

Mikrovlnná syntéza Metal-organic framework (MOF) struktur jako prekurzorů pro nanokompozitní materiály

Pavína Janečková

Bakalářská práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Pavčina Janečková
Osobní číslo:	T18058
Studijní program:	B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Mikrovlnná syntéza Metal-organic framework (MOF) struktur jako prekurzorů pro nanokompozitní materiály

Zásady pro vypracování

Student vypracuje rešerši na téma mikrovlnná syntéza Metal-organic framework (MOF) struktur, které mohou sloužit jako výchozí prekurzory pro nanokompozitní materiály na bázi uhlíku nebo oxidů kovů.

Student připraví Metal-organic framework (MOF) struktury pomocí mikrovlnné syntézy v mikrovlnném reaktoru a provede jejich charakterizaci pomocí dostupných fyzikálně-chemických metod. V dalším kroku student provede řízené zahřívání připravených Metal-organic framework (MOF) struktur v trubkové peci a charakterizuje získané nanokompozitní materiály.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

Chen, Y.-Z.; Zhang, R.; Jiao, L.; Jiang, H.-L. Metal-Organic Framework-Derived Porous Materials for Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* 2018, 362, 1723. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.008>. Mendes, R. F.; Rocha, J.; Almeida Paz, F. A. Microwave Synthesis of Metal-Organic Frameworks. In *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*; Elsevier, 2020; pp 159-176. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816984-1.00010-X>. Skoda, D.; Kazda, T.; Munster, L.; Hanulikova, B.; Styskalik, A.; Eloy, P.; Debecker, D. P.; Vilcakova, J.; Cech, O.; Simonikova, L.; et al. Microwave-Assisted Synthesis of Platelet-like Cobalt Metal-Organic Framework, Its Transformation to Porous Layered Cobalt-Carbon Nanocomposite Discs and Their Utilization as Anode Materials in Sodium-Ion Batteries. *J. Energy Storage* 2020, 27, 101113. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101113>.

Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. David Škoda, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce: **1. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **20. května 2022**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2022

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá přípravou tzv. metal-organic framework (MOF) struktur pomocí mikrovlnné syntézy. Získané MOF struktury byly karbonizací převedeny na nanokompozity na bázi nanočástic kobaltu v uhlíkové matici. Práce se zaměřuje na charakterizaci připravených materiálů, jejich vlastnosti a strukturu. Dále obsahuje různé metody zkoumání těchto struktur a jejich chování těsně po výrobě a po následné úpravě (karbonizaci).

Klíčová slova: MOF struktury, kobalt, mikrovlnná syntéza, uhlík, nanokompozitní materiály, karbonizace.

ABSTRACT

The bachelor's thesis deals with the preparation of the so-called metal-organic framework (MOF) structural using microwave-assisted synthesis. The obtained MOF structures were then carbonized to nanocomposites based on cobalt nanoparticles in carbon matrices. The work focuses on the characterization of prepared materials, their properties and structure. It also contains various methods of examining these structures and their behavior just after production and after further modifications (carbonization).

Keywords: MOF structure, cobalt, microwave-assisted synthesis, carbon, nanocomposites, carbonization.

Především bych chtěla poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce, Mgr. Davidovi Škodovi, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady a vstřícnost při zpracování této práce.

Mé poděkování patří také mé rodině za psychickou a materiální podporu, kterou mi ochotně dodávali během celého studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 METAL-ORGANIC FRAMEWORK	11
1.1 STRUKTURA	11
1.2 VLASTNOSTI.....	12
1.3 VYUŽITÍ	13
2 MIKROVLNY	17
2.1 HISTORIE OBJEVU MIKROVLN	17
2.3 PROBLÉMY MIKROVLNNÉHO OHŘEVU.....	17
2.4 MIKROVLNNÉ EFEKTY	18
3 MOF – ODVOZENÉ KOMPOZITY	20
3.1 KOMPOZITY.....	20
3.1.1 MOF-odvozené oxidy kovů / uhlíkové nanokompozity	20
3.2 DALŠÍ MOŽNÉ VYUŽITÍ KOMPOZITŮ ODVOZENÝCH OD MOF STRUKTUR.....	22
3.2.1 Baterie	22
3.2.3 Elektro-katalytické reakce.....	23
3.2.4 Úprava vody	24
3.2.5 Další vlastnosti kompozitů odvozených od MOF	24
4 SHRUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	26
5 SYNTÉZA A CHARAKTERIZACE	27
5.1 CHEMIKÁLIE.....	27
5.2 PŘÍSTROJOVÁ TECHNIKA A CHARAKTERIZAČNÍ METODY	27
5.2.2 Prášková rentgenová difrakce	28
5.2.3 Infračervená spektroskopie	28
5.2.4 Termogravimetrická analýza a karbonizace.....	29
5.2.5 Mikroskopie	29
5.2.6 Magnetické vlastnosti.....	29
5.3 SYNTÉZA	30
6 VÝSLEDKY A DISKUSE	32
6.1 PŘIPRAVENÉ MOF STRUKTURY.....	32
6.1.1 Infračervená spektroskopie (FTIR).....	32
6.1.2 Prášková rentgenová difrakční analýza (XRD).....	33
6.1.3 Termogravimetrická analýza (TG).....	34
6.1.4 UV-Vis spektroskopie Co-Bpdc po reakci s alkoholem	36
6.2 NANOKOMPOZITY Co/C ODVOZENÉ Z MOF STRUKTUR	37
6.2.1 Prášková rentgenová difrakční analýza (XRD).....	37

6.2.2	Energiově disperzní spektrometrie (EDS)	38
6.2.3	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	39
6.2.4	Porosimetrie	46
6.2.5	Magnetismus	48
ZÁVĚR		50
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		52
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		55
SEZNAM OBRÁZKŮ		56
SEZNAM TABULEK		57
SEZNAM PŘÍLOH		58

ÚVOD

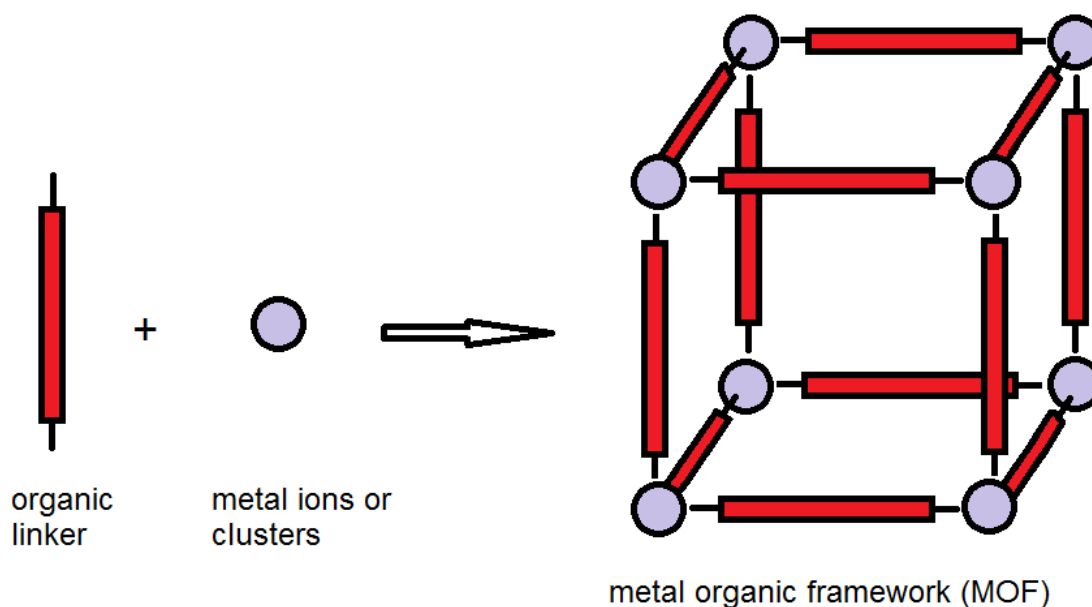
V průběhu pár let se dokázaly MOF struktury dostat do povědomí vědců a jejich potenciál pro využití je téměř všude. Od aplikace v separačních technikách plynů přes medicínu až například ke katalýze. Některé výzkumy už ukazují, že MOFy jsou vhodnou alternativou do baterií, které pohání například i elektromobily. MOF struktury jsou také ideální výchozí materiály pro přípravu kompozitů na bázi kovů a uhlíku.

V bakalářské práci jsem se zaměřila na mikrovlnou syntézu MOF struktur, která umožňuje připravit struktury s pokročilou morfologií a následně jsem karbonizací MOF struktur získala nanokompozitní materiály. Pro charakterizaci MOF struktur a jejich odvozených kompozitů jsem využila dostupné fyzikálně chemické metody jako jsou např. Infračervená spektroskopie, prášková rentgenová difrakční analýza a elektronová mikroskopie.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 METAL-ORGANIC FRAMEWORK

Metal-organic framework (MOF) je hybridní porézní sloučenina skládající se z anorganických částí (kovové ionty nebo klastry), které jsou sesíťovány organickými linkery do organizované 3D sítě. Tato sloučenina je výjimečná hlavně ze dvou důvodů. Zaprvé má flexibilní strukturu, kterou lze navrhnout přesně na míru podle žádaného využití, dále má výborné absorpční vlastnosti, a hlavně velký specifický povrch. Dále mají MOF struktury velice dobré tepelné, mechanické, elektronické, katalytické a optické vlastnosti. [1] Potenciál MOF je tedy v jejich využití jako absorbentů v mnoha směrech, od nakládání s plyny v rámci ochrany životního prostředí po transport látek v lidském těle v oblasti medicínských aplikací. Někdy se místo názvu MOF objevuje také zkratka PCP (porézní koordinační polymer).



Obrázek 1. Schéma MOF struktury

1.1 Struktura

Základní stavební jednotky MOF lze rozdělit na anorganické části tzv. SBU (sekundární stavební jednotky), a ty jsou pak spojeny pomocí organických linkerů.

SBU jsou většinou tvořeny klastry skládajícími se z jednoho nebo více atomů kovu spojených nejčastěji oxidickými a karboxylátovými jednotkami tak, aby tvořily systém se stabilním koordinačním uspořádáním. K SBU jsou pak kovalentní vazbou připojeny linkery

v předem známém směru, což ulehčuje syntézu sítě s žádanou topologií. Síť s totožnou strukturou se nazývají isoretikulární.

Někdy mohou být v MOF sloučenině místo celých SBU jednotek přítomny pouze samostatné kationty kovu, které jsou vzájemně propojeny organickými linkery. [2] Většinou se však takovéto materiály označují pouze jako koordinační polymery. Struktura sítě je závislá nejen na SBU, ale také na organickém linkeru spojujícím tyto jednotky. Vhodné je použití rigidních (neohebných) linkerů, které nejsou schopny tvořit žádné konformace. Pokud je třeba aby linkery měly složitější stavbu a měly možnost konformace, či je třeba, aby obsahovaly určité funkční skupiny, často je nejprve provedena syntéza materiálu o žádané stavbě mřížky a poté teprve dochází k úpravě linkeru tím, že jsou na něj vázány další skupiny. Použitím různých SBU nebo linkerů vzniká MOF o složitější struktuře, výsledná topologie je však dopředu hůře odhadnutelná. [3]

1.2 Vlastnosti

MOF struktury jsou vysoce porézní krystalické materiály. Jsou výjimečné vysokými hodnotami specifického povrchu – uvádí se až 5000 m²/g [4]. Takto vysokého a specifického povrchu mohou tyto materiály dosahovat díky nulovému mrtvému objemu. Průměr pórů se typicky pohybuje v rozmezí 0,4 až 3 nm.

Nevýhodou MOF struktur je jejich relativně nízká termická, chemická a mechanická stabilita oproti čistě anorganickým materiálům, jako jsou například zeolity. Díky přítomnosti organické části je většina MOF struktur stabilní maximálně do cca 400 °C. Při popisu MOF struktur je také zmiňován termín tzv. otevřená mřížka (open framework). To znamená, že v přesně definované mřížce se mohou pohybovat volné molekuly rozpouštědla, které lze odstranit zvýšením teploty či evakuací, aniž by to narušilo stabilitu mřížky [3]. Mřížka MOF struktur bývá typicky nenabitá. Lze však cíleně vytvořit třeba aniontový MOF, kde linkery budou mít záporný náboj a bude tedy možná výměna mimo-mřížkových kationtů, což umožňují například ZMOF (zeolite-like MOF) [5]. Existují však i kationtové MOF struktury, např. Cu(bpy)₂ (systém tvořený Cu (II) a (2,2'-bipyridinem-bpy)), které umožňují výměnu aniontů [6].

