti čistého Mo_2S_3 , nebo $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, který neměl téměř žádnou produkci vodíku. Zavedení nanovrstvy $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ve tvaru lotosového listu potlačilo rekombinaci fotogenerovaných e^-h^+ párů, což nepochybně zvýšilo mobilitu elektronů a zlepšila se tak aktivita fotokatalytického vývoje vodíku ve viditelném světle. Kolektiv touto prací přispěl k vývoji nového n-n heteropřechodového nanokompozitu s unikátní strukturou, který může poskytnout možnost řešení budoucích ekologických problémů.

Oros-Ruiz a kol. [34] hodnotili účinek nanočástic Au-MxO_y nanesených na TiO_2 , který byl použit při fotokatalytické štěpící reakci vody pro výrobu vodíku za použití směsi voda-metanol. Kolektiv dokázal, že systémy $\text{Au-Cu}_2\text{O}$ a Au-NiO používané jako kompozitní fotokatalyzátory na bázi oxidů kovů nanesené na TiO_2 účinně zvýšily produkci vodíku. Nanesením těchto kovů na povrch polovodiče postupnou depozicí byly vytvořeny dobře dispergované a homogenní nanočástice oxidů kovů, které vykazovaly dobrou aktivitu pro fotokatalytické štěpení vody. Zvýšená fotoaktivita byla výsledkem pozitivního vlivu Au na povrch polovodičů pro přenos elektronů z TiO_2 na nanočástice Au-oxidů kovů.

Ding a kol. [35] se zabývali solární fotokatalytickou výrobou vodíku z vody pomocí polovodičů. Kolektiv se zaměřil na heteropřechodové fotokatalyzátory řízené viditelným světlem, které by byly stabilní a vysoce aktivní během procesu štěpení vody. Jako fotokatalyzátory reagující na viditelné světlo byly použity nanostrukturované materiály sulfidu kadmnatého (CdS). Kolektiv demonstroval integraci jednorozměrných CdS nanotyček s dvourozměrnými nanovrstvami disulfidu wolframu (WS_2) pro konstrukci smíšených dimenzionálních heteropřechodů pro fotokatalytickou reakci vývoje vodíku. Výsledný fotokatalyzátor 1D $\text{CdS}/2\text{D WS}_2$ vykazoval ultravysokou aktivitu při vývoji vodíku, která byla viditelná pouhým okem, a také dlouhodobou stabilitu při osvětlení viditelným světlem. Kolektiv dokázal, že polovodič CdS/WS_2 usnadňuje transport nosiče náboje, což je výhodné pro dosažení vynikajícího vývoje vodíku.

Wei a kol. [36] připravili nanokompozity $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{polyanilin}$ ($\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{PANI}$) chemickou redukcí a hydrotermálními metodami a využili je jako fotokatalyzátory pro štěpení vody pod slunečním zářením. Reakce probíhala ve skleněném reaktoru a systém byl osvětlen xenonovou lampou, která simulovala sluneční záření dopadající na zemský povrch. Ve srovnání s čistou Cu a Cu_6Sn_5 vykazoval hybrid $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{PANI}$ optimální rychlost vývoje plynu. Fotokatalytická aktivita byla podpořena synergickým efektem bimetalové struktury a

polyanilin působil jako akceptor zachycující plasmonické díry zadržující rekombinaci fotoindukovaného náboje. Kolektiv dokázal, že nejlepšího fotokatalytického výkonu při štěpení vody bylo dosaženo u kompozitu $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{PANI}$, který obsahoval 3 hm.% polyanilinu, což je přibližně třikrát více než u čistého Cu_6Sn_5 .

Reli a kol. [37] se zaměřili na fotokatalytickou schopnost nanokrystalických oxidů Fe_2O_3 a CeO_2 (označených jako Fe a Ce) a jejich směsí v poměru 8:2, 5:5 a 2:8 (označených jako Fe_8Ce_2 , Fe_5Ce_5 a Fe_2Ce_8) pro výrobu vodíku prostřednictvím rozkladu vody. Fotokatalytické štěpení vody probíhalo po dobu 8 hodin v anulárním vsádkovém fotoreaktoru osvětleném Hg lampou při vlnové délce 254 nm. Nejaktivnějšími fotokatalyzátory byly jak čistý Fe_8Ce_2 , tak fotokatalyzátor ukotvený na vermikulitu ($\text{Fe}_8\text{Ce}_2/\text{Ver}$). Kolektiv potvrdil, že ukotvení fotokatalyzátoru na vermikulit významně nedegraduje fotokatalytickou aktivitu kompozitu. Přestože bylo množství fotokatalyticky aktivní složky třikrát nižší ve srovnání s fotokatalyzátory bez vermikulitu, byl pozorován pouze mírný pokles fotokatalytické aktivity.

Jian a kol. [38] se zabývali podporou separace fotogenerovaných nábojů za účelem zvýšení fotokatalytické aktivity pro vývoj vodíku. Kolektiv využil nitrid uhlíku (CN) pro ukotvení aktivních míst niklových shluků monodisperzních přechodných kovů. Fotokatalytická reakce probíhala v uzavřeném reaktoru o objemu 50 ml. Zdrojem světla byla xenonová výbojka. Kolektiv zjistil, že Ni-klastr/CN vykazoval fotokatalytickou produkci vodíku $16,5 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. V použitém kompozitu působil uhlík jako akceptor elektronů, zatímco dusík působil jako donor elektronů, přičemž byla zkonstruována hybridní elektronická struktura systému Ni-cluster/CN, která byla příznivá pro fotokatalytickou aktivitu při výrobě vodíku.

Li a kol. [39] pro účinnou výrobu vodíku fotokatalytickým reformováním roztoku metanol-voda využili speciálně navržený reaktor, ve kterém společně začlenili procesy fotokatalytické (PC) a termokatalytické (TC). Toto spojení (PC-TC) usnadnilo proces výroby vodíku díky nižší energetické bariéře a rychlejší reakční kinetice. Fotokatalytické reakce probíhaly ve vzduchotěsném reaktoru, který byl naplněn vodným roztokem metanolu. Kolektiv dokázal, že reforming metanol-voda v procesu PC-TC na optimalizovaném katalyzátoru 0,05 % $\text{Pt}@\text{TiO}_2$ poskytl vynikající rychlost produkce vodíku, což bylo přibližně 3krát více než u PC procesu a 7krát více než u TC procesu.

Pahlevanpour a Bashiri [40] provedli kinetické simulace Monte Carlo (KMC), ve kterých zkoumali produkci vodíku ze směsi voda-metanol pomocí fotokatalyzátoru Au/TiO₂ pod UV zářením. Pahlevanpour a Bashiri uvádějí, že nejkritičtějšími kroky fotokatalytické reakce jsou produkce párů elektron-díra, adsorpce metanolu na povrchu fotokatalyzátoru a rekombinace párů elektron-díra.

Chen a kol. [41] syntetizovali hydrotermálními a sol-gelovými metodami dvě luminiscenční činidla, Tm³⁺,Yb³⁺:NaYF₄ a Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂, pomocí kterých následně hydrotermálními a kalcinačními metodami úspěšně připravili nový fotokatalyzátor Tm³⁺,Yb³⁺:NaYF₄-Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂/MoS₂-NaTaO₃, který poté použili pro fotokatalytický vývin vodíku v infračerveném a viditelném světle. Fotokatalytické štěpení vody probíhalo v reaktoru o objemu 500 ml pod infračerveným zářením a zářením viditelného světla. Reaktor byl naplněn roztokem metanol-voda při atmosférickém tlaku. Poté proběhlo proplachování proudem argonu po dobu 30 minut a suspenze byly ozařovány po dobu 5 hodin pomocí xenonové lampy. Kolektiv za základě svých experimentálních výsledků usuzoval, že aktivitu fotokatalytického štěpení vody za vzniku vodíku pomocí fotokatalyzátoru NaTaO₃ lze luminiscenčními činidly výrazně zvýšit.

Kočí a kol. [42] zkoumali fotokatalytickou aktivitu lantanem modifikovaných TiO₂ fotokatalyzátorů (0,2–1,5 hm% La) při fotokatalytickém rozkladu metanolu ve vodném roztoku. Fotokatalytická oxidace metanolu probíhala v míchaném válcovém vsádkovém reaktoru z nerezové oceli a jako zdroj záření byla použita rtuťová lampa. Do reaktoru bylo vloženo 0,1 g fotokatalyzátoru a 100 ml roztoku metanolu a suspenze byla míchána magnetickým míchadlem. Kolektiv prokázal podpůrný vliv nízkých obsahů lantanu na fotokatalytickou aktivitu TiO₂ při oxidaci metanolu pod UVA zářením. Jak čistý TiO₂, tak i La-dopovaný TiO₂ fotokatalyzátor prokázaly významně vyšší výtěžky vodíku ve srovnání s výtěžky procesu fotolýzy. Optimálním fotokatalyzátorem byl 0,2 hm.% La/TiO₂, který vykazoval téměř dvojnásobné množství produkovaného vodíku, než jaké bylo zjištěno u čistého TiO₂.

Kočí a kol. [43] se v další práci zaměřili na fotokatalytické vlastnosti neodymem obohacených TiO₂ anatas-brookitových (Nd/TiO₂) fotokatalyzátorů, které byly studovány ve fotokatalytickém rozkladu roztoku metanolu. Všechny kolektivem připravené materiály byly nanokrystalické, měly dvoufázovou (anatas-brookit) strukturu a relativně velký specifický povrch. Výzkumné práce ukázaly, že dopování neodymu na TiO₂ fotokatalyzátorech

významně zvyšuje účinnost fotokatalytické reakce. Fotokatalytická aktivita se zvyšovala se zvyšujícím se podílem hydroxylového kyslíku na celkovém množství kyslíkových forem. Kolektiv zjistil, že optimální množství 1 hm. % Nd v TiO₂ dosáhlo zvýšení produkce vodíku o 70 % ve srovnání s čistým TiO₂. Neboť neodmývaný na oxidu titaničitém působil jako místa s akumulací elektronů. Vyšší účinnosti fotokatalytického procesu bylo dosaženo díky zlepšené separaci elektronových děr na modifikovaných TiO₂ fotokatalyzátorech.

Patil a kol. [44] studovali vývin vodíku při fotokatalytickém rozkladu 10 % vodného roztoku metanolu na fotokatalyzátorech ZnO a Ce/ZnO, získaných při kalcinační teplotě 500-700 °C, přičemž reakce probíhala ve viditelném světle. Fotokatalytická produkce vodíku byla výrazně ovlivněna kalcinační teplotou, při které byl Ce/ZnO získán, a také mírou zastoupení Ce v Ce/ZnO. Kolektiv zjistil, že ZnO s obsahem 2 mol % Ce kalcinovaný při 600 °C produkoval 35krát více vodíku než holý ZnO kalcinovaný při 600 °C. Tato vyšší produkce byla přisuzována menší velikosti krystalitů, většímu povrchu, většímu počtu kyslíkových vakancí a snížení rychlosti rekombinace fotogenerovaných elektronů s dírami. Rozsah produkce vodíku se zvyšoval také se zvyšováním teploty kalcinace Ce/ZnO z 500 °C na 600 °C. Další zvyšování kalcinační teploty na 700 °C se ale ukázalo jako nepříznivé pro fotokatalytický vývin vodíku.

Gazsi a kol. [45] hodnotili účinky částic Au různých velikostí, které byly ukotveny na čistém nebo N-dopovaný TiO₂, na fotokatalytický rozklad metanolu a etanolu. Kolektiv odhalil, že depozice Au podporovala disociaci obou sloučenin během osvětlení a také vedla k tvorbě formiátů. Zatímco fotoindukované rozklady metanolu a ethanolu na čistém TiO₂ probíhaly pouze v omezené míře, depozice Au, zejména ve formě nanočástic, výrazně zvýšila rychlost a rozsah fotokatalyzovaných reakcí. Zajímavostí fotorozkladu metanolu bylo, že vedle H₂, CO₂ a CO vzniklo značné množství methylformiátu. Přídavek H₂O nebo O₂ k alkoholu v obou případech snížil hladinu vzniklého CO, a v případě methanolu byl CO zcela eliminován.

3.5 Vermikulity

Jílovité materiály, které se řadí do skupiny fylosilikátů neboli planárních silikátů, se nazývají vermikulity. Charakteristická je pro ně vrstevnatá struktura. V přírodě se vermikulity vyskytují v podobě šupinkovitých agregátů žlutohnědé barvy (Obrázek 7) a občas je lze také nalézt, jako dobře vyvinuté tabulkovité krystaly (Obrázek 8) [46,47].



Obrázek 7: Šupinkovité agregáty vermikulitu [48].

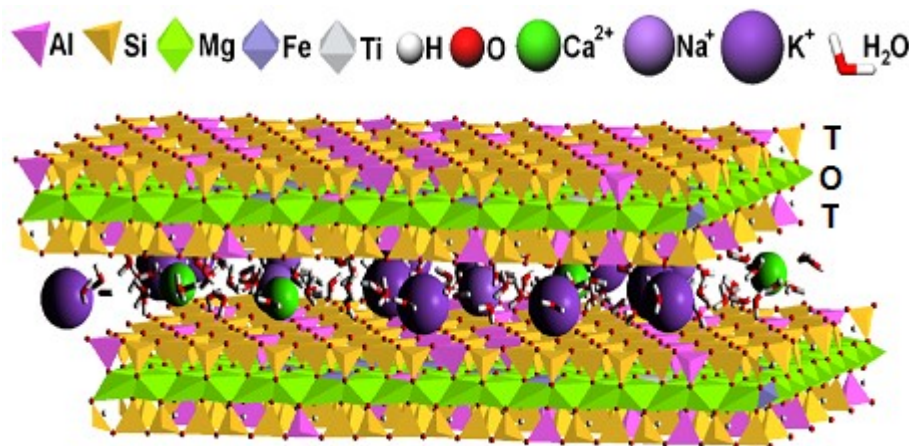


Obrázek 8: Lupen vermikulitu [49].

3.5.1 Struktura vermikulitů

Svým vzhledem a strukturou jsou vermikulity podobné chloritům, či slídám. Stejně tak jako ony tvoří vermikulity tabulkovité, dokonale štěpné krystaly a lupenité agregáty. Na rozdíl od ostatních silikátů neboli křemičitanů však mají tu vlastnost, že se krystaly vermikulitů při zahřívání roztahují a tvoří lehké, pórovité útvary červovitého typu. Odkud také pochází jejich název, z latinského slova *vermiculus*, což v překladu znamená červíček [50].

Na Obrázku 9 je zobrazen model struktury vermikulitu s vyznačeným typem vrstvy 2:1, která je pro vermikulit charakteristická. Jedná se o jednu oktaedrickou vrstvu (O) obklopenou dvěma tetraedrickými vrstvami (T). Převládajícím oktaedrickým kationtem je hořčík a u tetraedrické vrstvy se v pozici centrálního kationtu vyskytuje převážně křemík, následně pak hliník. Důsledkem substituce křemičitého kationtu za hliníkový je záporný náboj tetraedrické vrstvy vermikulitu. Strukturální jednotka vermikulitu (vrstevní a mezivrstevní prostor) má tloušťku asi 1,4 nm v závislosti na vrstvě vody a mezivrstevních kationtech [46].



Obrázek 9: Model struktury vermikulitu [51].

V přírodě se u vermikulitů v mezivrstevním prostoru vyskytuje nejčastěji kationt hořčíku, ale dále také kationty vápníku a sodíku. Velmi často bývá původní mezivrstevní kation substituován za kation draslíku nebo barya [52]. Podle převládajícího mezivrstevního kationu jsou vermikulity označovány předponou, která určuje charakter mezivrstevního prostoru. Přírodní vermikulit například s dominujícím hořečnatým kationtem v mezivrstvě je označován jako Mg-vermikulit [47].

Struktura vermikulitu bývá označována jako polouspořádaná v případě, že lze přechod z jedné vrstvy do další uskutečnit dvěma nebo více různými způsoby. Prostor u polouspořádaných vrstev nelze popsat souborem indexů hkl, ale spíše modulovanými vzájemnými hk indexy s proměnnou intenzitou podél nich [46].

3.5.2 Vlastnosti vermikulitů

Vermikulit je jako minerál podobný slíde. Vzniká za přirozených podmínek, při hydrotermální přeměně biotitu nebo flogopitu [53]. A proto jsou chemické vlastnosti vermikulitů z tohoto pohledu úzce spjaty s chemickými vlastnostmi slíd [46]. Vermikulity

mají odlišné chemické vzorce podle jejich naleziště. Chemické složení vermikulitu může vypadat například takto: SiO₂ (37–42 hm. %), MgO (14–12 hm %), Al₂O₃ (10–13 hm %), Fe₂O₃ (5–17 hm %), H₂O (8–18 hm %) a menší množství FeO (1–3 hm. %) [53]. Molekuly vody jsou ve struktuře vázány pouze volně vodíkovými můstky, takže snadno dochází dehydrataci již při teplotě 60 °C [52].

Mezi zajímavé vlastnosti vermikulitů patří již zmíněná výměna kationtů a organických látek v mezivrstevním prostoru a schopnost termální expanze. Při rychlém zahřátí dojde k oddálení plochých šupinek ve struktuře vermikulitu. Vermikulit tak mnohonásobně zvětší svůj objem. Vznikají takto lehké a silně porézní agregáty. V průmyslu je expanze dosahováno prudkým zahřátím na 800 až 1000 °C [52].

Po termální expanzi mají vermikulity vysokou pórovitost, která spolu s dobrou kationtovou výměnnou kapacitou, propustností vzduchu a adsorpcí, propůjčuje vermikulitům významný potenciál jako slibným nosičům v různých aplikacích včetně skladování tepelné energie, katalytické redukce, biomedicínského inženýrství, čištění odpadních vod a adsorpce CO₂ [54].

3.5.3 Využití a výskyt vermikulitů

Vermikulit lze použít například jako výchozí materiál pro výrobu lehkého porézního plniva pro tepelně izolační tenké anorganické filmy, pěny nebo povlaky, nebo jako anorganické plnivo pro různé jílové polymerní kompozity [53].

Vermikulity se dále využívají jako absorbenty, zejména pro sorpci těžkých kovů, jako katalyzátory a nosiče materiálů s fotodegradačními vlastnostmi. Snížením velikosti a tloušťky částic vermikulitu se rozšiřuje jejich použití i do oblasti nanokompozitních materiálů, kde bývají vermikulity běžně užívány jako nanoplňiva do polymerních matic nebo naopak slouží jako matrice, pro ukotvení částic [55].

Jedná se o hojnou přírodní surovinu s výskytem po celém světě, naleziště jsou zejména v Jižní Africe, Brazílii, Americe, Bulharsku, Indii a Číně [53]. Nejznámější a nejběžnější je však vermikulit z oblasti Palabory v severní provincii Jihoafrické republiky [52].

Ložiska vermikulitu se ojediněle nacházejí také na území České republiky (například Chlumeček u Křemže a Dubina u Zruče nad Sázavou) a na Slovensku [49].

3.6 Plynová chromatografie (GC) – Analýza fotokatalytické generace vodíku

Základním principem a společným znakem všech chromatografických metod je separace směsi látek mezi dvě nebo více fází a následné určení jednotlivých složek. Principem separace je mnohonásobné vytváření rovnovážných stavů, při kterých se analyt rozděluje mezi pohyblivou (mobilní) a nepohyblivou (stacionární) fází. Mobilní fází může být plyn nebo kapalina a podle toho se hovoří o plynové nebo kapalinové chromatografii. Stacionární fází bývá sorbent, který je uložený ve sloupci kolony nebo speciálně upravený v tenké vrstvě. Stacionární fází může být také tenký kapalný film uchycený na nosiči anebo na vnitřní stěně kapiláry, která má průměr několik desetin milimetru [56].

3.6.1 Princip plynové chromatografie

Separací proces probíhá v koloně naplněné stacionární fází (sorbentem), přes kterou protéká mobilní fáze. Vzorek směsi látek je vnesen na začátek kolony. Během prostupování mobilní fází kolony přecházejí molekuly jednotlivých složek vzorku z mobilní do stacionární fáze, se kterou interagují, a poté zpět. Jelikož jsou interakce se stacionární fází pro některé látky silnější než pro jiné, je jejich zdržení (retence) ve stacionární fází delší a důsledkem je jejich postupné opožďování za ostatními složkami v mobilní fází. Výsledkem je vznik samostatných zón obsahujících oddělené složky, které jsou eluovány z kolony a následně detekovány příslušným detekčním zařízením [56]. Signál zachycený detektorem se poté vyhodnocuje a z časového průběhu intenzity signálu jsou určeny druhy složek a jejich kvantitativní zastoupení [57].

Chromatografických metod je velké množství, a proto je účelné jejich rozdělení do skupin. Často se při separaci látek uplatňuje více fyzikálně-chemických dějů současně, ale jeden z nich bývá převládající. Proto můžeme zvolit dělení do skupin podle povahy děje, jež je během separace převládající [57]:

- **Rozdělovací chromatografie**

Rozdělovací mechanismus se v chromatografii velmi často využívá. Do kontaktu se dostávají dvě nemísitelné fáze, z nichž fáze stacionární je kapalná a mobilní fáze je plynná, přičemž se separovaná látka rovnovážně rozděluje mezi tyto fáze. Hnací silou tohoto rozdělovacího procesu je rozdíl koncentrací složky v obou fázích [56].

- **Adsorpční chromatografie**

Stacionární fázi je tuhá látka (adsorbent) a o průběhu separace rozhodují různé schopnosti stanovovaných složek poutat se (adsorbovat se) na povrch daného adsorbentu. Adsorbentem může být například aktivní uhlí, silikagel, molekulová síta nebo zeolity [57].

- **Iontově-výměnná chromatografie**

Při tomto způsobu chromatografie o separaci látek rozhodují různě velké elektrostatické přitažlivé síly mezi funkčními skupinami stacionární fáze, kterou je iontoměnič, a mezi ionty vzorku. Dochází tedy k zachycování separovaných iontů vzorku na iontoměnič za současného uvolnění jiného dříve zachyceného iontu, přičemž během této výměny musí být zároveň zachována podmínka elektroneutality [56,57].

- **Chromatografie s mechanismem síťového efektu**

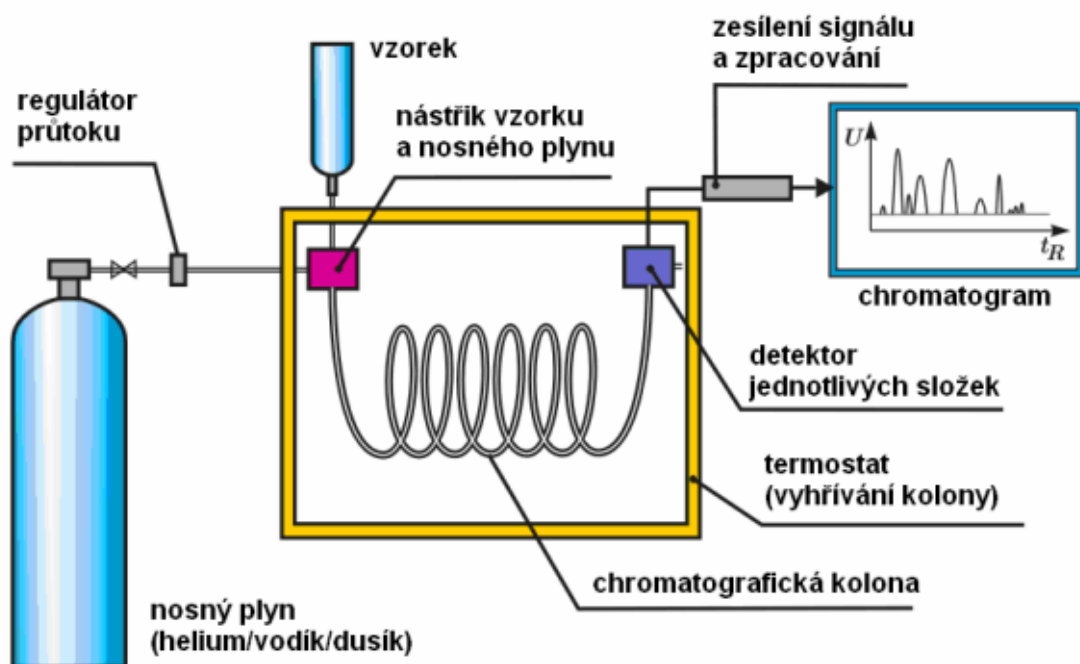
Principem separace je průnik molekul do rozdílných hloubek textury pórovité stacionární fáze. Menší molekuly vzorku pronikají hlouběji, čímž se při průchodu kolonou opožďují za molekulami rozměrnějšími. Pokud mají molekuly efektivní průměr větší, než je průměr pórů sorbentu, vůbec do sorbentu nepronikají a jsou eluovány z kolony jako první, hovoříme o totální exkluzi. V plynové chromatografii, kde je mobilní fází plyn, se používají sorbenty s přesně definovanou velikostí pórů (tzv. molekulová síta), které slouží k separaci molekul či atomů podle jejich velikosti. Tato metoda se používá převážně pro dělení vzácných a permanentních plynů [56].