U některých MOF struktur lze vytvořit nenasycená kovová centra (UMC) [7], jejichž přítomnost může být vhodná při katalytických aplikacích či adsorpci. Tato nenasycená centra vznikají při odtržení molekul koordinovaných ke kovu za použití vakua. Výsledkem je potom reaktivní centrum kovu s nenasycenou koordinační sférou. MOF struktury mohou

mít i magnetické vlastnosti, pokud obsahují nosiče magnetického momentu, kterými jsou většinou paramagnetické kovy. Zvláštní vlastností MOF struktur je schopnost dynamické odezvy mřížky na vnější podnět [8] – může dojít ke kontrakci mřížky při přijetí cizí molekuly a reversibilně pak k opětovné expanzi po odstranění cizí molekuly. Tato vlastnost se nazývá „breathing“ efekt [9]. Podobné reversibilní chování bylo pozorováno také v závislosti na teplotě [10].

1.3 Využití

Existuje mnoho možností a odvětví využití MOF struktur. Tyto látky jsou však relativně novým předmětem výzkumu. Mimo využití v nových technologiích se předpokládá, že v některých stávajících aplikacích MOF struktury nahradí zeolity, molekulová síta či aktivní uhlí.

1.3.1 Separace a čištění plynů

Při separaci plynů lze MOF struktury využít jako selektivní adsorbenty. Cílem ve výzkumu těchto látek je vytvořit materiál s vhodnou mírou interakce povrchu s adsorbovanou molekulou a zároveň vhodnou velikostí pórů.

Čištění plynů pracuje na stejných principech jako separace, rozdíl je jen v poměru množství čištěné a odstraňované složky. MOF struktury lze použít pro odstranění i stopových množství různých plynů. Díky chemisorpci polárních molekul na přístupných centrech kovu mohou být ze směsi plynů odstraňovány aminy, fosfíny, vodní pára, alkoholy či sirmé plyny.

Konkrétní případy separace a čištění plynů jsou např. separace CO₂, CO a H₂ z parního reformování metanu, separace H₂ ze syntézního plynu, odstranění vlhkosti ze vzduchu a organických rozpouštědel, separace CO₂ a CH₄ z bioplynu, desulfurizace zemního plynu, separace izotopů z plynu, separace He ze zemního plynu a ze vzduchu [3].

1.3.1.1 Separace kyslíku ze směsi s dusíkem

Pro separaci kyslíku a dusíku, založené na selektivní adsorpci kyslíku na MOF strukturách, je možné využít několik principů [7]. Je to jednak adsorpce založená na rigidní velikosti póru MOF struktur, případně na flexibilní velikosti pórů (velikost pórů se mění s teplotou či tlakem), kdy je pro separaci využit tzv. síťový efekt. Kyslík jako menší molekula vstupuje do pórů, dusík však nikoliv.

1.3.1.2 Separace propylenu

Výroba propylenu je v dnešní době velmi důležitou součástí petrochemického průmyslu. Při jehož výrobě je velmi obtížné oddělit jej od směsi s propanem vzhledem k podobným fyzikálně-chemickým vlastnostem. Rozvíjející se způsob separace těchto látek je adsorpce na vhodném materiálu, kdy MOF struktury (např. Cu-BTC) jsou v popředí zájmu [11].

1.3.2 Skladování plynů

Jedním z nejdůležitějších aspektů ochrany životního prostředí je otázka bezpečného, bezetrátového a ekonomicky efektivního skladování či přepravy plynné látky. Použitím adsorbentu pro skladování plynu odpadají bezpečnostní problémy s vysokotlakými plynovými nádobami. MOF struktury se díky svým výborným adsorpčním vlastnostem (především velkému specifickému povrchu) dostaly do popředí výzkumu v tomto odvětví. Největší důraz je momentálně kladen na vývoj MOF struktur vhodných pro adsorpci vodíku, oxidu uhličitého a metanu.

1.3.2.1 Skladování vodíku

Vodík se již dlouhou dobu jeví jako ideální zdroj energie. Jednak je to díky vysoké palivové efektivitě a dále díky šetrnosti k životnímu prostředí, protože produktem spalování vodíku je pouze voda. Hlavním problémem využití vodíku jako paliva je dosažení dostatečně vysokého poměru množství vodíku k objemu skladovacího zařízení, které by mohlo být využito například v automobilové dopravě, a to vše se zárukou bezpečnosti [3].

Adsorpce vodíku na různých MOF strukturách dosahuje při teplotě kapalného dusíku uspokojivých výsledků. Problém však nastává při běžných teplotách, takže se hledají způsoby, jak zvýšit interakci vodíku s mřížkou MOF struktur. Možnosti jsou různé, například použití pórů vhodné velikosti (experimentální výsledky naznačují, že by to mohlo být kolem 6 Å [12]), využití vyšší interakce vodíku s nenasyceným kovovým centrem (UMC) [13], použití polyhedrálních stavebních jednotek tvořících klec, kdy by mohly být molekuly vodíku zachyceny a kineticky uvězněny nebo třeba využití ZMOF (zeolite-like MOF) [5], kde je díky nabitě mřížce vyšší intenzita interakce s vodíkem než v mřížce bez náboje.

1.3.2.2 Skladování oxidu uhličitého

V rámci ochrany životního prostředí se vědci stále snaží najít nejlepší způsob omezení emisí CO₂ coby skleníkového plynu do ovzduší. Prvním krokem je separace CO₂ ze směsi plynů,

k čemuž existuje několik různých postupů, jedním z nich může být i selektivní adsorpce CO₂ na MOF strukturách. Poté je nutno zachycené CO₂ dále zpracovat. Jednou z možností je skladovat CO₂ na pevné adsorbentu, se kterým se pak dá lehce manipulovat. V souvislosti se skladováním a separací CO₂ zaznamenávala v počátku nejvíce pozornosti skupina materiálů IRMOF [14], v současné době však již existuje mnoho MOF struktur, které vykazují větší adsorpční kapacitu či selektivitu pro CO₂ [3].

1.3.3 Katalyzátory

Velké využití mají MOF struktury v heterogenní katalýze, neboť mohou sloužit buď jako nosiče aktivní molekuly nebo může být aktivní skupina přímo zakomponovaná do mřížky. V závislosti na přítomné aktivní skupině mohou MOFy sloužit jako katalyzátory acidobazické [15], redoxní [16], fotokatalyzátory [17] nebo enantioselektivní katalyzátory [18]. Vzhledem k nižší stabilitě, než vykazují klasické anorganické katalyzátory (např. zeolity), mohou být MOFy používány pouze za mírnějších podmínek. Ve vodě stabilní Zr-MOFy s dostatečně velkými póry jsou pak aktivní pro využití v biomimetické katalýze [19], kde díky specifické struktuře mohou pracovat podobně jako enzymy [20].

1.3.3 Biomedicínské aplikace

Uplatnění MOF struktur v medicíně se dá rozdělit do dvou hlavních skupin, a to jednak jejich využití jako nosičů účinných látek na místo určení v těle, či mohou samy sloužit přímo jako aktivní látka.

Oproti stávajícím nosičům léčiv mají MOF struktury několik výhod. Lze vytvořit materiál (i netoxický) s vhodnou velikostí pórů pro danou účinnou látku, který je schopen pojmout velké množství této látky, takže lze dosáhnout mnohem vyššího poměru množství léčiva ku množství nosiče než doposud. Jako nosiče se uplatňují např. při transportu biologicky aktivního oxidu dusnatého [21], který má antibakteriální a antitrombotické účinky. Pro léčbu rakoviny jsou vyvíjeny nosiče, tzv. nanoscale metal-organic frameworks (NMOFs), které umožňují účinný a kontrolovaný transport léčiva v těle. Dále je možné MOF struktury použít jako kontrastní činidlo při magnetické rezonanci [22].

1.3.4 Senzory

MOF struktury se zdají být potenciálně zajímavé pro plynové senzory [23]. Jejich vhodné vlastnosti pro toto využití jsou schopnost reversibilní sorpce, změna dielektrických vlastností způsobená adsorpcí a desorpcí, velká sorpční kapacita a možnost cílené syntézy

materiálu s potřebnou strukturou. Různorodou strukturu lze dosáhnout detekcí velkého spektra látek, jako jsou výbušniny [24], zbytky střelného prachu [25], těkavé organické látky [26], voda [27], nebo i bakteriální spory [28]. Mělo by být tedy možno selektivně detekovat i malá množství plynů měřením elektrického odporu. Nevýhodou většiny MOFů je však jejich nízká teplotní stabilita (do 400 °C), což omezuje použití takových senzorů.

2 MIKROVLNY

Mikrovlny jsou elektromagnetické vlny. Používá se hlavně frekvence 2450 MHz. Je to neionizační nedestruktivní záření o nízké energii (10^{-3} eV), které není při nízkých výkonech pro živé organismy nebezpečné. Většinou materiálů mikrovlny pronikají jako proniká světlo sklem. V materiálech, které mikrovlny pohlcují se mikrovlnná energie přeměňuje na teplo. Třetí případ je, když materiál mikrovlny nepohlcuje ani jím neproniká, tj. dochází k odrazu mikrovln jako je tomu např. u kovových materiálů [29].

2.1 Historie objevu mikrovln

Z historického hlediska byly mikrovlny objeveny v počátku čtyřicátých let v Anglii na univerzitě v Birminghamu. První využití mikrovln se uskutečnilo během 2. světové války ve formě radaru. V roce 1947 si všiml zaměstnanec americké firmy Raytheon (výrobce radaru), že se mu v blízkosti radaru roztavila teplem čokoláda. To ho přimělo k myšlence zkonstruovat mikrovlnnou troubu. První patent se objevil v roce 1952 a první mikrovlnná trouba (zatím dost primitivní) se objevila v roce 1961. Největší uplatnění našly mikrovlny v komunikacích, dále při ohřevu a zpracování potravin a při sušení materiálů. V chemii se uplatnění mikrovln rozvíjelo pomalu a dosáhlo výraznějšího rozvoje až v posledních letech [29].

2.2 Výhody mikrovlnného ohřevu v chemických reakcích

Vysoká rychlost ohřevu v celém objemu.

Urychlení chemických reakcí přehřátím reakční směsi.

Umožnění provedení reakce při vyšší teplotě bez použití tlaku.

Možnost zvýšení selektivity chemických reakcí.

Provedení reakcí, které probíhají obtížně za klasických podmínek.

Úspory energie [29].

2.3 Problémy mikrovlnného ohřevu

Kvantitativní detekce nehomogenity mikrovlnného pole.

Měření teploty (optická vlákna).

Reprodukovatelnost výsledků.

2.4 Mikrovlnné efekty

Mikrovlnný ohřev má některé vlastnosti, které neexistují u klasického ohřevu. Projevují se jako mikrovlnné efekty. Mikrovlnné efekty jsou takové efekty, které nelze dosáhnout klasickým ohřevem. Jsou dva druhy mikrovlnných efektů teplotní a neteplotní [29].

2.4.1 Teplotní efekty

Teplotní efekty jsou vyvolávány přeměnou mikrovlnné energie na teplo. Rozeznáváme různé druhy teplotních efektů:

- Přehřátí
- Horké a studené zóny (tzv. hot spots)
- Objemový ohřev
- Selektivní ohřev
- Teplotní úlet
- Simultánní chlazení (při mikrovlnném ohřevu)
- Ostatní efekty (i zábavného charakteru, např. jiskření tužky, rozsvícení výbojky a další) [29]

Přehřátí může být celkové či lokální. Například polární rozpouštědla (aceton, propanol) vřou za atmosférického tlaku až o 30 až 50 °C nad bodem varu, neboť dodaná mikrovlnná energie je mnohem vyšší než odebraná energie reprezentovaná výparným teplem. Nejčastěji k přehřátí dochází v důsledku nehomogenity mikrovlnného pole.

Mikrovlnné pole rozptýlené v prostoru trouby není nikdy zcela homogenní, tj. existují místa s vyšší a nižší intenzitou, tzv. "hot spots", která mohou způsobit až místní přepálení zejména tuhých materiálů [29].

Objemový ohřev – k ohřevu materiálu dochází v celém objemu, tj. zevnitř k povrchu, a nikoliv přestupem tepla od povrchu dovnitř, jak je tomu u klasického ohřevu. To může přispívat k rovnoměrnosti ohřevu, avšak záleží na tvaru, velikosti a složení materiálu. Teplotní profil je opačný než u ohřevu klasického. Nejvyšší teplota je uvnitř a klesá směrem k povrchu. Vzhledem k objemovému ohřevu je mikrovlnný ohřev několikanásobně rychlejší než ohřev klasický a nezávisí na tepelné vodivosti materiálu. To znamená, že materiály

s nízkou tepelnou vodivostí lze velmi rychle ohřát v celém objemu, což klasickým ohřevem není možné [29].