- **Afinitní chromatografie**

O separačním procesu rozhoduje stacionární fáze, která je schopna vázat ze vzorku právě určité složky, ke kterým má selektivní vztah neboli afinitu. Afinitní chromatografie je převážně určena k separaci a izolaci biologických molekul, které z důvodů malých rozdílů ve fyzikálně-chemických vlastnostech lze jen obtížně separovat [56,57].

3.6.2 Instrumentální uspořádání plynové chromatografie

Aparatura plynového chromatografu, zobrazena na Obrázku 10, se skládá ze zdroje nosného plynu, dávkovacího zařízení, termostatované separační kolony, detektoru a vyhodnocovacího zařízení.



Obrázek 10: Schéma aparatury pro plynovou chromatografii [58].

Zdroj nosného plynu

Zdrojem plyné mobilní fáze a ostatních pracovních plynů jsou tlakové láhve obsahující vodík, dusík, helium nebo argon. Druh nosného plynu je určen podle potřeby inertního chování vůči stanovovaným složkám, při výběru plynu je také důležitá bezpečnost práce, druh kolony a detektoru. Aby nosný plyn neobsahoval nežádoucí nečistoty a vlhkost, může být za tlakovou lahvi zařazeno čistící zařízení, které zbavuje nosný plyn nežádoucích stop ostatních plynů. Stálý nebo programově se měnící průtok nosného plynu je zajištěn pomocí regulačního systému (regulátoru průtoku) [57].

Dávkovací zařízení

Pomocí dávkovače se vzorek vpravuje do chromatografické kolony. Dávkován je přímo plyný vzorek pomocí plynotěsné stříkačky. Nástrík vzorku je proveden propíchnutím jehly stříkačky pryžovým těsněním – septem a vstříknutím vzorku do předem vyhřátého prostoru dávkovacího zařízení. Teplota dávkovacího zařízení musí být o několik stupňů vyšší,

než je bod varu nejvýše vroucí složky vzorku, aby nedocházelo k její kondenzaci. Poté je vzorek unášen nosným plynem do chromatografické kolony [56].

Chromatografické kolony

Chromatografická kolona je základní částí plynového chromatografu. Rozlišujeme kolony náplňové a kapilární. Náplňové kolony se dnes používají především pro separaci směsí plynů. Kapilární kolony se používají pro separaci vysokomolekulárních a těkavých látek a všude tam, kde je potřeba dosáhnout vyšší separační účinnosti. Vlastní kolona musí být dobře termostatována, kvůli dobré reprodukovatelnosti separačních teplot. Často se pracuje v režimu teplotního gradientu [57].

Náplňová kolona je tvořena trubicemi zhotovenými z nerezové oceli nebo skla o vnitřním průměru 2 až 5 mm a délky 1 až 5 m. Je plněna sorbentem nebo inertním nosičem, který je pokryt stacionární fází. Jako sorbenty jsou v náplňových kolonách používány nejčastěji aktivní uhlí, silikagel, molekulová síta, grafitizované saze a organické polymery. Tyto kolony se využívají pro dělení různých směsí plynů (vzácných plynů, uhlovodíků) [56,57].

Kapilární kolonu tvoří tenké kapiláry z nerezové oceli, skla nebo křemene. Délka kapiláry se pohybuje mezi 30 až 70 m, vnitřní průměr bývá 0,20 až 0,35 mm, při tloušťce filmu 0,1 až 5 μm . Účinnost kapilárních kolon je mnohonásobně vyšší než účinnost kolon náplňových. Díky této vysoké účinnosti lze velmi úspěšně separovat složité směsi, a také doba analýzy je efektivně zkrácena [56].

Detektory

Po průchodu kolonou, protéká nosný plyn detektorem, jenž následně reaguje na přítomnost analytu a vysílá signál, který je zaznamenán v závislosti na čase. Detektor musí mít nízký detekční limit neboli dostatečnou citlivost, přičemž by jeho odezva měla být lineární funkcí obsahu stanovovaného analytu. Při výběru detektoru je důležitá vysoká selektivita pro stanovované analyty. Nejpoužívanějšími jsou tepelně-vodivostní detektor, plamen ionizační detektor a detektor elektronového záchytu [57].

➤ Tepelně-vodivostní detektor

Tepelně-vodivostní detektor je univerzálním typem detektoru se středně velkou citlivostí. Nosný plyn proudí přes vlákno, které je žhaveno stálým elektrickým proudem,

přičemž ho ochlazuje na určitou teplotu. V přítomnosti analyzované složky se změní tepelná vodivost kolem žhaveného vlákna a tím dojde ke změně jeho teploty i elektrického odporu. Při použití tohoto typu detektoru je důležitá volba nosného plynu, jehož tepelná vodivost se musí co nejvíce odlišovat od tepelné vodivosti analyzovaných složek. Z toho důvodu se dává přednost vodíku a heliu před dusíkem. Nejčastěji se používá při analyzování anorganických plynů a nízkomolekulárních organických molekul [57].

➤ **Plamen-ionizační detektor**

Nosný plyn je ionizován v kyslíkovém plameni a jeho molekuly vedou ionizační proud mezi dvěma elektrodami. Před vstupem do hořáku je nosný plyn smíšen s vodíkem a je přiváděn také vzduch z vnějšku. V přítomnosti analyzované složky se zvýší ionizace a elektrický proud se zvětší. Tento typ detektoru je velmi citlivý, jeho detekční limity jsou v pikogramech analytu. Je schopen detekovat téměř vše, s výjimkou anorganických par a plynů. Vhodným nosným plynem je dusík, ale používají se i jiné nosné plyny [57]. V současnosti se jedná o nejpoužívanější detektor v plynové chromatografii [56].

➤ **Detektor elektronového záchytu**

Jedná se také o typ ionizačního detektoru, který však využívá radioaktivní zářič ^{63}Ni , jehož záření β (proud rychlých elektronů) ionizuje molekuly dusíku jako nosného plynu a vytváří tak ionizační proud. Vznikají kationty plynu a pomalé elektrony, podle rovnice 8:



Analyty vycházející z kolony, které mají vysokou elektronovou afinitu (např. látky obsahující halogeny, aromatické uhlovodíky), zachycují tyto pomalé elektrony a záporně se nabíjejí. Pohyblivost těchto iontů je mnohem menší než volných elektronů, což se projeví zbrzděním přenosu náboje a dojde k poklesu elektrického proudu, jehož velikost se zaznamenává v čase. Tento typ detektoru je velmi citlivý na halogenované sloučeniny, dále je také citlivý na sloučeniny obsahující fosfor, kyslík, síru, olovo, nitrosloučeniny, areny a pesticidní látky [56,57].

➤ **Hmotnostní detektor**

V poslední době má nezastupitelný význam také spojení plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem. Toto spojení je nepostradatelné například při identifikaci

neznámých složek směsi, neboť pro každou složku směsi lze získat její hmotnostní spektrum a následně ho porovnat s knihovnou spekter sloučenin, která bývá uložena v počítači [57].

Analyzovaná látka se v prostoru iontového zdroje ionizuje energií vzniklou nárazem elektronů, chemickou reakcí s předem ionizovaným plynem, elektrickou jiskrou nebo jiným způsobem. V průběhu ionizace nebo po ní dochází k postupnému rozpadu ionizovaných molekul na fragmenty, které jsou buď nabitě, nebo bez náboje. Takto vzniklé molekulové i fragmentové ionty získávají v elektrickém poli energii, jsou urychlovány a převedeny do separačního prostoru. V něm jsou vystaveny vlivu magnetického pole, které způsobí změnu směru jejich pohybu a zakřivení dráhy, jež je závislé na hmotnosti a náboji iontu. Ionty poté dopadají na detektor, kde vytvářejí hmotnostní spektrum čárového charakteru, které vyjadřuje poměrné zastoupení jednotlivých iontů, o hmotnosti m/z , kde m je hmotnost iontu a z je náboj iontu [56].

3.6.3 Aplikace plynové chromatografie

Plynová chromatografie díky svým kvalitám a dostupnosti dnes patří mezi nejrozšířenější separační metody. Využití GC metody je omezeno těkavostí a termickou stabilitou stanovovaných látek. Mezi aplikace plynově chromatografických metod lze uvést stanovení plynů (včetně inertních), alifatických i aromatických uhlovodíků, halogenovaných uhlovodíků, polárních i nepolárních rozpouštědel jako jsou aceton, benzen, vinylchlorid, tetrachlormetan apod., dále polychlorovaných bifenyly (PCB), polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů, polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), pesticidních látek, některých léčiv a celé řady dalších sloučenin [56].

Kvantitativní využití chromatografie je založeno na faktu, že plocha pod píkem je přímo úměrná hmotnosti separované složky a nepřímo úměrná průtoku mobilní fáze, přičemž během kvantitativní analýze musí být průtok mobilní fáze konstantní [56].

3.7 Metody charakterizace fotokatalyzátorů

Nejpoužívanějšími heterogenními katalyzátory jsou porézní pevné látky. Aktivita těchto katalyzátorů je dána počtem jejich aktivních center a u fotokatalyzátorů se odvíjí od množství párů elektron-díra. Tyto vlastnosti závisí na velikosti povrchu katalyzátoru, který je tvořen póry zvyšujícími celkový povrch katalyzátoru, přičemž úroveň porozity katalyzátoru silně závisí na jeho přípravě. Mezi charakteristiky morfologie katalyzátoru tedy patří specifický povrch, specifický objem pórů a distribuce velikosti pórů. Nejčastější metodou stanovení velikosti specifického povrchu je adsorpce z plynné fáze. Dalšími způsoby jsou: adsorpce z kapalné fáze, kalorimetrické měření smáčecích tepel úměrných velikosti povrchu a elektrolytické metody měření povrchu kovů [20,59].

Pro zlepšení fotokatalytických vlastností pevných fotokatalyzátorů je důležité identifikovat jejich klíčové vlastnosti, které vedou k vysoké aktivitě, selektivitě a stabilitě. Není vždy nutné použít fotokatalyzátor analyzovat všemi dostupnými charakterizačními technikami, důležitý je vhodný výběr techniky vedoucí ke zjištění požadovaných informací [60].

Pro popis struktury katalyzátorů, potažmo povrchů obecně, je vhodné použít spektroskopické metody. Tyto metody využívají během charakterizace povrchu jevů, ke kterým dochází při interakci atomů, molekul a molekulových orbitalů s elektromagnetickým zářením [20].

Mezi dnes běžně používané techniky k charakterizaci katalyzátorů patří například:

- rentgenová difrakční analýza,
- rentgenová fluorescenční spektroskopie,
- fyzikální adsorpce dusíku,
- ultrafialová a viditelná spektroskopie,
- rentgenová fotoelektronová spektroskopie,
- infračervená spektroskopie.

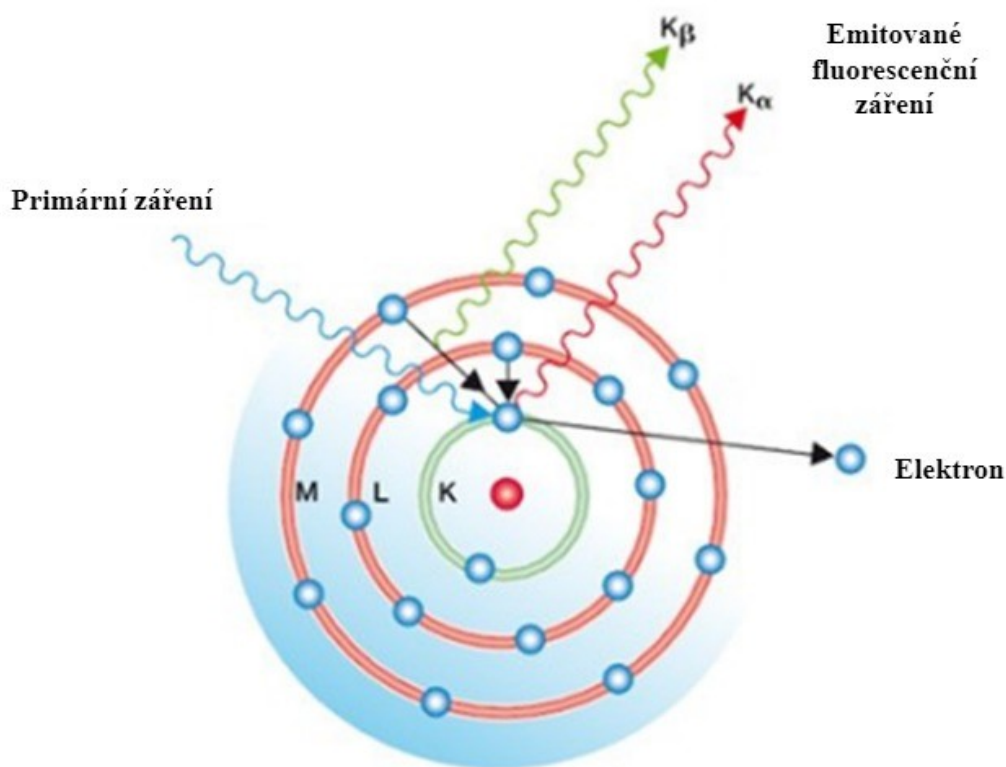
3.7.1 Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF)

Rentgenová spektroskopie je založena na interakci rentgenového (RTG) záření s atomy vzorku, přičemž atom může záření pohltit, pak se jedná o rentgenovou absorpční

spektroskopii, nebo při dostatečné excitaci může atom záření sám vysílat, a pak se jedná o rentgenovou fluorescenční spektroskopii, což je metoda podstatně rozšířenější [56].

Rentgenová fluorescenční spektroskopie je metodou kvantitativní a kvalitativní, jež je určena ke stanovování elementárního složení analyzovaného materiálu. Principem metody je ozáření vzorku primárním RTG zářením, díky němuž dochází k vyražení elektronů a k přeskokům elektronů z vyšších hladin na nižší. Současně dochází k vyzáření sekundárního fluorescenčního rentgenového záření, které je následně detekováno [61].

Na Obrázku 11 je zobrazen princip XRF metody, kdy vysokoenergetické primární záření po dopadu na vzorek vybudí elektron z vnitřní slupky atomů jednotlivých prvků, nejčastěji ze slupky K, případně L, M. Uvolněné místo je obsazeno elektronem z vyšších energetických hladin v podobě vyplnění vakancí ve slupce K (L, M) přeskokem elektronu z vyšší slupky ($L \rightarrow K$, $M \rightarrow L$). Přičemž je při přechodu elektronu z vyšší energetické hladiny na nižší energetickou hladinu emitováno fluorescenční záření, resp. energetický rozdíl je vyzářen jako fluorescenční tok fotonů sekundárního rentgenového záření [62].



Obrázek 11: Schéma vzniku rentgenové fluorescence – upraveno podle [62].

K buzení fluorescenčního spektra se vedle zdrojů radioaktivního záření používají Rentgenovy trubice vyrobené ze žhaveného wolframového vlákna, z kterého vyletují elektrony pohybující se směrem k anodě, která je tvořena kovovým terčíkem z chromu nebo wolframu. Při dopadu vzniká v důsledku prudkého zabrzdění elektronu na anodě spojitě RTG spektrum [56].

Sekundární fluorescenční záření je charakteristické pro daný prvek a jeho intenzita je úměrná množství prvku přítomného ve vzorku. Výhodami této metody jsou analýza širokého spektra prvků a detekce na úrovni ppm [61].

Při RTG fluorescenční analýze jsou proměřovány nejen roztoky, ale velmi často také tuhé vzorky. Používají se různé kovové výbrusy, lisované prášky, tavená boritá skla či tenké práškové vrstvy. Je to postup nedestruktivní a poměrně rychlý, což z XRF činí velmi atraktivní analytickou metodu [56].

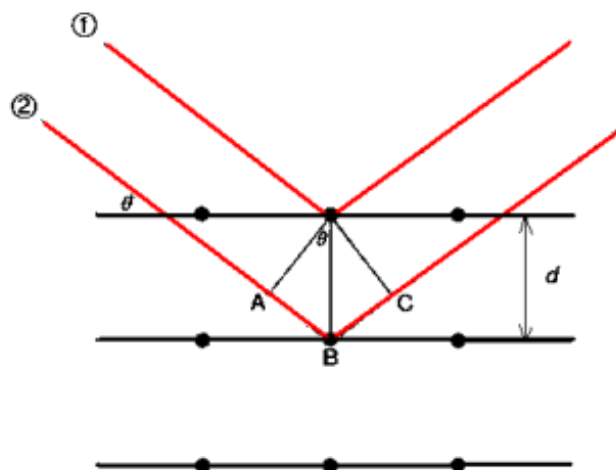
3.7.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenové práškové difrakční techniky jsou využívány jako nedestruktivní metody pro charakterizování látek v krystalických fázích. Velmi se odlišují od jiných spektroskopických metod. U absorpčních spektrálních metod dochází k absorpci záření o určité vlnové délce, zatímco k rentgenové difrakci dochází, když monochromatický paprsek rentgenového záření interaguje s hmotou za vzniku rozptýleného koherentního záření, přičemž nedochází k absorpci energie [63].

Principem XRD metody je tedy interakce rentgenového záření s elektrony atomů, při níž dochází k pružnému rozptylu (ohybu a interferenci) paprsků rentgenového záření, přičemž vlnová délka primárního a rozptýleného záření je stejná. Pro interferenci dvou paprsků platí Braggova rovnice [63]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (9)$$

kde n je celé číslo (tzv. řád difrakce), λ je vlnová délka záření, d je mezivzdáleností atomových rovin a θ je difrakční úhel. Na Obrázku 12 je zobrazena podmínka Braggovy rovnice, kde dráhový rozdíl mezi paprsky 1 a 2 vyjadřuje součet úseček AB a AC.



Obrázek 12: Difrakce RTG paprsků na první a druhé řadě atomů pevné mřížky [63].

Vzdálenost AB lze při použití úhlu θ a mezivzrostu d vyjádřit vztahem:

$$\frac{AB}{d} = \sin \theta \quad (10)$$

Výsledkem XRD analýzy je difrakční záznam, který představuje závislost intenzity rozptýleného záření na hodnotě úhlu detektoru (2θ), přičemž identifikace krystalických fází vychází z poznatku, že jednotlivé difrakční záznamy jednoduchých krystalických fází jsou pro danou látku charakteristické. XRD analýza tedy umožňuje identifikaci látek, jako jsou krystaly, kovy, minerály, polymery, katalyzátory a polovodiče, na základě jejich porovnání s databází vzorků [63].

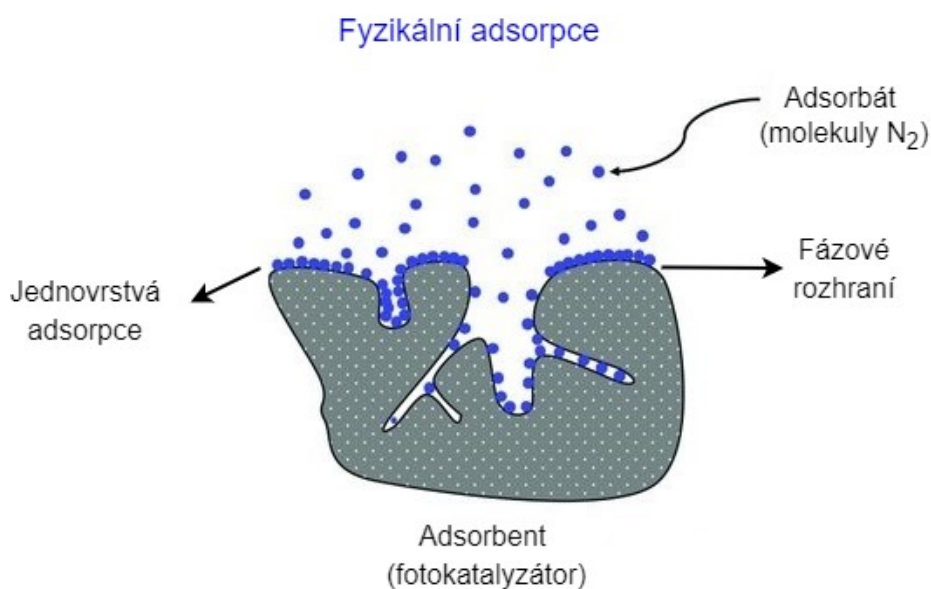
3.7.3 Fyzisorpce dusíkem

Fyzikální adsorpce – desorpce dusíku představuje jednu z nejpoužívanějších metod charakterizace fotokatalyzátorů. Principem této metody je vystavení porézní látky (fotokatalyzátoru) určitému tlaku plynu, kterým je dusík, přičemž celý proces probíhá v uzavřeném prostoru. Při měření je používán dusík při teplotě varu 77 K, tedy $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Výsledky měření poté poskytují důležité informace, jako jsou specifický povrch, porozita, distribuce pórů a jejich objem, přičemž potřeba znalostí porézní struktury vyvstává nejvíce u látek, které jsou hodnoceny podle specifického povrchu, tedy u katalyzátorů, fotokatalyzátorů, adsorbentů a porézních membrán. Výchozím bodem fyzisorpce je stanovení adsorpční izotermy, tj. závislosti objemu adsorbovaného dusíku k jeho relativnímu tlaku [59].

Analýza dat ze získaných adsorpčních izoterem následně umožňuje stanovit [59]:

- celkový povrch katalyzátoru,
- celkový povrch bez mikropórů,
- distribuci povrchu mezopórů v závislosti na jejich velikosti,
- objem mezopórů a distribuci jejich objemu v závislosti na jejich velikosti.

Na Obrázku 13 je zobrazeno schéma fyzikální adsorpce. Za fyzikální adsorpci lze považovat takovou adsorpci, při níž mezi tuhým adsorbentem (fotokatalyzátorem) a molekulami adsorbátu (dusíku) působí síly stejného druhu – van der Waalsovy síly. Tyto síly působí mezi všemi druhy částic a fyzikální adsorpce proto není specifická a probíhá na celém povrchu adsorbentu [65].



Obrázek 13: Schéma fyzikální adsorpce – upraveno podle [64].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Příprava použitého fotokatalyzátoru

Vermikulitové vločky označené jako Ver byly připraveny rozemletím výchozího materiálu na frakci menší než 0,04 μm . Tepelně upravené vzorky označené jako V-500 a V-700 byly připraveny zahříváním Ver v muflové peci při teplotním nárůstu 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, po dobu jedné hodiny při teplotě 500 a 700 $^{\circ}\text{C}$. Vzorky byly připraveny k analýze rozmělněním v hmoždíři s tloučkem. Krystalické nanočástice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byly připraveny metodou chemického srážení. Výchozí látkou byla sůl hexahydrátu chloridu železitého a roztok hydroxidu sodného byl použit jako srážedlo. Vzniklá sraženina $\text{Fe}(\text{OH})_3$ byla míchána po dobu 3 hodin a poté byla přefiltrována a rozptýlena v deionizované vodě, přefiltrována a následně promyta, aby byla zbavena chloridových iontů. Sraženina byla sušena při 70 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 3 h a poté kalcinována při 500 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 4 h na vzorek označený jako Fe-500. Tři vodné disperze obsahující po 4 g Ver, V-500 a V-700 ve 100 ml destilované vody byly míchány v lahvích při 450 otáčkách za minutu po dobu 30 min při 70 $^{\circ}\text{C}$ v třepačce. Poté bylo přidáno 100 ml roztoku prekursoru nanočástic připraveného dříve a vše se společně míchalo 30 min. Vzorky promyté, vysušené a kalcinované při 500 $^{\circ}\text{C}$ byly označeny jako Fe/Ver, Fe/V-500 a Fe/V-700. Všechny vzorky byly připraveny na IET pod vedením RNDr. Valáškové, DSc.

4.2 Charakterizace použitého fotokatalyzátoru

Použité fotokatalyzátory byly charakterizovány na IET pomocí rentgenové flourescenční spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy a pomocí fyzisorpce dusíkem.

Rentgenová flourescenční spektroskopie

Pro stanovení koncentrace oxidů kovů byla použita prvková analýza vzorků získaná pomocí energeticky disperzního rentgenového flourescenčního spektrometru SPECTRO XEPOS (ED-XRF) (Spectro Analytical Instruments, Kleve, Německo). Obsah železa ve vzorcích Ver, V-500 a V-700 byl stanoven redoxní titrací 0,1 M roztokem dichromanu draselného.