Selektivní ohřev – k ohřevu u více složkového materiálu dochází jen u složky, která absorbuje mikrovlny. Neabsorbující složka se neohřívá nebo jen vedením od ohřáté složky (např. směsi voda-tuk, voda-olej, voda-chlorid uhličitý atd.). V těchto případech se ohřívá jen voda. To má dalekosáhlý význam pro provádění chemických reakcí a v dalších procesech (sušení, katalýza).

Teplotní úlet – dochází k němu jen ve výjimečných případech, kdy schopnost absorpce mikrovln prudce stoupá s teplotou (např. u práškových kovů, či oxidů). U vody tento případ nehrozí, neboť absorpce mikrovln vodou s teplotou naopak klesá. Může však dojít k přehřátí vody nad 100 °C [29].

2.4.2 Neteplovní efekty

Neteplovní efekty jsou efekty vyvolané přímým účinkem mikrovlnné energie na chemickou vazbu, tj. které se nedají vysvětlit žádným z výše uvedených teplotních efektů. Jejich existence však nebyla dosud vědecky plně prokázána [29].

3 MOF – ODVOZENÉ KOMPOZITY

3.1 Kompozity

Existují různé postupy přípravy uhlíkových materiálů, jako je např. přímá karbonizace z organických prekurzorů, fyzikální nebo chemická karbonizace z uhlíku, metody využívající zeolity a mezoporézní oxid křemičitý, hydrotermální metody, metody elektrického oblouku a metody chemického napařování (CVD). Ze všech těchto postupů je přímá karbonizace z organických prekurzorů díky své jednoduchosti nejčastěji využívaná metoda pro přípravu nanoporézních uhlíků (NPC). Tyto materiály NPC však představují určité nevýhody, jako je nízký měrný povrch, neuspořádanost struktury a nestejněměrné velikosti, což značně omezuje jejich použití [30].

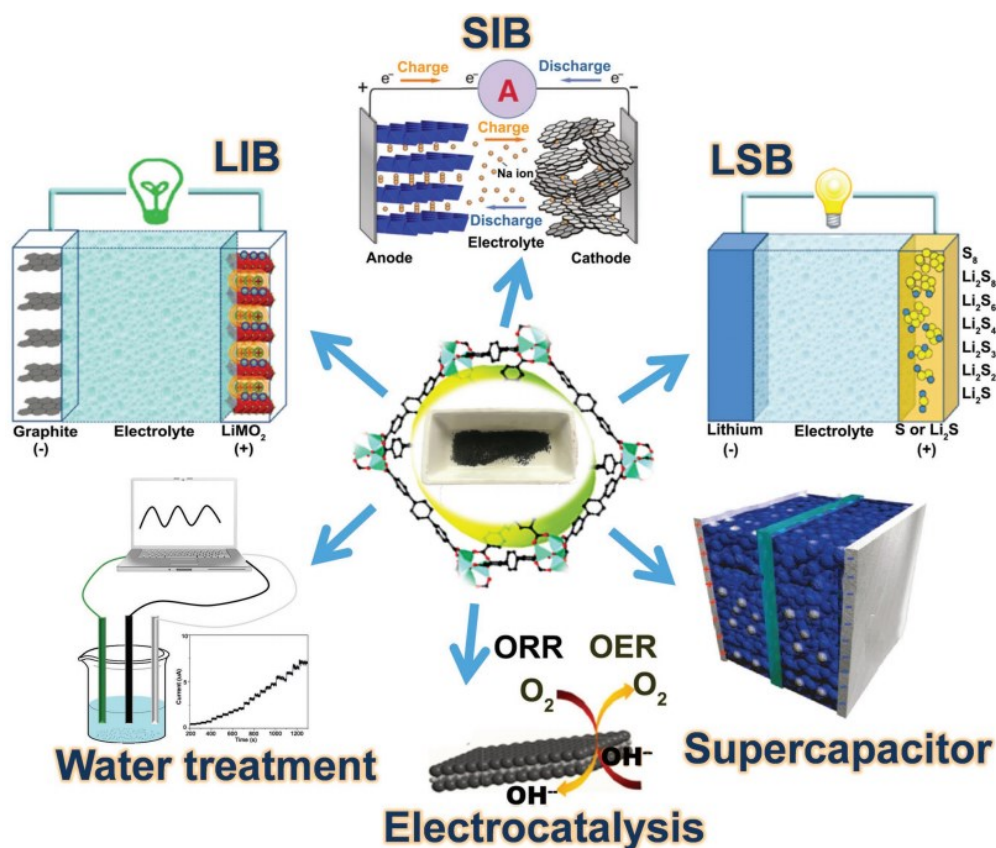
Materiály odvozené od MOF struktur jejich tepelnou transformací na kompozity na bázi uhlíku mohou být použity například jako anodové materiály pro Na-iontové (sodík-iontové) baterie. Navíc feromagnetické chování kompozitů kov-uhlík naznačuje další možné aplikace (např. katalýza, adsorpce, separace). Jednou z důležitých aplikací uhlíkatých materiálů odvozených od MOF struktur jsou senzory, protože úzce souvisejí s lidským zdravím. Například Emran a jeho spolupracovníci [31] sestrojili ultrasenzitivní biosenzory s dusíkem dopovanými uhlíkovými mezoporézními elektrodami (NMC). V další publikované práci také navrhli sérii S-doped uhlíkových materiálů pro detekci UA (kyselina močová) a AA (kyselina askorbová) [30].

3.1.1 MOF-odvozené oxidy kovů / uhlíkové nanokompozity

Oxidy kovů umožňují vysokou kapacitu pro ukládání energie sodíku. Avšak během opakujících se procesů (nabíjení a vybíjení) dochází ke špatné cyklické stabilitě, která je způsobená velkou objemovou expanzí a strukturálním kolapsem. Velikost částic a porézní struktury nanokompozitů oxidů kovů/uhlíku však nelze účinně upravit konvenčními metodami a například aglomerace částic oxidů kovů v uhlíkové matici také omezuje účinnost těchto materiálů.

Bylo dokázáno, že MOF struktury mohou být využity k přímé přípravě homogenních nanokompozitů, s velkým povrchem a pórovitou strukturou. Výroba probíhá jednoduchým zahříváním v atmosféře inertních plynů, čímž vznikají homogenně dispergované nanočástice oxidů kovů v nanoporézních maticích uhlíku.

Zhu a kolektiv [32] získali pomocí pyrolýzy a oxidace MOFu na bázi Niklu (Ni-MOF), hierarchicky uspořádaný kompozit NiO/Ni/grafen. Tento kompozit má jedinečnou hierarchickou, dutou nanostrukturu ball-in-ball (kulička v kuličce). Během pyrolýzy Ni-MOF (při teplotě 450 °C v dusíkové atmosféře) byly získány nanočástice niklu potažené grafenem. Poté byl nanomateriál transformován, pomocí žhání na vzduchu při 200 °C, na kompozit NiO / Ni / grafen. Vytvořený kompozit vykazoval stejnou strukturu jako Ni-MOF což naznačuje, že během žhání nedošlo k žádné strukturální změně. Přestože je potřeba zlepšit elektrochemické vlastnosti kompozitní elektrody NiO/Ni/grafen pro SIB (sodikovo-iontové baterie), tato práce naznačuje, že MOFy s dobře definovanými strukturami jsou ideálními prekurzory pro přípravu nanostrukturovaných nanokompozitů oxidů kovů/uhlíku pro skladování energie [33].



Obrázek 2. Uhlíkové materiály odvozené od MOF struktur a jejich využití

3.2 Další možné využití kompozitů odvozených od MOF struktur

3.2.1 Baterie

Jako běžná zařízení pro ukládání energie mají dobíjecí baterie mnoho výhod, které zahrnují např. šetrnost k životnímu prostředí, vysokou stabilitu při cyklování, vysokou účinnost skladování, nízké náklady na údržbu atd. Díky tomu byly lithium-iontové baterie (LIB) široce využívány v elektronice. Nicméně postupně vycházejí některé nedostatky najevo, např. vysoce nákladové materiály, bezpečnostní problémy, nízká gravimetrická hustota energie. Všechny tyto problémy závisely na kvalitě použitých materiálů. Aby bylo dosaženo elektrochemických vlastností baterií, byly nedávno navrženy nové uhlíkové materiály získané z MOFů [30].

Se vznikem přenosných elektronických zařízení a elektronických vozidel začaly být zcela nezbytné LIB s dlouhou životností a rychlým nabíjením/vybíjením. Běžný porézní uhlík je jednou z nejslibnějších alternativ. Kromě toho by mohl být oxid titaničitý (TiO_2) vhodným kandidátem na anodu pro rychle dobíjecí LIB, vzhledem k jeho materiálovým vlastnostem a díky jeho nízké změně objemu během cyklování. Aby spojili výhody porézního uhlíku a TiO_2 dohromady, využil Wang a kolektiv [34] novou dvoustupňovou metodu tepelného zpracování k přípravě kompozitu TiO_2/C pro anodu LIB. Jako prekurzor použili Ti-MOF. Při hodnotě proudové hustoty $0,10 \text{ A g}^{-1}$, výsledný kompozit TiO_2/C vykazoval vynikající vlastnosti a uspokojivou reverzibilní kapacitu téměř 400 mA hg^{-1} .

V bateriích bylo aplikováno značné množství i jiných uhlíkových kompozitů odvozených od MOFů (např. Mn-MOF, Co-MOF), s řízenou teplotou karbonizace, úpravou různých morfologií a měnících se reakčních podmínek. Nejlepší výkon, který si dokázal udržet dobrou elektrickou kapacitu i po tisících cyklech, mají odvozené uhlíkové kompozity Ti-MOF. Navzdory nižšímu cyklickému výkonu mají uhlíkové materiály odvozené od Mn-MOF nejvyšší kapacitu. Vezmeme-li v úvahu náklady na výrobu, reakční podmínky a dopad na životní prostředí, jsou kompozity Co-MOF jednoznačně nejlepší pro LIB [30].

3.2.2 Elektrochemické kondenzátory

Elektrochemické kondenzátory, nazývané také jako superkondenzátory (SC), jsou elektrochemické zásobníky energie, které poskytují vyšší hustotu napájení než baterie a mají vyšší hustotu energie než konvenční dielektrické kondenzátory. SC mají velké výhody kvůli rychlému nabití a vybití a vysoce prodlouženému životnostnímu cyklu. Superkondenzátory

mohou být mnohem složitější zařízení při použití různých typů elektrod, protože kompozitní elektrody mohou provádět jak kapacitní, tak i faradaické ukládání náboje [30].

S ohledem na vynikající elektrochemické vlastnosti NPC odvozené z MOFů je vědci experimentálně aplikovali na superkondenzátory. Kompozity MOFů založené na zinku (Zn-MOF) jsou jedny z nejčastěji používaných MOF materiálů v posledních letech a vykazují velmi žádoucí výkon. Na začátku roku 2009 byl NPC připraven polymerací a následnou karbonizací uhlíkového prekurzoru (MOF-5). Při testování Zn-MOF kompozitů jako elektrodových materiálů pro SC, vykazovaly všechny připravené vzorky ideální výkon kondenzátoru. Kromě kompozitu Zn-MOF bylo použito do SC dalších několik kompozitů např. Li-HSC, RuO₂ / PC, Co₉S₈ / NS). Kompozit Co₉S₈ / NS, který je odvozen od Co-MOF bohatého na dusík, vykazoval nejlepší kapacitu v porovnání s různými uhlíkovými kompozity. To může vyplívat z vysoké teoretické kapacity Co₉S₈. Nevýhody nízké vodivosti a nestability lze odstranit optimální strukturou použitého dusíku [30].

3.2.3 Elektro-katalytické reakce

Rostoucí světová poptávka po energii podporuje průzkum a vývoj nových materiálů pro přeměnu a skladování chemické energie. Tímto způsobem se palivové články, zejména H₂/O₂ nebo H₂/vzduchové baterie, staly slibnými kandidáty na dodání energie pro vozidla a přeměnu H₂ (s O₂ nebo vzduchem) na energii vyrobenou z občasných obnovitelných zdrojů, jako je sluneční světlo, vítr a vlny. Zaměřujeme se zde na aplikaci materiálů na bázi MOFů jako katalyzátorů v důležitých elektrochemických reakcích na konverzi energie, včetně reakce na redukci kyslíku, reakce na evoluci kyslíku a reakce na evoluci vodíku [30].