Rentgenová difrakční analýza

Fázová analýza byla provedena rentgenovou práškovou difrakcí (XRD) na difraktometru Rigaku SmartLab (Rigaku Corporation, Tokio, Japonsko) při záření $\text{CoK}\alpha$, 40 kV a 40 mA, při 15 otáčkách za minutu a velikosti kroku $0,01^\circ$.

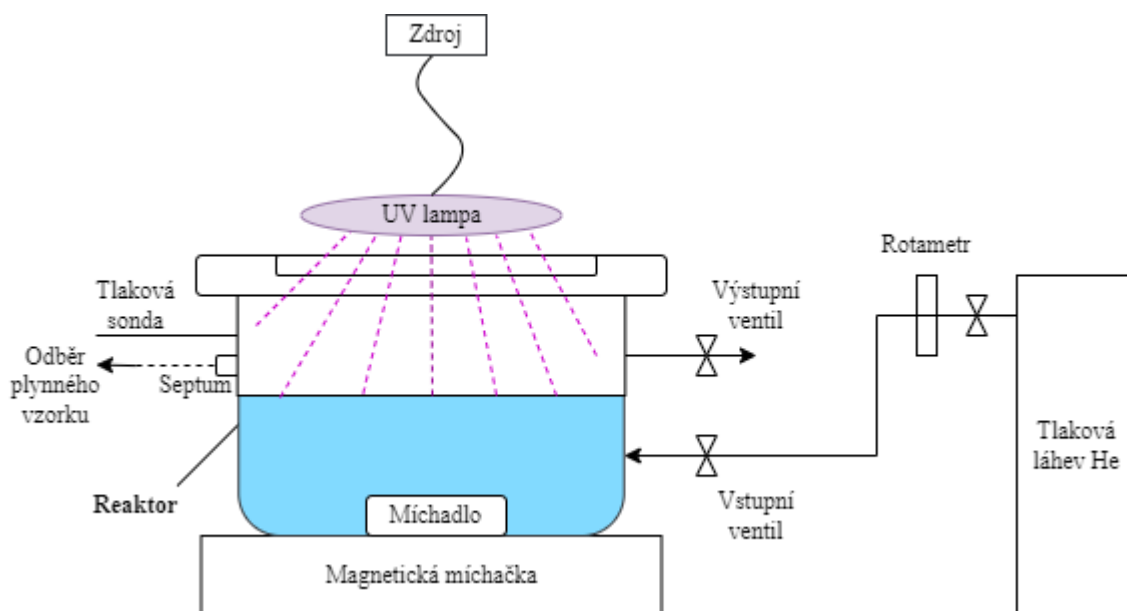
Fyzisorpce dusíkem

Fyzisorpce dusíkem byla provedena na fyzisorpčním zařízení 3Flex (Micromeritics, USA) za účelem stanovení texturních vlastností materiálů. Specifický povrch, S_{BET} , byl vyhodnocen podle Brunauer-Emmett-Tellerovy teorie (BET) při 77 K pro $p/p^0 = 0,05 - 0,25$ měření celkem 11 bodů v tomto rozsahu relativních tlaků [66].

Čistý objem pórů, V_{tot} , byl vyhodnocen jako objem adsorbovaného dusíku při maximálním $p/p^0 \sim 0,99$ z adsorpční větve izotermie adsorpce-desorpce dusíku. Objem mikropórů, V_{micro} , a plocha mezopórů, S_{meso} , byly ověřeny metodou t-plot s použitím Broekhoffovy-de Boerovy standardní izotermie.

4.3 Popis experimentálního zařízení pro fotokatalytickou generaci vodíku

Fotokatalytická generace vodíku probíhala v přítomnosti vermikulitů na experimentální aparatuře znázorněné na Obrázku 14.



Obrázek 14: Schéma experimentálního zařízení použitého k fotokatalytické generaci vodíku.

Experimentální zařízení pro fotokatalytickou generaci vodíku bylo sestaveno ze tří dílčích částí: dávkování plynu, reakční zóny a analytické jednotky.

Před zahájením fotokatalytické reakce byla směs voda-metanol probublána inertním plynem (helium) kvůli odstranění kyslíku. Helium bylo do fotoreaktoru přiváděno přes uzavírací ventil z tlakové láhve s redukčním ventilem. Konstantní průtok helia byl uskutečňován jehlovým ventilem a kontrolován pomocí rotametru.

Fotokatalytická generace vodíku probíhala ve vsádkovém fotoreaktoru o objemu 348 cm³, který byl vyroben z nerezové oceli a umístěn na magnetickém míchadle. V horní části fotoreaktoru se nacházel průzor z křemenného skla, nad kterým byla horizontálně umístěna 8 W Hg lampa poskytující záření o vlnové délce 254 nm (Ultra-Violet Products Inc.), která byla zdrojem použitého UV záření při fotokatalytické reakci. Ke sledování tlaku ve fotoreaktoru byl použit digitální tlakoměr (Greisinger, GMH 3110), pro jehož měření sloužila tlaková sonda opatřená rychlospojkou k připojení k fotoreaktoru. K míchání směsi sloužilo magnetické míchadlo, které zabraňovalo nežádoucí sedimentaci fotokatalyzátoru. Reakční směs tvořilo 100 ml 50 % roztoku metanolu a 0,1 g fotokatalyzátoru. Skrze směs probublávalo helium, aby byla vytvořena inertní atmosféra nad roztokem a byl odstraněn rozpuštěný kyslík.

Analytickou jednotkou experimentální aparatury byl plynový chromatograf (Schimadzu Tracera 2010+), který byl vybaven bariérovým ionizačním detektorem (BID). Tento plynový chromatograf byl využit pro detekci plynných produktů fotokatalytické reakce. Odběr plynných vzorků probíhal každou hodinu pomocí plynotěsné stříkačky o objemu 10 cm³ přes pryžové septum v časovém rozmezí 0-4 hodin.

Před měřením fotokatalyzátoru byl proveden slepý pokus v čase 0 hodin pro ověření, že produkty vznikají pouze fotokatalytickou reakcí za přítomnosti fotokatalyzátoru a s použitím UV záření. Přesnost experimentu byla ověřena sérií opakovaných měření.

4.4 Pracovní postup při fotokatalytické generaci vodíku z roztoku voda-metanol

- Bylo připraveno 100 ml 50 % roztoku metanolu smícháním 50 ml destilované vody a 50 ml 100 % metanolu.
- Do čistého fotoreaktoru bylo umístěno magnetické míchadlo a poté byl do něj převeden připravený roztok metanolu.
- Fotoreaktor byl umístěn uprostřed magnetické míchačky a otáčky byly nastaveny na 350 otáček za minutu.
- Bylo naváženo 0,1 g testovaného fotokatalyzátoru a poté převedeno do fotoreaktoru.
- Fotoreaktor byl následně uzavřen přírubou, která měla ve svém středu průzor z křemenného skla, a dále byl utěsněn pomocí šroubů a matic.
- K fotoreaktoru byla připojena tlaková sonda pomocí rychlospojky.
- Nad křemenné sklo byla umístěna UV lampa, která byla zakryta hliníkovou fólií, aby nedošlo k poškození zraku vlivem záření.
- Byl otevřen a připojen přívod helia a roztok metanolu byl po dobu 30 minut sycen heliem, při tlaku 125 až 130 kPa.
- Po 30 minutách bylo sycení ukončeno, přívod helia byl zastaven a odpojen, reaktor byl poté uzavřen a natlakován na hodnotu přibližně 145 kPa.
- Byl odebrán první plynný vzorek před zahájení reakce v čase 0 hodin.
- Byla zapnuta UV lampa a tím začala fotokatalytická reakce.
- Plynné vzorky byly odebírány plynotěsnou stříkačkou každou hodinu v časovém intervalu 0–4 hodiny.
- Plynné vzorky byly ihned po odběru analyzovány pomocí plynového chromatografu.
- Po skončení fotokatalytické reakce byla vypnuta UV lampa a magnetické míchadlo.
- Fotoreaktor byl rozebrán, vyčištěn a připraven k dalšímu měření.
- V průběhu měření byly zapisovány hodnoty tlaku před a po odběru plynného vzorku do laboratorního deníku.

5 VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍCH MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE

5.1 Charakterizace použitých fotokatalyzátorů

Pro fotokatalytickou generaci vodíku byly v rámci této diplomové práce použity fotokatalyzátory na bázi vermikulitu tepelně zpracovaného při 500 a 700 °C. Tento materiál byl použit jako substrát pro vysrážení nanočástic hematitu (α -Fe₂O₃) v kompozitech α -Fe₂O₃/vermikulit. Takto připravené materiály byly použity pro produkci vodíku ze směsi voda-metanol. Kompozity α -Fe₂O₃/vermikulit byly charakterizovány pomocí rentgenové fluorescence spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy a pomocí fyzisorpce dusíkem.

5.1.1 XRF a XRD analýza

Rentgenová fluorescence spektroskopie (XRF) byla použita pro stanovení koncentrace prvků. Chemické složení prvků získaných z XRF analýzy bylo přepočítáno na stechiometrické koncentrace oxidů kovů (Tabulka 1). Největší obsah Fe₂O₃ měl vzorek Fe/V-700, naopak nejmenší obsah Fe₂O₃ měl vzorek Fe/V-500. Shodný poměr CaO/P₂O₅ 3,00±0,04 hm.% a 2,61±0,08 hm.% ve všech vzorcích Fe/vermikulitu odpovídá hydroxyapatitu, který byl identifikován v původním minerálu vermikulitu (Ver) jako minerální zbytek z mateřských hornin bohatých na flogopit a apatit.

Tabulka 1: Chemická XRF analýza (hm.%) nanočástic kompozitů α -Fe₂O₃/vermikulitu.

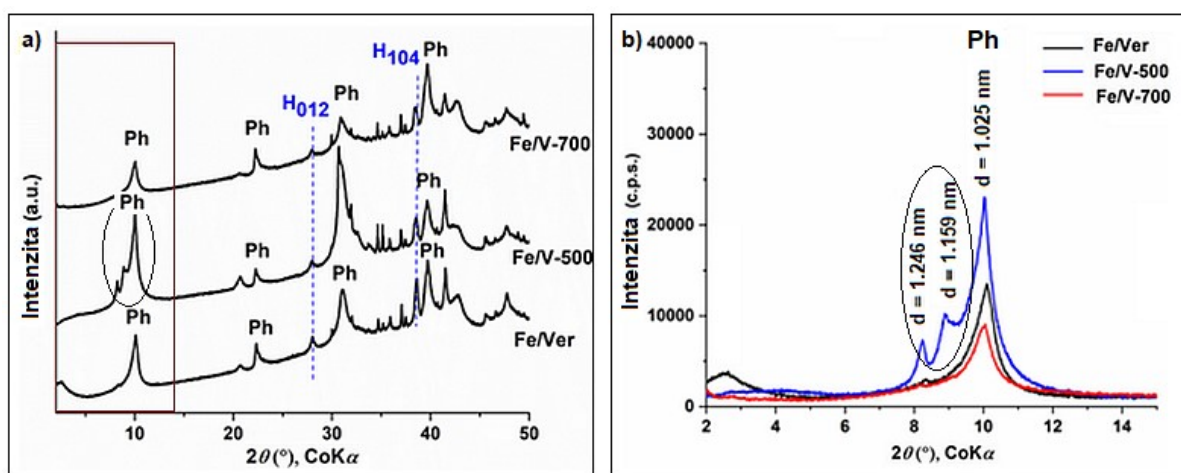
Vzorky	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	L.O.I. ¹	Sum
Fe/Ver	25,94	0,97	5,40	37,38	1,15	3,33	16,55	3,86	1,40	3,87	99,85
Fe/V-500	27,26	0,96	5,82	35,16	1,28	3,19	17,12	3,83	1,41	3,86	99,89
Fe/V-700	24,97	0,92	5,23	39,15	1,21	3,26	16,34	3,60	1,23	3,87	99,78

¹L.O.I. – Ztráta žiháním při 1000 °C (Loss on ignition).