Uhlíkové kompozity odvozené od MOFů byly díky své speciální struktuře, velkému měrnému povrchu a obsahu koordinovaného kovu použity jako heterogenní katalyzátory při katalytických reakcích. Po shrnutí několika článků publikovaných v oblasti elektrochemické katalýzy v posledních desetiletích jsme zjistili, že EZIF-C (triazolový MOF kompozit na bázi uhlíku) vykazoval nejlepší výkonnost tzv. oxygen reduction reaction ORR (hlavní krok katodové reakce). Kompozity na bázi kobaltu vykazovaly nejlepší vlastnosti tzv. oxygen evolution reaction OER (základní krok anodové reakce). V ORR lze vynikající výkon EZIF-C připsat optimální metodě výměny (rozpuštědlo-asistent-linker). Výsledkem této výměny je triazolový „asistent“, který obsahuje tři atomy dusíku. Během procesu rozkladu ligandů bohatých na dusík, bylo uvolňováno velké množství plyných směsí, včetně CO₂, NO₂, NO,

HCN a N₂, do hierarchicky porézních struktur, což přispělo ke zvýšení katalytické aktivity [30].

3.2.4 Úprava vody

Bylo vynaloženo mnoho úsilí na snížení anebo odstranění enviromentálních znečišťujících látek a objevilo se velké množství technologií čištění životního prostředí, jako je biologické čištění, chemická oxidace, adsorpce a metody separace membrán atd. Mezi nimi byla vždy upřednostňována metoda adsorpce. Výhody vysoké specifické plochy povrchu, vysoké a nastavitelné pórovitosti, rozdílnosti konstrukčního složení, otevřených kovových míst a chemických modifikací umožňují uhlíkovým materiálům odvozených z MOFů získat velkou převahu v aplikaci adsorpce díky jejich zvýšenému počtu aktivních míst [30].

3.2.5 Další vlastnosti kompozitů odvozených od MOF

Vynikající elektrochemické vlastnosti uhlíkových materiálů odvozených z MOFů z nich činí skvělé materiály pro senzorické aplikace. Například díky svým schopnostem selektivně absorbovat jedno-vláknovou DNA (ssDNA) a rozkázat fluorescenční barvivo jsou tyto materiály ideální snímací platformou pro detekci DNA. Magnetický nanokompozit na bázi porézního uhlíku (MPC), který byl produkován jednokrokovou termolýzou z MOFů obsahujících železo, se choval uspokojivě i při tvorbě dvouvláknové DNA s cílovou DNA a také při uvolňování sond ssDNA z povrchu MPC. Kompozit vykazoval vysokou citlivost s detekčním limitem 1×10^{-9} m. Další experiment využívající Ir-MOF-8 jako prekurzor byl proveden za účelem detekce anestetika lidokainu (LID). V tomto případě byl kompozit použit jako hybridní elektrochemický senzor. [30]

4 SHRUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

V teoretické části jsou obecně charakterizovány MOF struktury, jejich vlastnosti i využití jako např. skladování, separace a čištění plynů. Dále je popsán princip mikrovlnné syntézy, způsoby ohřevu, historie nebo také efekty, které tuto syntézu doprovázejí. V závěru této části jsou obecně charakterizovány i kompozity odvozené od MOF struktur, jejich aktuální i slibné využití.

MOFy umožňují celou škálu využití jako například pro úpravu vody, skladování nebo separaci plynů, jako adsorbenty nečistot.

Vývoj pokročilých materiálů je velmi významný díky současné poptávce po vysoce výkonných materiálech pro skladování a konverzi energie. Nedávné pokroky v materiálech souvisejících s MOFy ukázaly, že využití těchto materiálů jako prekurzorů je ideální cestou pro přípravu nových materiálů a pokročilých uhlíkových nanokompozitů s unikátní strukturou [30].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 SYNTÉZA A CHARAKTERIZACE

5.1 Chemikálie

Kyselina bifenyl -4,4'-dikarboxylová (H_2 bpdc, 97%, $M_w = 242,23$ g/mol)

Acetylacetonát kobaltnatý $Co(II)(Acac)_2$ (99%, $M_w = 257,15$ g/mol).

N, N' dimethylformamid DMF (pa)

Chloroform (pa)

Kyselina 2,2'-Bipyridin-4,4'-dikarboxylová (98%, $M_w = 244,20$ g/mol)

Kyselina 2,6 -Naftalen dikarboxylová (95%, $M_w = 216,19$ g/mol).

5.2 Přístrojová technika a charakterizační metody

5.2.1 Mikrovlnná syntéza

MOF materiály byly syntetizovány v mikrovlnném reaktoru ERTEC Magnum II (600 W; 2,45 GHz) vybaveném PTFE reakční nádobou (Obrázek 3). Výkon mikrovln byl nastaven na 50 % (300 W) a reakce byla prováděna ve 2 cyklech, přičemž doba každého cyklu byla 20 minut s přestávkou mezi nimi 5 minut.



Obrázek 3. Mikrovlnný reaktor ERTEC Magnum II

5.2.2 Prášková rentgenová difrakce

Práškové rentgenové difraktogramy byly pořízeny na difraktometru Rigaku MiniFlex 600 (Obrázek 4) s kobaltovou rentgenovou lampou (CoK_α , $\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$), (40 kV, 15 mA). Zpracování dat a výpočty velikosti krystalitů byly provedeny pomocí softwaru Rigaku PDXL2. Průměrná velikost krystalitů byla stanovena pomocí Scherrerovy rovnice:

$$d = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (1)$$

kde d je krystalická velikost, K je konstanta závislá na tvaru zrna (0,9), λ je vlnová délka, θ je Braggův odrazový úhel příslušné difrakční linie a β je plná šířka difrakce v polovině maxima.



Obrázek 4. Difraktometr Rigaku MiniFlex 600

5.2.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra FTIR byla měřena na spektrometru THERMO NICOLET 6700 (Obrázek 5) pomocí techniky ATR s diamantovým krystalem (rozlišení 2 cm^{-1} , $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).



Obrázek 5. Spektrometr THERMO NICOLET 6700

5.2.4 Termogravimetrická analýza a karbonizace

Termogravimetrické analýzy byly prováděny na termogravimetru Setaram LabSys Evo se senzorem TG / DSG v atmosféře vzduchu do 1000 °C (rychlost ohřevu 5 °C min⁻¹, průtok vzduchu 60 ml min⁻¹) a helia do 800 °C (rychlost ohřevu 5 °C min⁻¹, průtok helia 60 ml min⁻¹). Sušené prášky byly zahřívány v trubkové peci Nabertherm LE 4/11/R6 na 800 a 900 °C po dobu 1 hodiny v atmosféře argonu (rychlost ohřevu 5 °C min⁻¹).

5.2.5 Mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie a EDX analýza byly provedeny na elektronovém mikroskopu Nova NanoSEM (FEI) se Schottkyho zdrojem emisí elektronů (0,02 – 30 keV) a detektorem TLD při 5 kV. Pro EDX analýzu byla použita EDS platforma Octane plus (SDD detektor) od EDAX, AMETEK, Inc.

5.2.6 Magnetické vlastnosti

Měření magnetizace byla prováděna pomocí vibračního vzorkového magnetometru (Lake Shore 7407, USA) při pokojové teplotě (300 K) ve vzdušné atmosféře v rozsahu magnetického pole od -760 do +760 kA m⁻¹.

5.3 Syntéza

Syntéza materiálu Co-Bpdc v mikrovlnném reaktoru byla následující:

Co(II)(Acac)₂ (0,393 g - 1,53 mmol) byl rozpuštěn v 60 ml N, N'- dimethylformamidu (DMF) v teflonové nádobě. Po rozpuštění prekursoru kobaltu byla přidána kyselina bifenyl-4,4'-dikarboxylová (0,498 g - 2,06 mmol) a nádoba byla uzavřena a vložena do mikrovlnného reaktoru. Reakční směs byla zahřívána na 160 °C mikrovlnným zářením ve 2 cyklech, přičemž doba každého cyklu byla 20 minut s přestávkou 5 minut mezi cykly. Výkon mikrovln byl nastaven na 50 % (300 W). Reakce byla zastavena po 45 minutách. Záznam mikrovlnného reaktoru je ilustrován v doplňkových materiálech (viz příloha P I). Jakmile byla reakční směs ochlazená na 50 °C, byla vyjmuta z reaktoru. Výsledná fialová sraženina byla filtrována na Büchnerově nálevce, a nakonec promyta chloroformem. Fialový práškový produkt (Obrázek 10) byl sušen při teplotě 90 °C v sušárně a zvážen. Výtěžky všech tří produktů jsou zaznamenány v tabulce 1.

Příprava ostatních MOF struktur byla provedena stejným způsobem s navážkami, jak je uvedeno v Tabulce 1.

Tabulka 1. Příprava vzorků

Vzorek		Název	Navážka [g]	Počet molů [mmol]	Výtěžek [g]
Co-Bpdc	Prekurzor	Co(II)(Acac) ₂	0,393	1,53	0,367
	Linker	Kyselina bifenyl -4,4'-dikarboxylová	0,498	2,06	
Co-NBpdc	Prekurzor	Co(II)(Acac) ₂	0,393	1,53	0,352
	Linker	Kyselina 2,2'-bipyridin-4,4'-dikarboxylová	0,501	2,05	
Co-NDC	Prekurzor	Co(II)(Acac) ₂	0,393	1,53	0,334

	Linker	Kyselina 2,6 - naftalen dikarboxylová	0,444	2,05	
--	---------------	---	-------	------	--

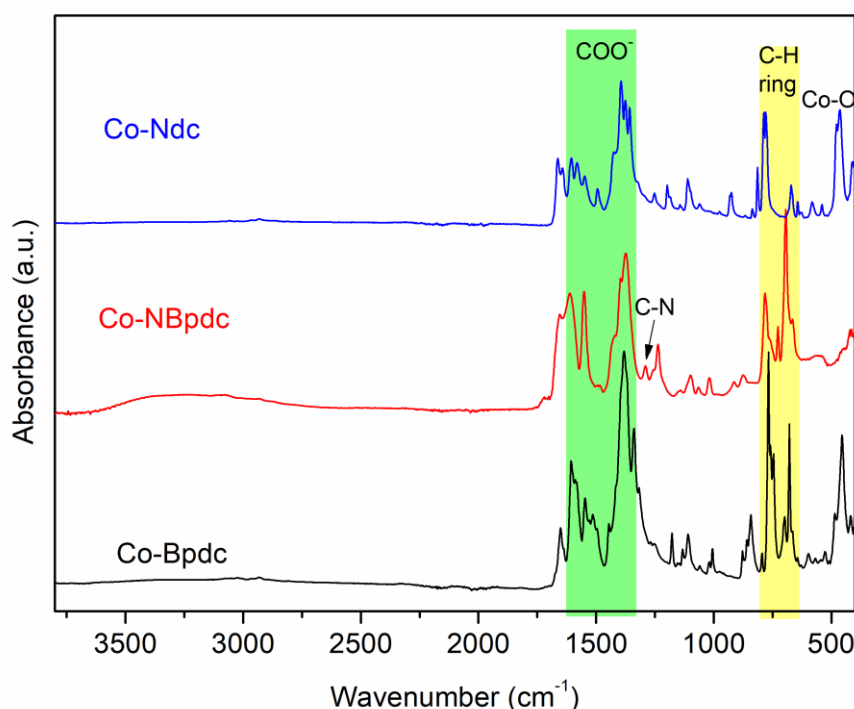
Teplotní transformace (karbonizace) MOF struktur na uhlíkové kompozity byla prováděna v trubkové peci pod inertní atmosférou argonu. Byly zvoleny teploty 800 a 900 °C a doba zahřívání na těchto teplotách byla 1 hodina. Rychlost ohřevu byla 5 °C min⁻¹. Závislost vlastností výsledných kompozitů na teplotě je diskutována v kapitole 6.2.

6 VÝSLEDKY A DISKUSE

6.1 Připravené MOF struktury

6.1.1 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Infračervená spektra nám ukazují, jaké funkční skupiny se ve struktuře produktu nachází.



Obrázek 6. Infračervená spektra MOF struktur

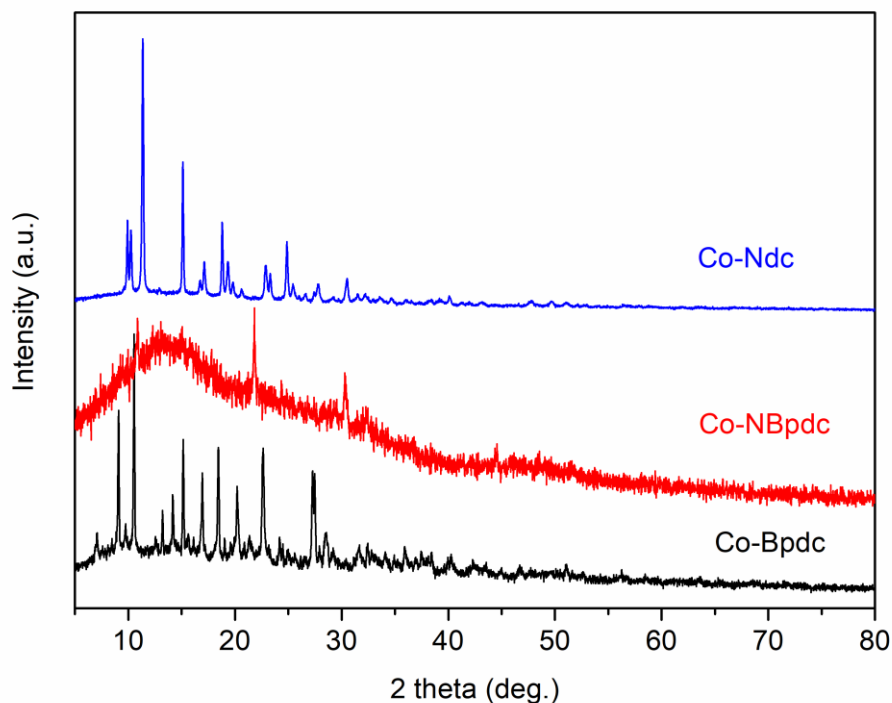
Obrázek 6 zobrazuje infračervená spektra pro všechny 3 vzorky. Ve všech třech vzorcích se nacházejí hlavní funkční skupiny: $-CH$, COO^- , $C-O$.

Absorpční pás charakterizující MOF struktury se nachází v oblasti 1380 cm^{-1} a je přiřazen k valenčním symetrickým (ν_{sym}) vibracím karboxylových COO^- skupin. Dále, vibrační pásy v oblasti $1540\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ jsou charakteristické pro valenční asymetrické (ν_{asym}) vibrace COO^- skupin. Absorpční pásy s hodnotami vlnočtů v rozmezí $670\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ odpovídají deformačním (tzv. aromatic ring out-of-plane) vibracím aromatických kruhů linkerů zabudovaných v MOF strukturách. Přítomnost rozpouštědla DMF absorbovaného materiálem je spojena s vibračními pásy o vlnočtech 1109 , 1254 a 1651 cm^{-1} představující

deformační vibrace CH_3 , valenční vibrace C-C/C-N a C=O . V infračerveném spektru vzorku Co-NBpdc v oblasti od 3000 cm^{-1} do 3600 cm^{-1} je vidět slabý široký vibrační pás, který je způsoben více příčinami jako např. vlhkost, pozůstatky z kyseliny (zbytkové OH skupiny), nebo NH vibrace. Vazby mezi kobaltem a kyslíkem jsou charakterizovány vibračními pásy v oblasti $450\text{--}470\text{ cm}^{-1}$.

6.1.2 Prášková rentgenová difrakční analýza (XRD)

Prášková rentgenová difrakční analýza byla použita pro studium krystalinity připravených MOF materiálů. Podle difrakční analýzy (Obrázek 7) lze u vzorků Co-Bpdc a Co-Ndc předpokládat krystalickou strukturu, která je charakteristická pro MOFy. Difraktogramy pozorované u připravených materiálů Co-Bpdc a Co-Ndc se liší od difraktogramů publikovaných MOF struktur na bázi kobaltu a příslušných linkerů, a tím pádem se můžeme domnívat, že struktury námi připravené jsou nové. Grafy vytvořené z naměřených dat pomocí XRD metody se nazývají difraktogramy.

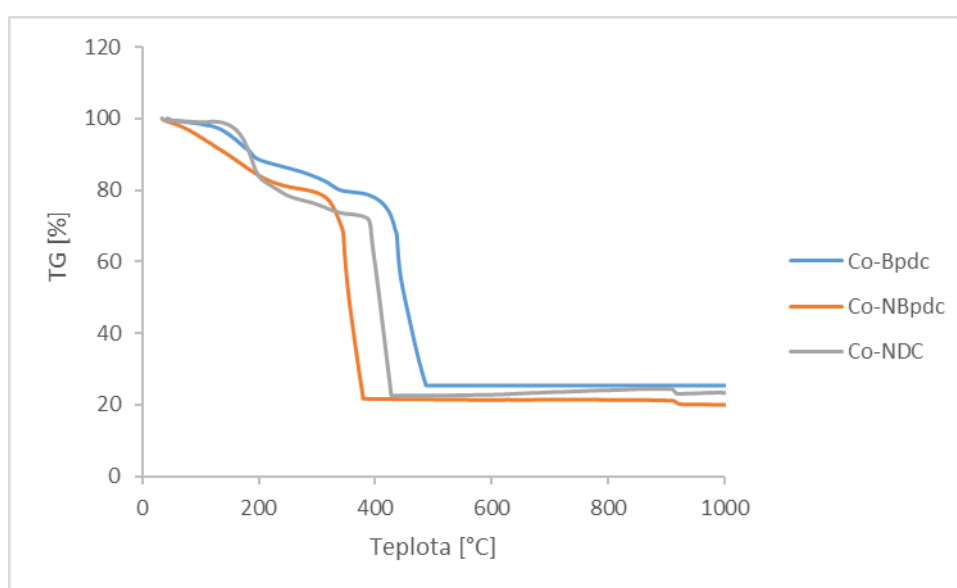


Obrázek 7. Difraktogramy MOF struktur před karbonizací

Difraktogram vzorku Co-NBpdc obsahuje amorfni široké difrakce a jeho krystalinita je tudíž nízká. U hodnot 22 a 30° 2 theta stupňů jsou vidět 2 difrakční linie. Nicméně jejich intenzita je nízká a dle průběhu difraktogramu a poměru signál/šum lze konstatovat, že materiál je spíše amorfni než krystalický.

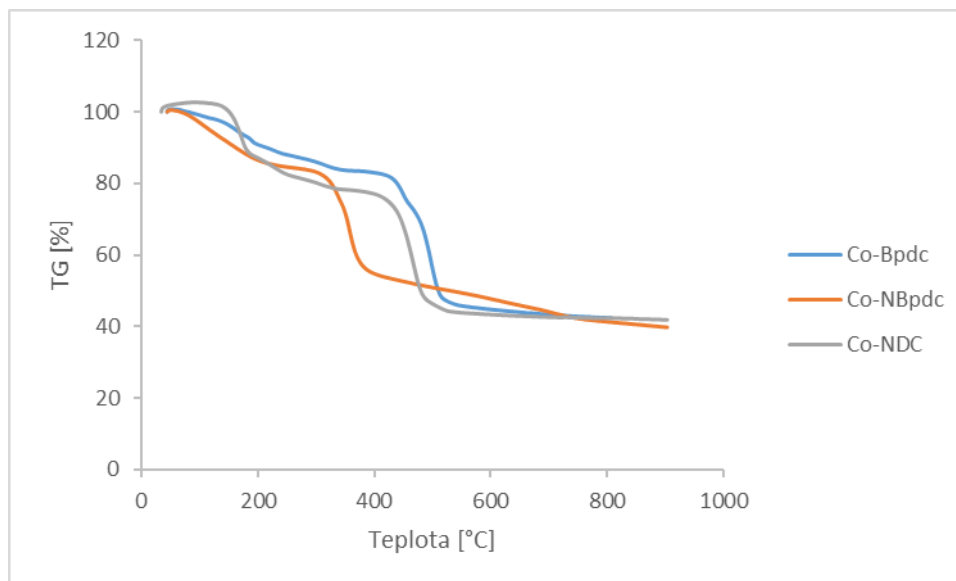
6.1.3 Termogravimetrická analýza (TG)

Tepelné chování připravených MOF struktur bylo sledováno pomocí termogravimetrické analýzy v atmosféře vzduchu a helia. Srovnání TG křivek v atmosféře vzduchu je zobrazeno na Obrázek 8.



Obrázek 8. TG křivky MOF struktur v atmosféře vzduchu

Obrázek 8 zobrazuje křivky získané při termogravimetrické analýze (TG), v atmosféře vzduchu do 1000 °C. Hmotnostní úbytek viditelný mezi 300 a 500 °C byl způsoben oxidací linkeru a uvolněním CO₂ a H₂O. V porovnání s TG v přítomnosti helia (Obrázek 9) za teploty do 900 °C je tady hmotnostní úbytek větší. Příčina většího úbytku je spálení linkeru v atmosféře vzduchu – jedná se o organickou látku. Při nižších teplotách (do 200 °C) se uvolňují těkavé produkty, hlavně rozpouštědla (DMF). Z termogravimetrické analýzy je vidět, že Co-NBpdc začíná degradovat jako první při teplotě 310 °C, a naopak vzorek Co-Bpdc je nejstabilnější a začíná degradovat až při 425 °C.



Obrázek 9. TG křivky MOF struktur v atmosféře helia

Obrázek 9 zobrazuje TG křivky Co-MOF struktur v atmosféře helia prováděnou do teploty 900 °C. Nedochozí ke spálení linkeru ale k jeho karbonizaci a uvolnění CO_2 , což je způsobeno rozkladem karboxylových skupin. Ionty kobaltu obsažené ve struktuře jsou redukovány na kovový kobalt.

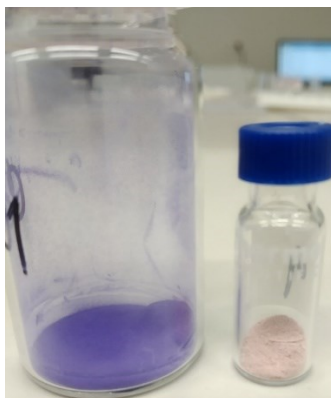
Tabulka 2. Zbytkové hmotnostní procenta po TG analýze

Vzorek	Vzduch [hm%]	Helium [hm%]
Co-Bpdc	25,3	42,4
Co-NBpdc	20	39,8
Co-NDC	23,4	41,9

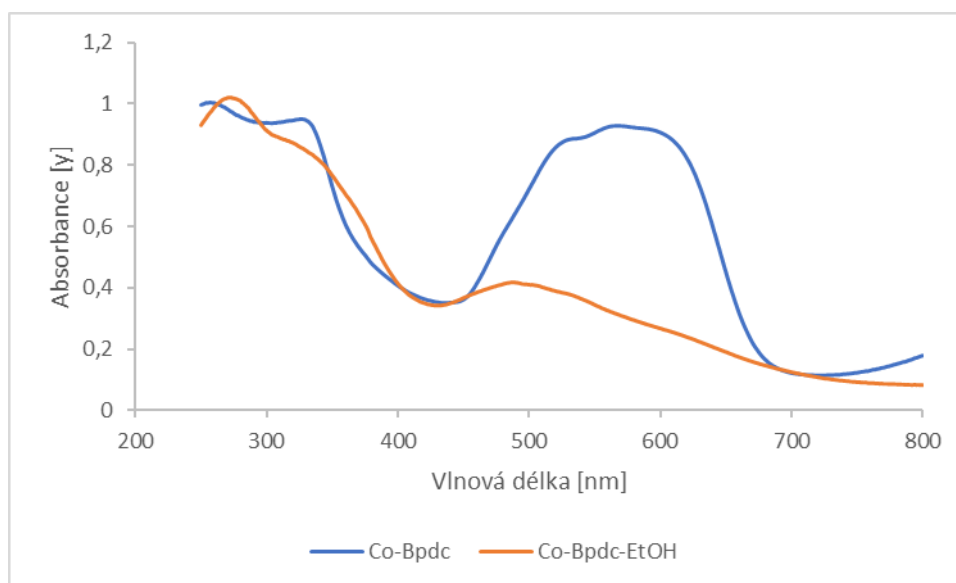
Zbytková hmotnost po TG analýze na vzduchu odpovídá anorganickému zbytku, což je v našem případě oxid kobaltu. S největší pravděpodobností jde o Co_3O_4 (Oxid kobaltnato-kobaltitý) [1]. Naopak po TG analýze v inertní atmosféře helia dochází ke karbonizaci a tvorbě nanokompozitu metalických nanočástic kobaltu a uhlíku. Díky obsahu uhlíku a kobaltu je zbytková hmotnost po TG analýze v heliu vyšší než v případě TG analýzy na vzduchu. Charakterizace nanokompozitu je diskutována v kapitole 6.2 (Nanokompozity Co/C odvozené z MOF struktur).

6.1.4 UV-Vis spektroskopie Co-Bpdc po reakci s alkoholem

Možná aplikace Co-Bpdc MOF struktury byla zkoumána v rámci možné odezvy na přítomnost alkoholu. Po expozici Co-Bpdc vzorku (fialovo-modrá barva) ethanolom, došlo k jasné změně barvy na světle růžovou (Obrázek 10). Tuto změnu jsme pozorovali i pomocí UV-Vis spektroskopie (Obrázek 11).