Rentgenová difrakční analýza (XRD) byla využita pro stanovení fází v připravených vzorcích Fe/Ver, Fe/V-500 a Fe/V-700 kompozitů (Obrázek 15). Na rtg difrakčním záznamu znázorněném v rozsahu od 2 do 50 ° 2 θ (Obr. 15a) jsou vrcholy difrakcí ve vzorcích Fe/Ver přiřazeny flogopitu (jsou označeny jako Ph). U vzorku Fe/V-500 lze předpokládat kromě Ph také smíšené vrstvení vrstev podobných vermikulitu, které obsahují mezivrstevní kationty v hydratovaném stavu s různým množstvím vrstev molekul vody (WLHS = water layer hydration state). Smíšené vrstvy ve struktuře kompozitu Fe/V-500 jsou charakteristické mezivinnými vzdálenostmi, které jsou zaznamenány d-hodnotami na podrobnějším rozsahu

od 2 do 14° 2θ (Obr. 15b). Přítomnost hematitu (Fe₂O₃) se na XRD záznamech kompozitů projevila nejintenzivnějšími difrakcemi, označenými H₁₀₄ a H₀₁₂ (Obr. 15a).

Kompozitní vzorky Fe/Ver, Fe/V–500 a Fe/V–700 obsahovaly Ph jako hlavní fázi. Ve vzorku Fe/V–500 se kromě Ph 1/0-WLHS (d = 1,025 nm), vyskytovaly přechodné fáze s jednou vrstvou vody hydratující mezivrstevní kationty, 1-WLHS (d = 1,159 nm) a smíšené vrstvy s meziprodukty v prostoru (d = 1,246 nm) (Obrázek 15b). Tyto interstratifikace vrstev s různými vrstvami vody mezi těmito kontrahujícími a nestahujícími se formami byly pozorovány u mnoha vermikulitů [67].



Obrázek 15: XRD záznam obrazec α -Fe₂O₃/vermikulitových kompozitů (Fe/Ver, Fe/V–500 a Fe/V–700): a) od 2 do 50° 2θ a b) od 2 do 14° 2θ s hodnotami mezirovinné vzdálenosti.

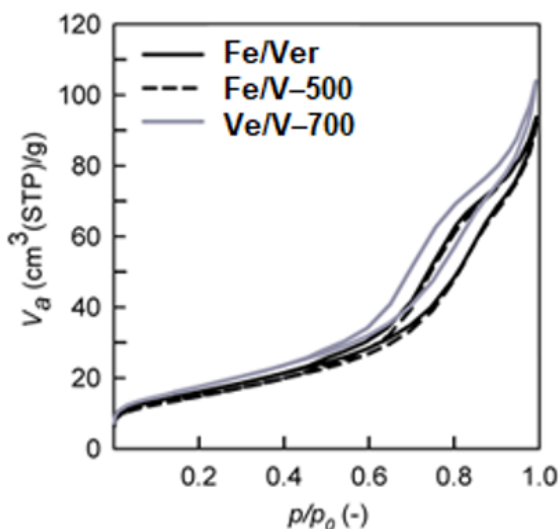
Velikost krystalitů Fe₂O₃, vytvořená jako výsledek depozice z prekursoru Fe(OH)₃ (Tabulka 2), ukazuje, že střední velikost krystalitů je asi 30 nm a odchylka od střední hodnoty je přibližně 3 nm. Velikost byla vypočítána na základě hodnot difrakce 012 podle Scherrerovy rovnice: $D_{(012)} = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$, kde parametry λ , β , and θ jsou dány vlnovou délkou rtg záření, pološířkou píku 012 v jeho polovině intenzity a pozici píku.

Tabulka 2: Velikost koherentního krystalitu D(012) kompozitů α -Fe₂O₃/vermikulitu.

Vzorky	Fe/Ver	Fe/V–500	Fe/V–700
D(012) (nm)	31	27	34

5.1.2 Fyzisorpce dusíkem

Pro zjištění texturních vlastností použitých fotokatalyzátorů byl pomocí metody fyzisorpce dusíkem stanoven specifický povrch jednotlivých fotokatalyzátorů. Naměřené izotermy adsorpce-desorpce dusíku (Obrázek 16) a vyhodnocené distribuce velikosti pórů vermikulitu a jeho zahřátých vzorků neukázaly významné změny v mezoporézní a makroporézní struktuře, vyplývající z interakce částic.



Obrázek 16: Naměřené izotermy adsorpce-desorpce dusíku pro kompozitní částice α -Fe₂O₃/vermikulit.

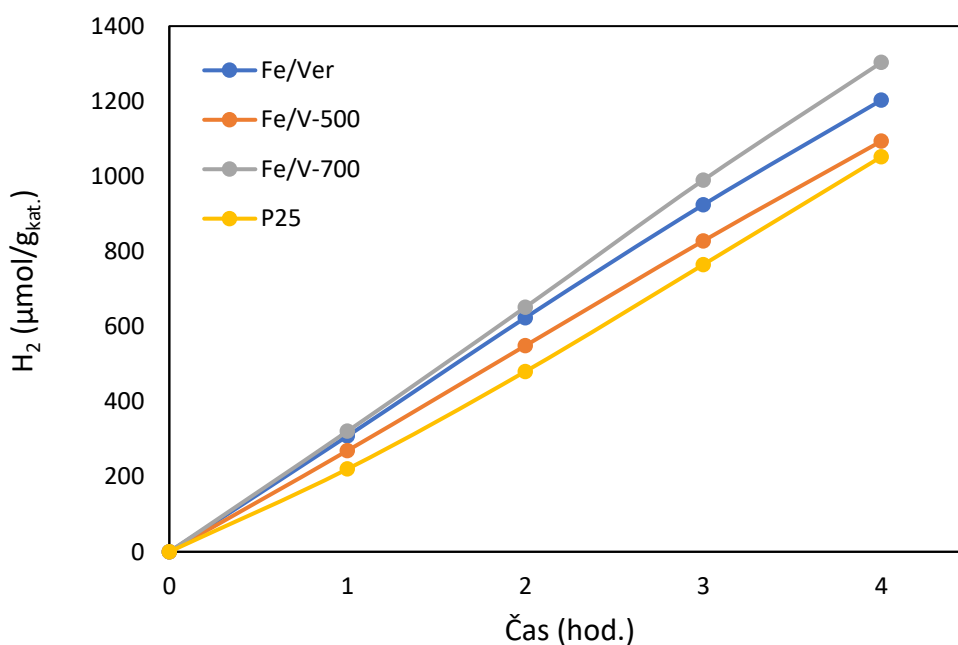
V Tabulce 3 jsou shrnuty hodnoty specifického povrchu pro všechny připravené fotokatalyzátory. Precipitace nanočástic na Ver, V-500 a V-700 a zahřívání na 500 °C na kompozity Fe/Ver, Fe/V-500 a Fe/V-700 způsobily nárůst měrného povrchu o 2,5, 2,2 a 2,6 m²/g krát a celkový objem pórů asi 1,7 mm³liq/g krát. Největší specifický povrch vykazoval (63 m²/g) vzorek Fe/V-700 a naopak nejmenší specifický povrch (53 m²/g) měl vzorek Fe/V-500.

Tabulka 3: Texturní vlastnosti S_{BET} a V_{tot} nanočástic α -Fe₂O₃/vermikulitových kompozitů.

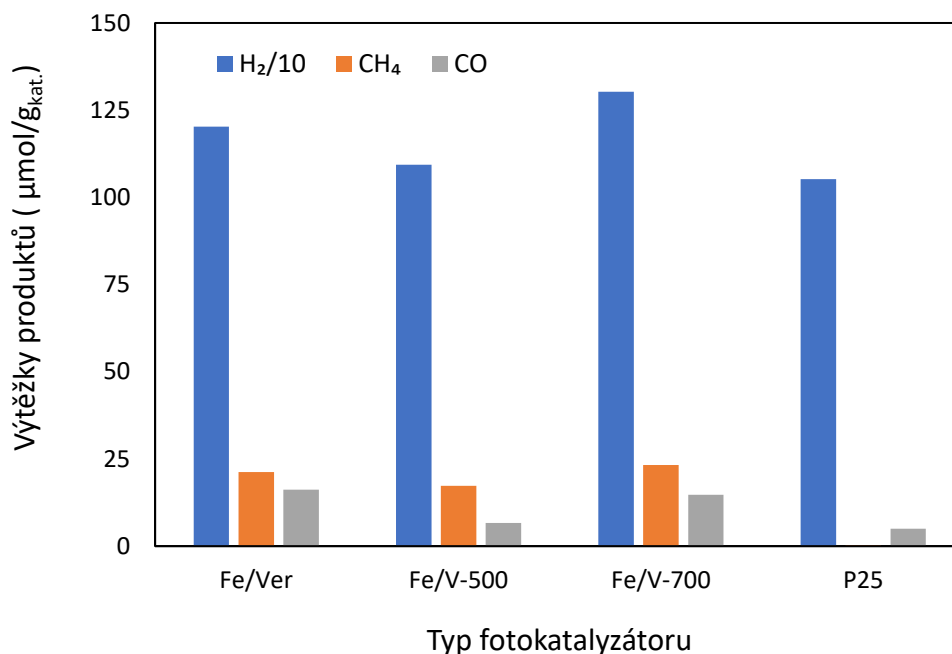
	Fe/Ver	Fe/V-500	Fe/V-700
S _{BET} (m ² /g)	58	53	63
V _{tot} (mm ³ liq/g)	145	143	161

5.2 Fotokatalytická generace vodíku z roztoku voda-metanol

Fotokatalytická generace vodíku ze směsi voda-metanol v přítomnosti kompozitních vzorků Fe/vermikulit při ozáření vlnovou délkou 254 nm byla prováděna po dobu 4 hodin. V časovém intervalu 0 až 4 hodiny byly každou hodinu zaznamenány výtěžky produktů vodíku, metanu a oxidu uhelnatého (Obrázek 17). Metan a CO₂ jsou typickými meziprodukty fotokatalytického rozkladu metanolu [68]. Generování výtěžků vodíku z fotokatalytického rozkladu směsi metanolu a vody za přítomnosti kompozitů α -Fe₂O₃/vermikulit a komerčního fotokatalyzátoru TiO₂-P25 vykazovalo závislost na době ozařování 0-4 hodiny (Obrázek 18). Největší výtěžky vodíku byly získány v přítomnosti kompozitu Fe/V-700 (1303 $\mu\text{mol/g}_{\text{kat.}}$). Všechny zkoumané fotokatalyzátory produkovaly vyšší výtěžky vodíku než komerční fotokatalyzátor TiO₂ Evonik P25 (1052 $\mu\text{mol/g}_{\text{kat.}}$) (Obrázek 16).



Obrázek 17: Graf závislosti výtěžků vodíku na čase působení UV záření v přítomnosti připravených fotokatalyzátorů.



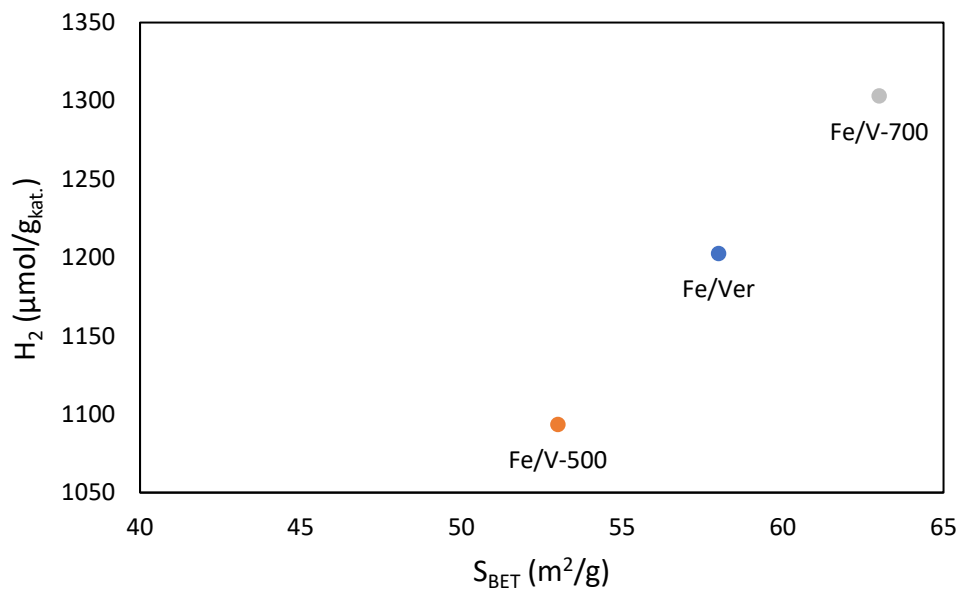
Obrázek 18: Závislost výtěžků produktů fotokatalytické reakce po 4 hodinách v přítomnosti jednotlivých fotokatalyzátorů (P25 = komerční fotokatalyzátor TiO₂ Evonik P25; H₂/10 = výtěžek dělený 10).