Obrázek 10. Vzorky Co-Bpdc



Obrázek 11. Absorpční spektra vzorku Co-Bpdc

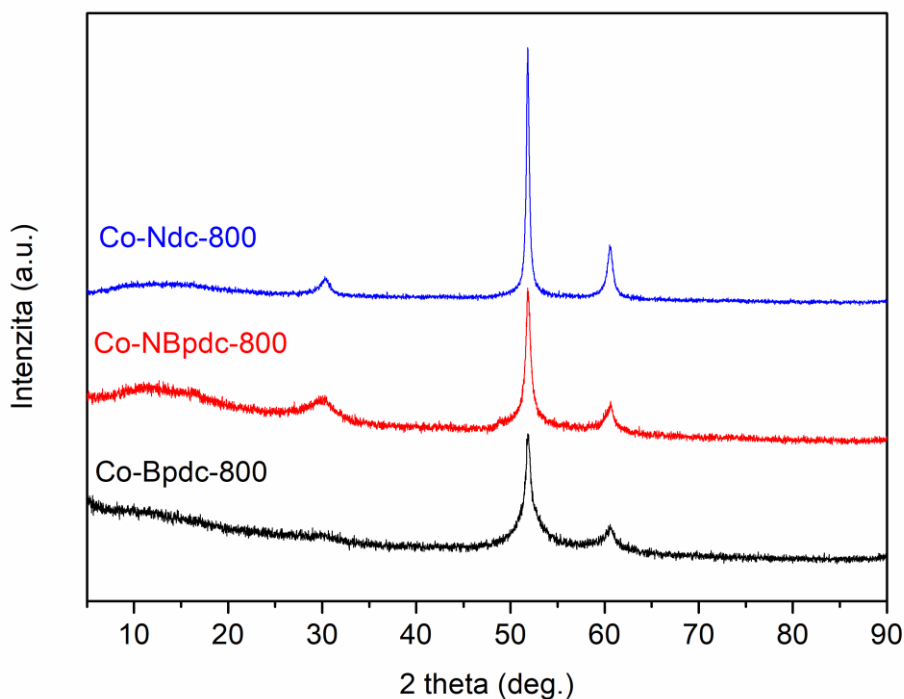
Na Obrázek 11 jsou vidět absorpční spektra před (modrá) a po (oranžová) expozici Co-Bpdc vzorku ethanolom. Je vidět, že dochází k jasné změně ve viditelné oblasti v rozmezí vlnových délek 460-680 nm. Změna barevnosti by mohla být využita například při přípravě senzorů pro detekci alkoholu.

6.2 Nanokompozity Co/C odvozené z MOF struktur

Nanokompozitní materiály byly získány zahříváním Co-MOF struktur v inertní atmosféře argonu, a to při teplotách 800 a 900 °C.

6.2.1 Prášková rentgenová difrakční analýza (XRD)

Prášková rentgenová difrakční analýza byla použita pro studium krystalických fází obsažených v nanokompozitech získaných karbonizací připravených MOF struktur. Podle difrakční analýzy bylo zjištěno, že všechny karbonizované vzorky obsahují difrakce při 52° a 60° 2 theta charakteristické pro kubickou (FCC) strukturu kovového kobaltu (referenční karta JCPDS 015-0806) [1]. Je tedy potvrzeno, že v uhlíkaté matici jsou obsaženy nanočástice kovového kobaltu.



Obrázek 12. Difraktorgramy MOF struktur po karbonizaci při teplotě 800 °C

Velikost krystalitů (Co nanočástic) dle Scherrerovy rovnice (1) je pro Co-Bpdc 12 nm, pro Co-NBpdc 15 nm a pro Co-NDC 35 nm. Málo intenzivní difrakce u 29° 2 theta jsou charakteristické pro strukturu grafitu.

6.2.2 Energiově disperzní spektrometrie (EDS)

Energiově disperzní spektrometrie byla použita pro analýzu prvkového složení připravených vzorků.

Tabulka 3. Elementární složení dle EDS

Vzorek		Prvek			
		C	N	O	Co
Co-Bpdc 800	Hmotnostní %	51,85	-	2,33	45,82
	Atomové %	82,19	-	2,78	15,02
Co-NBpdc 800	Hmotnostní %	56,65	0,62	0,89	41,86
	Atomové %	85,22	0,77	1,00	13,01
Co-NBpdc	Hmotnostní %	49,83	3,19	15,27	31,71
	Atomové %	70,69	3,88	16,26	9,17
Co-NDC 800	Hmotnostní %	51,45	-	0,45	48,1
	Atomové %	83,31	-	0,57	16,13

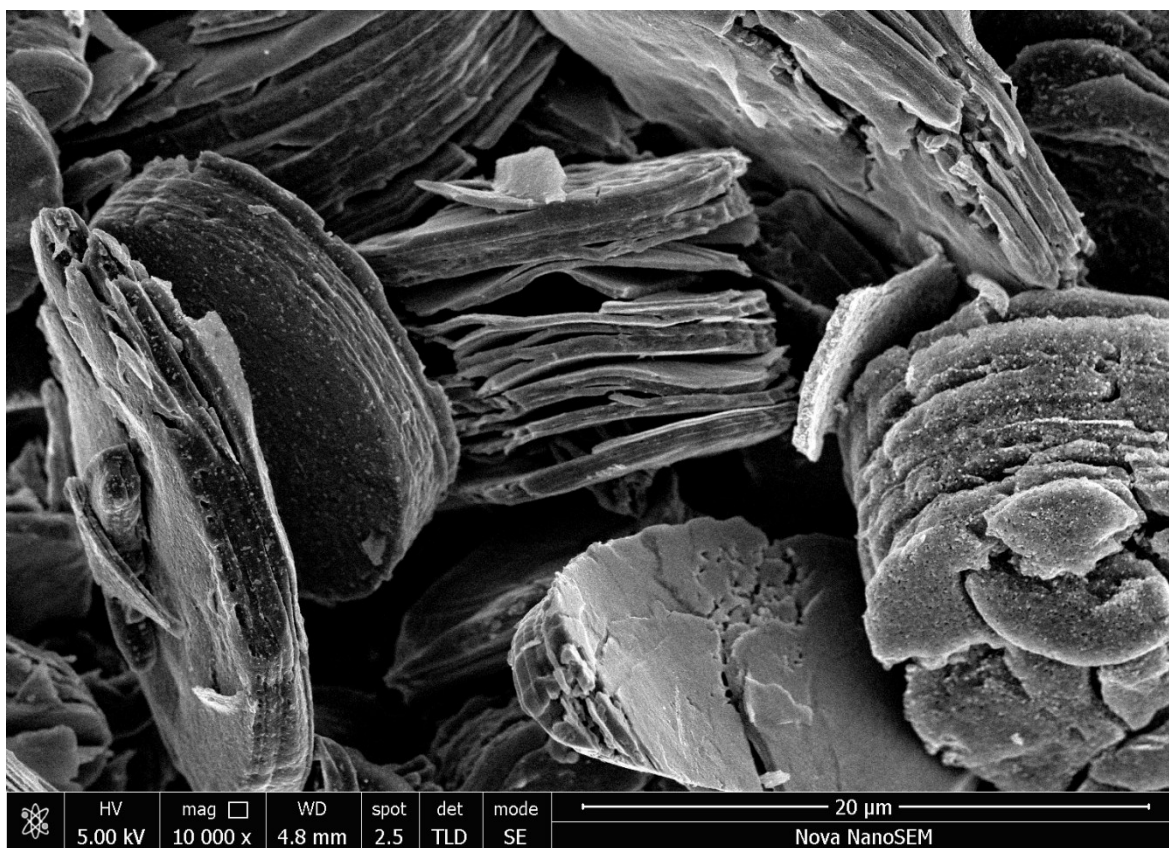
Tabulka 3 zobrazuje hmotnostní a atomová procenta jednotlivých prvků (C-uhlík, N-dusík, O-kyslík, Co-Kobalt) přítomných ve vzorcích karbonizovaných v atmosféře argonu při teplotě 800 °C. Díky použití linkeru obsahujícího dusík byl ve vzorku Co-NBpdc-800 výskyt dusíku předpokládán, avšak ve vyšším množství. Na základě toho byla provedena i EDS analýza stejného vzorku před karbonizací (Co-NBpdc) kde bylo 3,19 hm% dusíku což značí,

že během karbonizace se dusík ze vzorku uvolnil. Při porovnání obsahů kyslíku u všech vzorků byl nejvíce obsažen v Co-Bpdc-800 a to 2,33 hm%.

6.2.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

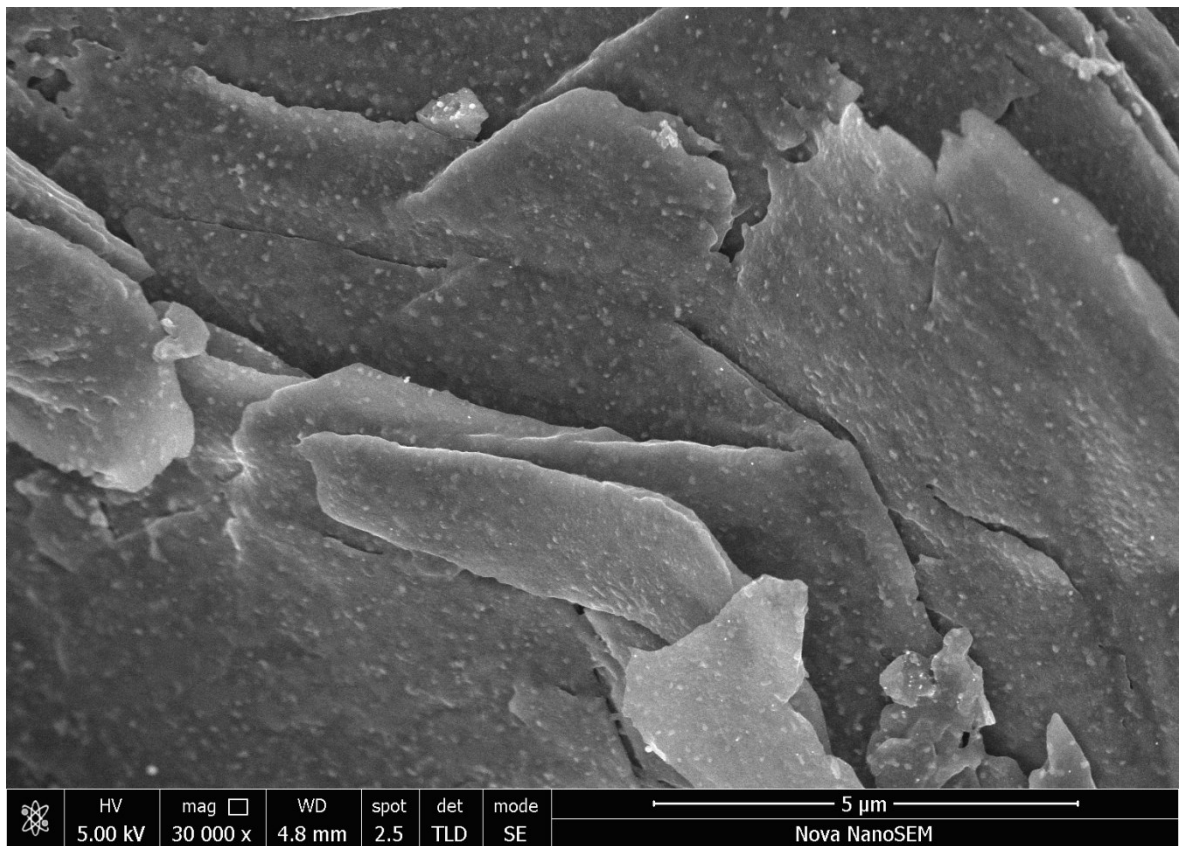
Skenovací elektronová mikroskopie byla použita pro studium struktury a morfologie získaných nanokompozitů na bázi kobaltu a uhlíku. Výsledný černobílý obraz vypovídá nejen o textuře povrchu ale i o prvkovém složení. Atomy s vyšším prvkovým číslem se na fotografii zobrazí jako světlejší.

Na níže přiložených fotografiích je znázorněna struktura vzorku Co-Bpdc zahřátého na 800 °C a 900 °C v atmosféře argonu. U vzorku Co-NBpdc a Co-NDC jsou zobrazeny jen snímky nanokompozitů získaných při teplotě 800 °C. Při teplotě 900 °C nenastala u těchto tvou vzorků žádná vizuální změna, která by byla vidět na SEM snímcích.



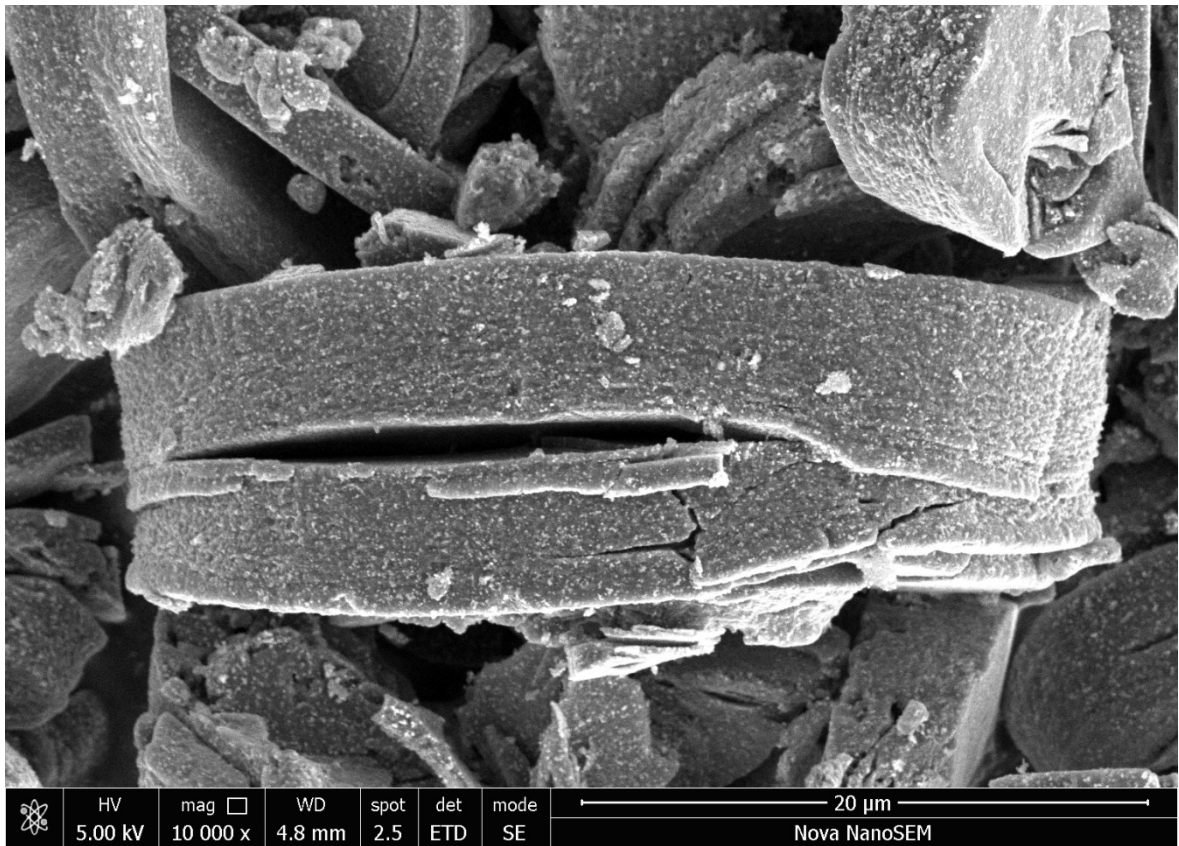
Obrázek 13. SEM snímek vzorku Co-Bpdc-800 10 000x zvětšeno

Na Obrázek 13 lze vidět strukturu připraveného vzorku Co-Bpdc po zahřátí na 800 °C při zvětšení 10 000x. Podle snímku vzorek vykazoval morfologii podobnou destičkám vytvořenou superpozicí diskových částic a dobře definovanou strukturou vrstvených disků/plátů.



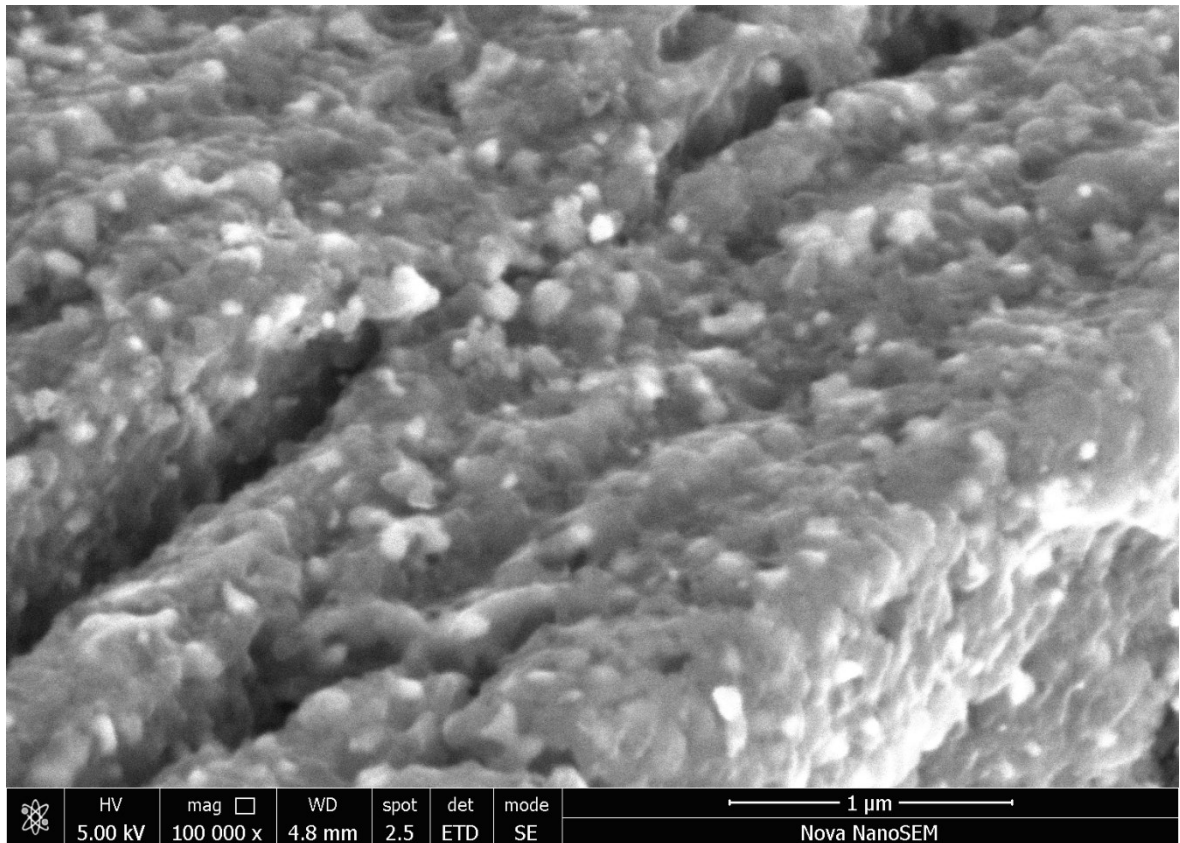
Obrázek 14. SEM snímek vzorku Co-Bpdc-800 30 000x zvětšeno

Na Obrázek 14 je vidět struktura vzorku Co-Bpdc po zahřátí na 800 °C při zvětšení 30 000x. Při detailnějším zvětšení proti Obrázek 13 jsou dobře rozpoznatelné nanočástice kobaltu (malé bílé skvrny/tečky) na vrstvených destičkách.



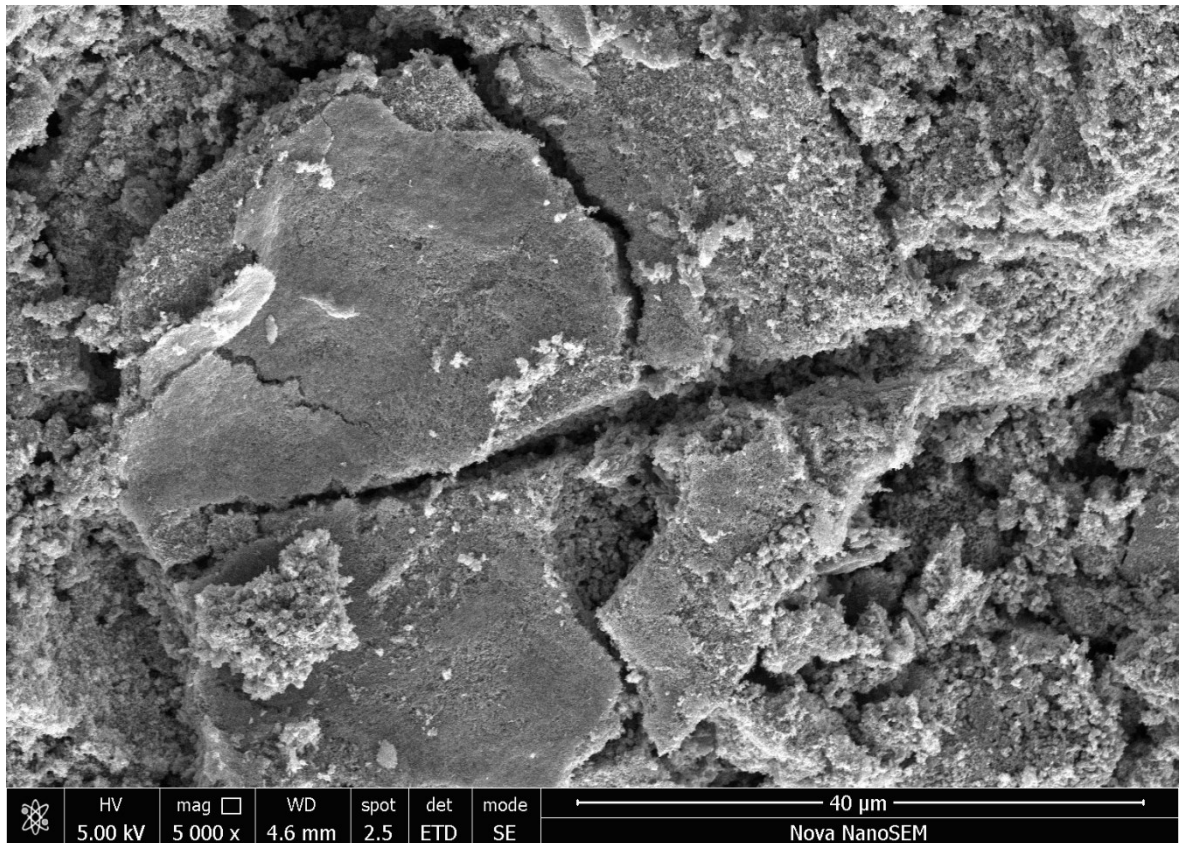
Obrázek 15. SEM snímek vzorku Co-Bpdc-900 10 000x zvětšeno

Obrázek 15 zobrazuje strukturu vzorku Co-Bpdc zahřátého na 900 °C při zvětšení 10 000x. Při zvyšující se teplotě se ztrácí vrstvená struktura a dochází k slinování plátů do většího celku.



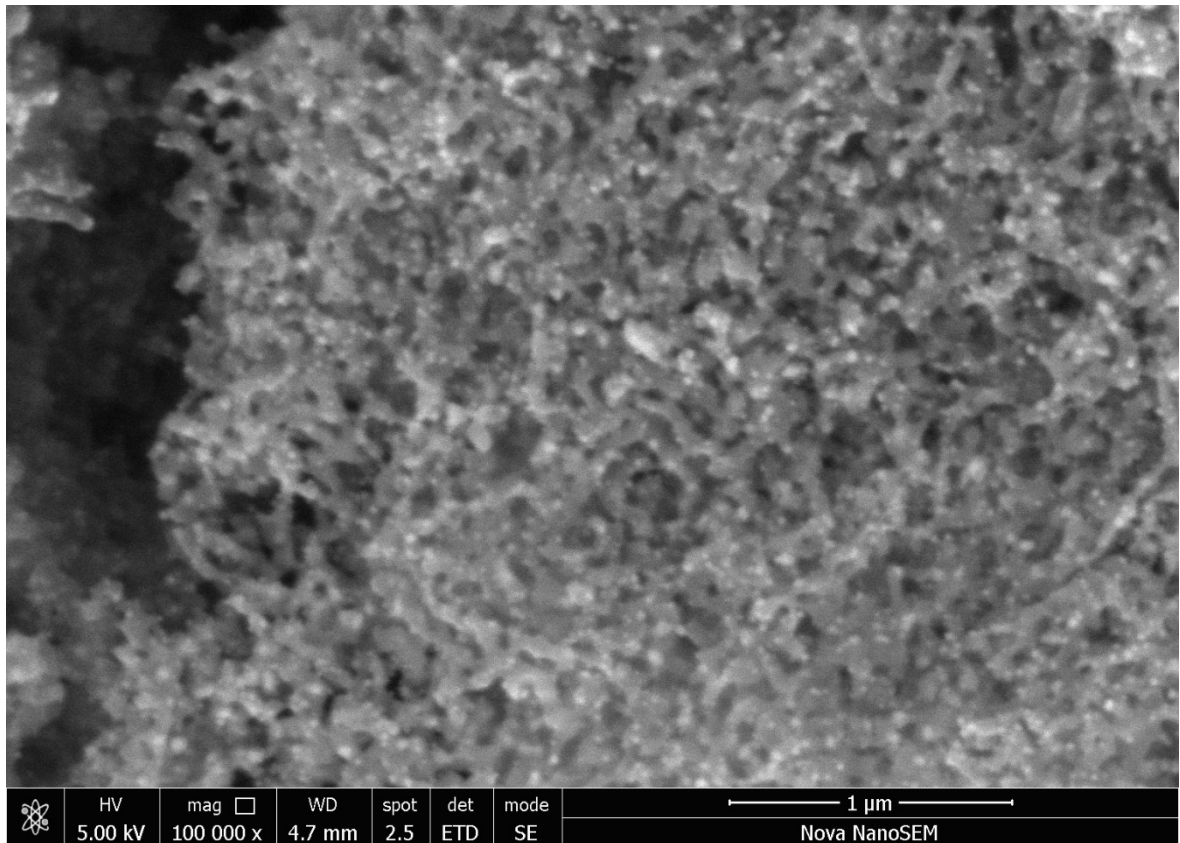
Obrázek 16. SEM snímek vzorku Co-Bpdc-900, 100 000x zvětšeno

Obrázek 16 zobrazuje strukturu vzorku Co-Bpdc karbonizovaného při 900 °C při zvětšení 100 000x. Je detailně vidět, že pláty neboli disky jsou spleené a vytváří tak celistvou strukturu. Při větším zvětšení než na Obrázek 15 jsou dobře rozpoznatelné částice kobaltu (malé bílé skvrny/tečky).