Fotokatalytická aktivita může být ovlivněna mnoha faktory jako například fázovým složením, specifickým povrchem, velikostí krystalitů, velikostí zakázaného pásma apod.

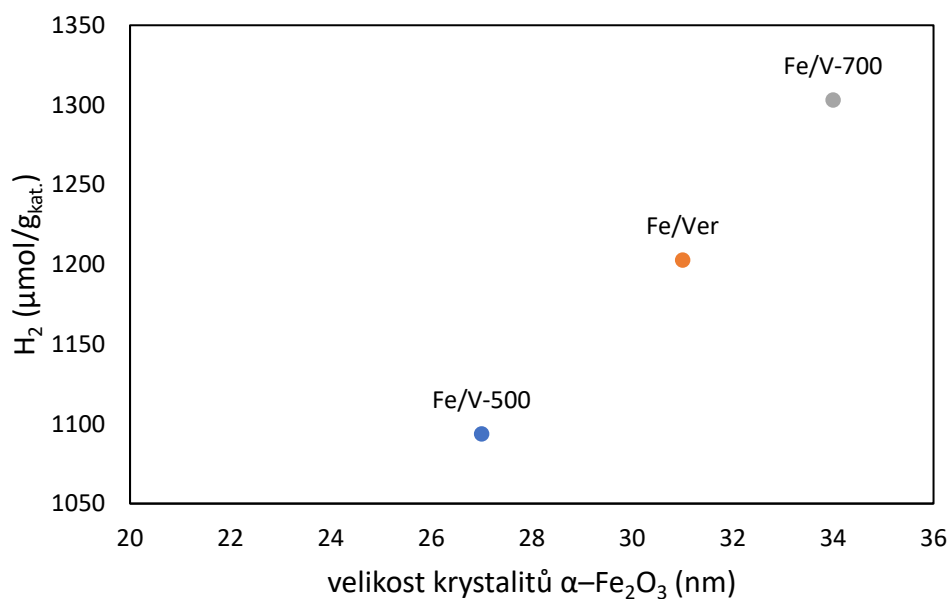
Nejaktivnějším vzorkem byl Fe/V-700 a nejméně aktivním Fe/V-500. U Fe/V-700 došlo k výrazně vyššímu nárůstu obsahu fotoaktivní složky Fe₂O₃ (39,15 hm.%) ve srovnání s Fe/V-500, u kterého byl obsah Fe₂O₃ pouze 35,16 hm. %. Vyšší obsah fotoaktivní složky se pozitivně promítá do fotokatalytické aktivity Fe/V-700.

Fe/V-700 měl také nejvyšší specifický povrch (63 m²/g), zatímco Fe/V-500 měl specifický povrch 53 m²/g (Obrázek 19). Větší specifický povrch poskytuje větší počet aktivních míst, a může tak zvýšit fotokatalytickou aktivitu.

Velikost krystalitů obecně souvisí s fotokatalytickou aktivitou materiálů [69,70]. Pozitivní fotokatalytický efekt nanočástic α-Fe₂O₃ obsahujících větší krystality byl pozorován na nejaktivnějším kompozitu fotokatalyzátoru Fe/V-700. Tento vzorek měl ze všech zkoumaných vzorků největší velikost krystalitů (34 nm) (Obrázek 20). Závěry Junga et al. [69,70] jsou ve shodě s našimi pozorováními. Naopak nejmenší fotokatalytickou aktivitu při produkci vodíku vykazoval vzorek Fe/V-500, který měl velikost krystalitů 27 nm.



Obrázek 19: Graf závislosti výtěžků vodíku v přítomnosti zkoumaných fotokatalyzátorů na ploše povrchu (S_{BET}) nanočástic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ukotvených v nanokompozitních vzorcích.



Obrázek 20: Graf závislosti výtěžků vodíku v přítomnosti zkoumaných fotokatalyzátorů na střední velikosti krystalitů D(012) nanočástic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ukotvených v nanokompozitních vzorcích.

6 ZÁVĚR

V posledních letech dochází ke změnám klimatu vlivem uvolňování velkého množství skleníkových plynů do atmosféry v důsledku mnoha lidských činností po celém světě. Neustále narůstající lidská populace a její ekonomická činnost vede k obrovské poptávce po energii. V poslední době je proto věnována stále větší pozornost rozvoji a využití čisté energie za účelem snížení uhlíkové stopy a naplnění cílů uhlíkové neutrality. V tomto ohledu byl široce studován právě vodík jako potenciální nosič energie. A právě generace vodíku fotokatalytickým procesem štěpení vody je hlavním předmětem této diplomové práce.

Fotokatalytická generace vodíku ze směsi voda-metanol probíhala v přítomnosti kompozitních vzorků Fe/vermikulit, které byly připraveny ukotvením krystalických nanočástic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na tepelně upraveném vermikulitu. Tyto materiály, použité jako fotokatalyzátory, byly charakterizovány pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy a fyzisorpce dusíkem. Fotokatalytické reakce probíhaly ve vsádkovém reaktoru po dobu 4 hodin při ozařování UV lampou o vlnové délce 254 nm.

Pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie byla stanovena koncentrace prvků, která byla přepočtena na stechiometrické koncentrace oxidů kovů. Největší obsah Fe_2O_3 měl vzorek Fe/V-700, a naopak nejmenší obsah Fe_2O_3 měl vzorek Fe/V-500. Rentgenovou difrakční analýzou byla získána spektra fází připravených vzorků. Hlavní fází ve všech vzorcích byl flogopit. Pomocí metody fyzisorpce dusíkem byl stanoven specifický povrch jednotlivých fotokatalyzátorů. Kompozitem s největším specifickým povrchem ($63 \text{ m}^2/\text{g}$) byl Fe/V-700 a nejmenší specifický povrch ($53 \text{ m}^2/\text{g}$) byl stanoven pro vzorek Fe/V-500.

Fotokatalytická generace vodíku v přítomnosti připravených kompozitů Fe/vermikulit byla porovnána s generací vodíku v přítomnosti komerčního fotokatalyzátoru TiO_2 Evonik P25. Všechny připravené kompozity Fe/vermikulit vykazovaly vyšší fotoaktivitu (vyšší výtěžky vodíku) než komerční fotokatalyzátor TiO_2 Evonik P25. Mezi další produkty fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu patřil také metan a oxid uhelnatý.

Jedním z cílů diplomové práce byla korelace fotokatalytické aktivity studovaných vermikulitů s jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi a nalezení optimálního fotokatalyzátoru na bázi vermikulitů vedoucího k nejvyšší fotokatalytické aktivitě.

Ze získaných dat vyplývá, že fotokatalytická aktivita kompozitů Fe/vermikulit je ovlivněna obsahem Fe_2O_3 , velikostí specifického povrchu a velikostí krystalitů. Nejvyšší fotokatalytické aktivity bylo dosaženo v přítomnosti fotokatalyzátoru Fe/V-700 s nejvyšším obsahem Fe_2O_3 , největším specifickým povrchem a největší velikostí krystalitů. Výtěžek vodíku v přítomnosti tohoto optimálního fotokatalyzátoru Fe/V-700 byl $1303 \mu\text{mol/g}_{\text{kat}}$.

Účinné a ekologické získávání vodíku z přírodních zdrojů je náročný proces a jeho technologický vývoj stále probíhá. Avšak fotokatalytické štěpení vody za přítomnosti světla a práškového fotokatalyzátoru je slibnou cestou, jak se přiblížit uhlíkové neutralitě.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LAKHERA, Sandeep K., A. RAJAN, Rugma T.P. a Neppolian BERNAURDSHAW, 2021. A review on particulate photocatalytic hydrogen production system: Progress made in achieving high energy conversion efficiency and key challenges ahead. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. (152) [cit. 2021-12-06]. ISSN 1364-0321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111694>.
- [2] Energie a změna klimatu. *Evropská agentura pro životní prostředí: Signály* [online]. 25.09.2017 [cit. 2021-12-06]. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/cs/signaly/signaly-2017/clanky/energie-a-zmena-klimatu>.
- [3] VERNE, Jules. *The mysterious island*. Penguin, 2004.
- [4] STRMISKA, Jan. *Existuje čistá energie? A čím se liší od zelené, obnovitelné nebo duhové? Aneb jak zmást eko-fanoušky* [online]. 2020 [cit. 2022-03-05]. Dostupné z: <https://www.kalkulator.cz/clanky/31/existuje-cista-energie-a-cim-se-lisi-od-zelene-obnovitelne-nebo-duhove-aneb-jak-zmast-eko-fanousky>.
- [5] CAI, F., Y. GUO, J.J. IBRAHIM, J. ZHANG a Y. SUN. A highly active and stable Pd/MoC catalyst for hydrogen production from methanol decomposition. *ScienceDirect* [online]. 2021 [cit. 2021-11-06]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337321007736>.
- [6] ŠVÁB, Michal. *Trendy ve vývoji vodíkového hospodářství*. Praha: ČEA, 2006.
- [7] KOVALČÍKOVÁ, Tatiana. *Obecná a anorganická chemie: studijní text pro SPŠCH. 2., upr. a dopl. vyd.* Ostrava: Pavel Klouda, 2001. ISBN 80-86369-03-x.
- [8] *Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies Course Manual* [online]. Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office, 2014 [cit. 2022-02-28]. Dostupné z: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/downloads/hydrogen-fuel-cell-engines-and-related-technologies-course-manual>.
- [9] LHOTKA, Miloslav. *Úvod do anorganické technologie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-841-2.
- [10] NAGANO, S., T. KITAJIMA, K. YOSHIDA, Y. KAZAO, Y. KABATA, D. MURATA a K. NAGAKURA. *Development of world's largest hydrogen-cooled turbine generator*. In:

IEEE Power Engineering Society Summer Meeting [online]. IEEE, 2002, s. 657-663 [cit. 2022-02-25]. DOI: 10.1109/PESS.2002.1043376. ISBN 0-7803-7518-1. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1043376/>.

[11] TŮMA, Jan. *Katastrofy techniky děsící 20. století*. Vyd. 1. Praha: Academia, 2000. ISBN 80-200-0387-8.

[12] DINCER, Ibrahim a Canan ACAR. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2015, 40(34), 11094-11111 [cit. 2022-02-19]. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.035. ISSN 03603199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319914034119>.

[13] BIROL, Fatih. The future of hydrogen: Seizing today's opportunities. *International Energy Agency Report prepared for the G* [online]. 2019, 20 [cit. 2022-03-22].

[14] HERMESMANN, M. a T.E. MÜLLER. Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2022 [cit. 2022-03-05]. ISSN 0360-1285. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128522000053>.

[15] JANÍK, Luděk; DOUCEK, Aleš; DLOUHÝ, Petr. Strategická výzkumná agenda rozvoje vodíkového hospodářství v ČR, *Česká vodíková technologická platforma (HYTEP – Hydrogen Technology Platform)* [online]. 2010 [cit. 2022-03-07]. Dostupné z: https://www.hytep.cz/images/dokumenty-ke-stazeni/SVA_HYTEP.pdf.

[16] STUDER, Sonja, Samuel STUCKI and John D. SPEIGHT, 2008. *Hydrogen as a Future Energy Carrier: Hydrogen as a Fuel* [online]. [cit. 2022-03-05]. ISBN 9783527622894. Dostupné z: [doi:10.1002/9783527622894](https://doi.org/10.1002/9783527622894).

[17] BARTOVSKÁ, L. *Chemická kinetika*. 1 st ed. Praha: VŠCHT Praha, 2008. ISBN 978-80-7080-670-8.

[18] ŠIHOR, Marcel, 2013. *Fotokatalytický rozklad oxidu dusného v přítomnosti nanočástic ZnS imobilizovaných na montmorillonitu*. Ostrava. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita. Vedoucí práce Doc. Ing. Kamila Kočí, Ph.D.

[19] NOVÁK, J., et al. *Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz*. 1. Praha: VŠCHT Praha, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.

- [20] SOLNÝ, Marek, 2016. *Fotokatalytická degradace oxidu dusnatého na tenkých filmech různým obsahem ceru dopovaného TiO₂*. Ostrava. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita. Vedoucí práce Doc. Ing. Kamila Kočí, Ph.D.
- [21] PUŠKÁČOVÁ, Adéla, 2019. *Vliv použitého katalyzátoru na účinnost heterogenní fotokatalýzy*. Pardubice. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Ing. Jiří Palarčík, Ph.D.
- [22] KOČÍ, Kamila. *Nanomateriály TiO₂ pro fotokatalytickou redukci CO₂*. Ostrava, 2008. Disertační práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.
- [23] ČERMÁK, Radim. *Elektřina a magnetismus*. 2nd ed. Ostrava: Radim Čermák, 1995.
- [24] EDELMANNOVÁ, Miroslava. *Faktory ovlivňující fotokatalytické vlastnosti materiálů na bázi TiO₂ v environmentálně významných reakcích* [online]. Ostrava, 2019 [cit. 2022-01-27]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/139189>. Disertační práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.
- [25] LINSEBIGLER, A.L., Lu, G., Yates, J.T. Jr.: Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews.*, 1995, vol. 95, pp. 735-758.
- [26] EDELMANNOVÁ, Miroslava, 2016. *Využití fotokatalyticky aktivních materiálů na bázi TiO₂ pro fotokatalytickou redukci oxidu uhličitého*. Ostrava. Teze Disertační práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita. Školitel doc. Ing. Kamila Kočí, Ph.D.
- [27] RELI, M. *Materiály na bázi TiO₂ modifikované kovy pro fotokatalytickou redukci oxidu uhličitého*. Ostrava, 2013. Disertační práce. Vysoká škola Báňská – Technická univerzita Ostrava.
- [28] OHTANI B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2010, vol. 11, no. 4, p. 157–178.
- [29] HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* [online]. 1999, 53(1), 115-129 [cit. 2022-02-20]. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8. ISSN 09205861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001078>

- [30] FUJISHIMA, Akira, Kazuhito HASHIMOTO a Toshiya WATANABE. *TiO₂ Fotokatalýza: základy a aplikace*. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
- [31] Dubnová L., Zvolská M., Edelmannová M., Matějová L., Reli M., Drobná H., Kuštrowski P., Kočí K., Čapek L.: Photocatalytic decomposition of methanol-water solution over N-La/TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science* [online]. 2019, (469), 879-886 [cit. 2022-04-09]. ISSN 0169-4332. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218331659>
- [32] HWANG, Dong Won, Hyun Gyu KIM, Jum Suk JANG, Sang Won BAE, Sang Min JI a Jae Sung LEE. Photocatalytic decomposition of water–methanol solution over metal-doped layered perovskites under visible light irradiation. *Catalysis Today* [online]. 2004, 845-850 [cit. 2022-04-10]. ISSN 0920-5861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.084>.
- [33] LI, Junke, Mei LI, Youji LI, Xin GUO and Zhiliang JIN. Lotus-leaf-like Bi₂O₂CO₃ nanosheet combined with Mo₂S₃ for higher photocatalytic hydrogen evolution. *Separation and Purification Technology* [online]. 2022 [cit. 2022-04-13]. ISSN 1383-5866. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120588>.
- [34] OROS-RUIZ, Socorro, Rodolfo ZANELLA, Sebastián E. COLLINS, Agileo HERNÁNDEZ-GORDILLO and Ricardo GÓMEZ. Photocatalytic hydrogen production by Au–MxOy (Mdouble bondAg, Cu, Ni) catalysts supported on TiO₂. *Catalysis Communications* [online]. 2014 [cit. 2022-04-13]. ISSN 1566-7367. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.12.033>.
- [35] DING, Chao, Chengxiao ZHAO, Shi CHENG and Xiaofei YANG. Ultrahigh photocatalytic hydrogen evolution performance of coupled 1D CdS/1T-phase dominated 2D WS₂ nanoheterojunctions. *Chinese Journal of Catalysis* [online]. 2022, 403-409 [cit. 2022-04-13]. ISSN 1872-2067. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63844-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63844-5).
- [36] WEI, Pifeng, Yifan ZHANG, Piyong ZHANG and Xuemei LI. Highly efficient photocatalytic overall water splitting on plasmonic Cu₆Sn₅/polyaniline nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2022, 785-793 [cit. 2022-04-14]. ISSN 0021-9797. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979721019986>

- [37] RELI, Martin, Nela AMBROŽOVÁ, Marta VALÁŠKOVÁ, Miroslava EDELMANNOVÁ, Libor ČAPEK, Christian SCHIMPF, Mykhaylo MOTYLENKO, David RAFAJA a Kamila KOČÍ. Photocatalytic water splitting over CeO₂/Fe₂O₃/Ver photocatalysts. *Energy Conversion and Management* [online]. 2021 [cit. 2022-04-15]. ISSN 0196-8904. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114156>.
- [38] JIAN, Liang, Huizhen ZHANG, Bing LIU, et al. Monodisperse Ni-clusters anchored on carbon nitride for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Chinese Journal of Catalysis* [online]. 2022, 536-545 [cit. 2022-04-16]. ISSN 1872-2067. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63865-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63865-2).
- [39] LI, Lei, Wenjun OUYANG, Zefeng ZHENG, et al. Synergetic photocatalytic and thermocatalytic reforming of methanol for hydrogen production based on Pt@TiO₂ catalyst. *Chinese Journal of Catalysis* [online]. 2022, 1258-1266 [cit. 2022-04-12]. ISSN 1872-2067. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63963-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63963-3).
- [40] PAHLEVANPOUR, Ghasem a Hadis BASHIRI. Kinetic Monte Carlo simulation of hydrogen production from photocatalytic water splitting in the presence of methanol by 1 wt% Au/TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2022 [cit. 2022-04-16]. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319922006103>.
- [41] CHEN, Yang, Chunxiao LU a Liang TANG. Efficient photocatalytic hydrogen evolution from methanol/water splitting over Tm³⁺, Yb³⁺:NaYF₄-Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂/MoS₂-NaTaO₃ nanocomposite particles under infrared-visible light irradiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2016 [cit. 2022-04-14]. ISSN 0927-0248. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.01.007>.
- [42] KOČÍ, Kamila, Ivana TROPPOVÁ, Miroslava EDELMANNOVÁ, et. al. Photocatalytic decomposition of methanol over La/TiO₂ materials. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2017 [cit. 2022-04-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0460-x>
- [43] Kočí, Kamila, Ivana Troppová, Martin Reli, et. al. Nd/TiO₂ Anatase-Brookite Photocatalysts for Photocatalytic Decomposition of Methanol. *Frontiers*

in Chemistry [online]. 2018 [cit. 2022-04-17]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2018.00044/full>

[44] PATIL, Ashokrao B., Balaso D. JADHAV a Poonam BHOIR. Optical band gap modification of Ce/ZnO for visible light photocatalytic H₂ production from aqueous methanol solution. *Optical Materials* [online]. 2021 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0925-3467. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111503>.

[45] GAZSI, Andrea, Gábor SCHUBERT, Tamás BÁNSÁGI a Frigyes SOLYMOSI. Photocatalytic decompositions of methanol and ethanol on Au supported by pure or N-doped TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2013, 45-55 [cit. 2022-04-18]. ISSN 1010-6030. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.08.009>.

[46] VALÁŠKOVÁ, Marta. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012, 167. ISBN 978-80-7204-811-3.

[47] WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005. 281 s. ISBN 8024608685.

[48] Vermiculite. In: *Fruit Hill Farm* [online]. [cit. 2022-04-07]. Dostupné z: <https://www.fruithillfarm.com/vermiculite.html>

[49] Ložiska nerud: VERMIKULIT - Mg_{0,7}(Mg,Fe,Al)₆(Si,Al)₈O₂₀(OH)₄ · 8 H₂O (foto J. Jirásek 2007), Sbíрка Mineralogicko-petrografického oddělení Moravského zemského muzea. In: *Geologie.vsb.cz* [online]. [cit. 2022-04-03]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska//loziska/nerudy/vermikulit.html>.

[50] LUHR, James L. *Země*. 2. vyd. Praha: Euromedia Group, k. s., 2007. 520 s. ISBN 978-80-242-1901-1.

[51] VALÁŠKOVÁ, Marta a Grażyna Simha MARTYNKOVÁ. *Clay Minerals in Nature – Their Characterization, Modification and Application* [online]. London: IntechOpen 2012 [cit. 2022-04-07]. ISBN 978-953-51-0738-5. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/2328>.

- [52] BARABASZOVÁ, Karla. Nanotechnologie a nanomateriály. Vydání 1. Ostrava: Schenk, 2006. 158 s. ISBN 80-248-1210-X.
- [53] UMUT, Onen, Ercenk EDIZ a Yilmaz SENOL, 2022. An investigation about crystallization properties of vermiculite based machinable glass-ceramics. *Materials Chemistry and Physics* [online]. (276) [cit. 2022-04-07]. ISSN 0254-0584. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125369>.
- [54] LI, Xiaoyu, Ruihong LI, Kang PENG, Liangjie FU, Keping ZHAO, Haoran LI, Jiahui PENG and Luxue WANG. Interlayer functionalization of vermiculite derived silica with hierarchical layered porous structure for stable CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2022 (435) [cit. 2022-04-07]. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134875>.
- [55] ČECH BARABASZOVÁ, Karla and VALÁŠKOVÁ, Marta. Characterization of vermiculite particles after different milling techniques. *Powder Technology*. 2013, 277–283.
- [56] PRAUS, Petr a VONTOROVÁ, Jiřina. *Analytická chemie II*. 1. vyd., Ostrava: VŠB – Technická Univerzita Ostrava, 2015, ISBN 978-80-248-3734-5.
- [57] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Ostrava, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [58] OPLETAL, Lubomír a DRAŠAR, Pavel. *Fytochemické metody: 1. Izolace obsahových látek*. 1994. vyd. Praha, 1994. 142 s. ISBN 80-7066-912-8.
- [59] LEOFANTI, G., TOZZOLA, G., PADOVAN, M., PETRINI, G., BORDIGA, S., ZECCHINA, A. Catalyst characterization: characterization techniques. *Catalysis Today*, 1997, vol. 34, no. 3-4, p. 307–327.
- [60] ČAPEK, Libor. *Heterogenní katalýza*, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2015.
- [61] Barhoum, A, García-Betancourt, ML, Rahier, H & Van Assche. Physicochemical characterization of nanomaterials: Polymorph, composition, wettability, and thermal stability. *Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends*. Elsevier [online]. 2018 Inc., pp. 255-278 [cit. 2022-03-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00009-9>.

- [62] GERŠL, Milan, Jan MAREČEK a Eva KRČÁLOVÁ, 2017. *Posouzení vhodnosti terénního analyzátoru prvkového složení pro rentgenovou fluorescenční analýzu (RFA) vybraných materiálů rostlinného původu* [online]. Brno [cit. 2022-03-04]. Dostupné z: https://eagri.cz/public/web/file/567798/Zprava_RFA_MZe_2017.pdf. Závěrečná zpráva. Mendelova Univerzita v Brně.
- [63] KLIKA, Zdenek, Michal RITZ a Soňa ŠTUDENTOVÁ, 2013. *Strukturní a texturní analýza*, Studijní opora. 1. Ostrava.
- [64] ZBAIR, Mohamed a Simona BENNICI, 2021. Survey Summary on Salts Hydrates and Composites Used in Thermochemical Sorption Heat Storage: A Review. *Energies* [online]. [cit. 2022-04-09]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/en14113105>
- [65] Schneider, P. *Textura porézních látek*, 1st ed.; Ústav chemických procesů AV ČR: Praha, 2002.
- [66] BRUNAUER, Stephen, P.H. EMMETT a Edward TELLER, 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 60, 309-319. [cit. 2022-04-05]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [67] Marcos, C., Arango, Y.C., Rodriguez, I. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Appl. Clay Sci.* 2009, 42, 368–378.
- [68] Miller, T.L, Wolin, M.J. Oxidation of hydrogen and reduction of methanol to methane is the sole energy source for a methanogen isolated from human feces. *J. Bacteriol.* 1983, 1051–1055.
- [69] Jung, K.Y., Park, S.B., Ihm, S.-K. Linear relationship between the crystallite size and the photoactivity of non-porous titania ranging from nanometer to micrometer size. *Appl. Catal. A* 2002, 224, 229–237.
- [70] Jung, K.Y., Park, S.B. Photoactivity of SiO₂/TiO₂ and ZrO₂/TiO₂ mixed oxides prepared by sol–gel method. *Mater. Lett.* 2004, 58, 2897–2900.

8 PŘÍLOHY

Seznam příloh

Příloha č. 1: Fotografie experimentální aparatury pro fotokatalytickou generaci vodíku. ... 65

Příloha č. 2: Fotografie plynového chromatografu a plynotěsné stříkačky..... 66

Příloha č. 1: Fotografie experimentální aparatury pro fotokatalytickou generaci vodíku.