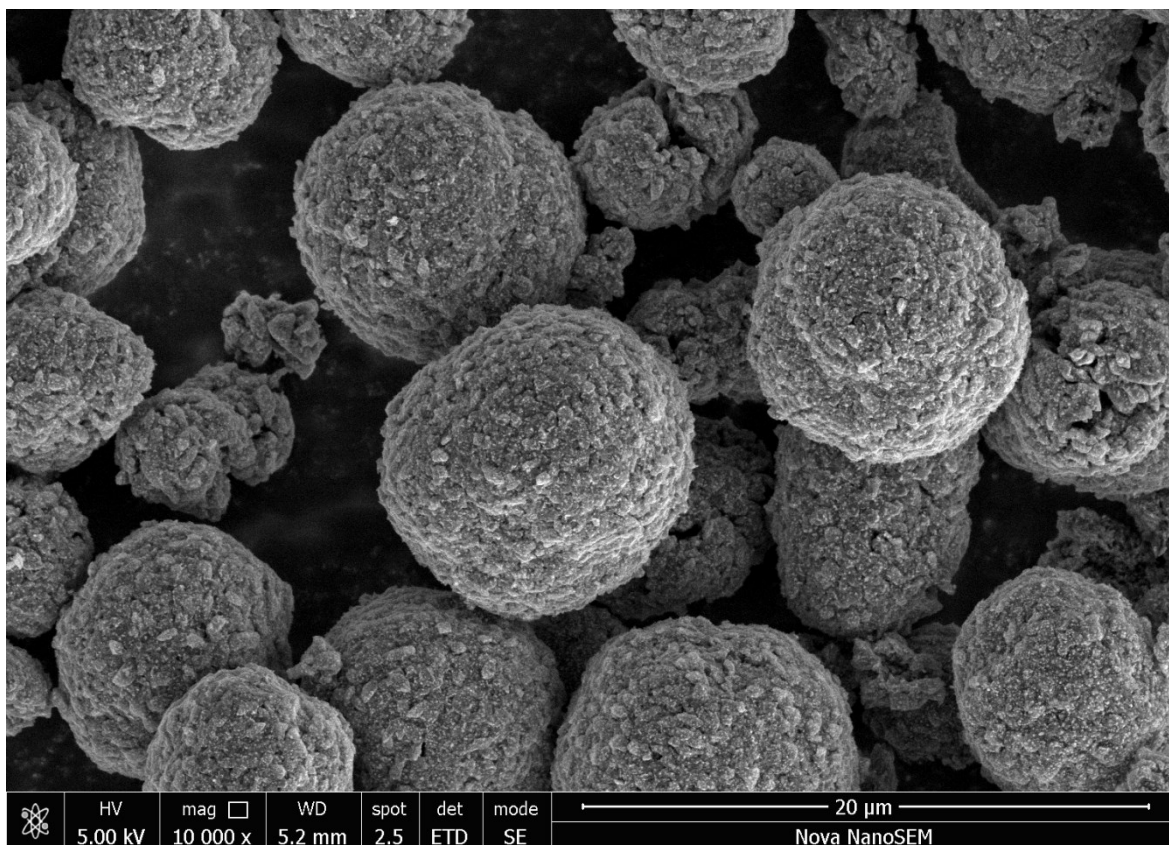
Obrázek 17. SEM snímek vzorku Co-NBpdc-800, 5 000x zvětšeno

Na Obrázek 17 je vyobrazena struktura nanokompozitu Co-NBpdc po zahřátí na 800 °C při zvětšení 5 000x. Tento vzorek vykazuje morfologii nějakých splených mikročástic a při porovnání se vzorkem Co-Bpdc-800 (Obrázek 13) se nejedná o jasně definovaný tvar.



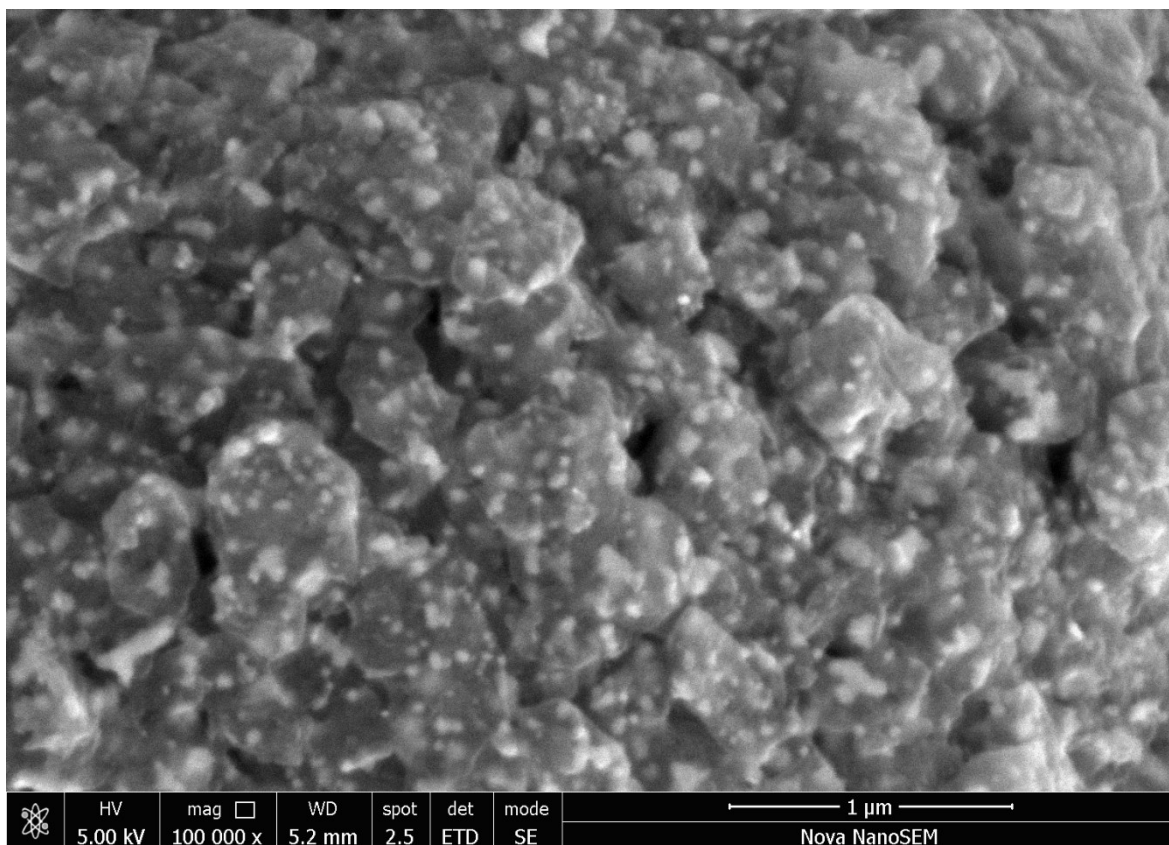
Obrázek 18. SEM snímek vzorku Co-NBpdc-800 100 000x zvětšeno

Na Obrázek 18 je zobrazena struktura vzorku Co-NBpdc-800 při zvětšení 100 000x. Vzorek dle fotografie vykazuje morfologii slepených mikročástic připomínající spíše houbovitou strukturu. Opět jsou dobře viditelné částice kobaltu (malé bílé skvrny/tečky).



Obrázek 19. SEM snímek vzorku Co-NDC-800, 10 000x zvětšeno

Na SEM snímku (Obrázek 19) je zobrazen vzorek Co-NDC-800 při zvětšení 10 000x. Částice nanokompozitu se shlukují do tvaru porézních kuliček o velikosti přibližně 10 mikrometrů.



Obrázek 20. SEM snímek vzorku Co-NDC-800, 100 000x zvětšeno

Na Obrázek 20 je zobrazen detail struktury vzorku Co-NDC-800 při zvětšení 100 000x. Struktura vzorku je složena z vločkovitých útvarů, které aglomerují do kuliček (Obrázek 19). Při detailnějším zvětšení jsou částice kobaltu velmi dobře viditelné v porovnání s ostatními vzorky. Čímž se nám potvrdili údaje získané pomocí metody XRD (6.2.1) kde bylo zjištěno, že částice kobaltu u tohoto vzorku jsou největší.

Je tedy viditelné, že s použitím různých linkerů vznikají rozdílné morfologie nanokompozitů odvozených od MOF struktur. Jedním z důvodů pro tvorbu těchto morfologií je orientace linkerů vůči atomům kobaltu ve výchozích MOF produktech.

6.2.4 Porosimetrie

Z publikovaných dat o kompozitech získaných karbonizací MOF struktur je vidět, že se jedná v převážné většině o porézní materiály. Z tohoto důvodu jsme porozitu zkoumali i u našich nanokompozitů. Hodnoty měrných povrchů $a_{s,BET}$ byly zjištěny pomocí dusíkové adsorpční/desorpční porosimetrie metodou BET [35].

Tabulka 4. Porosimetrie

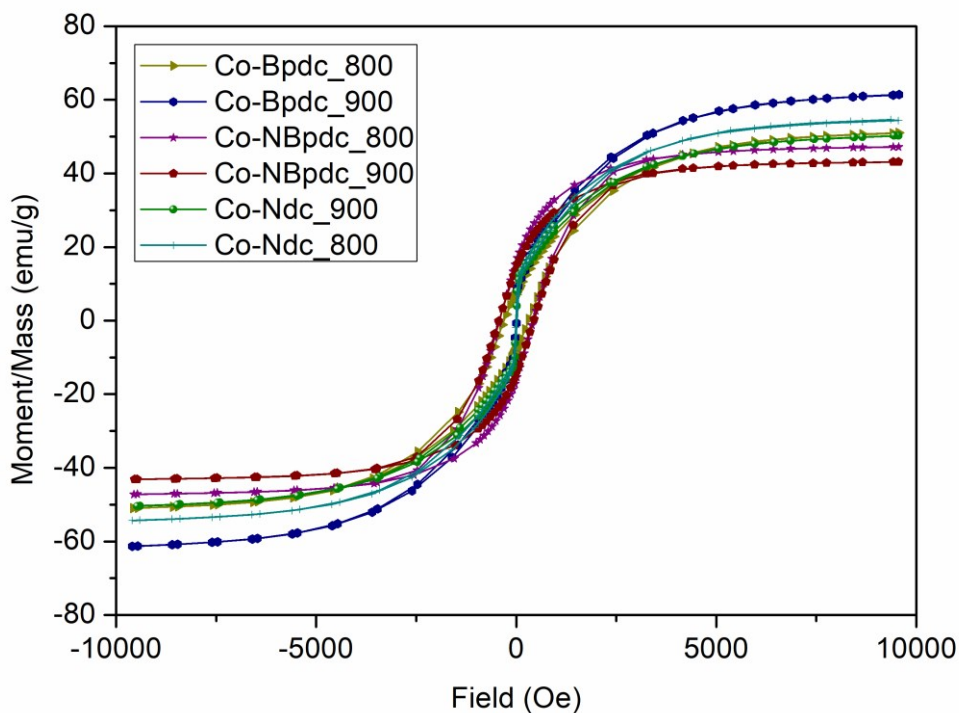
Vzorek (nanokompozit)	$a_{s,BET}$ [m ² g ⁻¹]	Total pore volume [cm ³ g ⁻¹]
Co-Bpdc-800	366	0,16
Co-Bpdc-900	120	0,13
Co-NBpdc-800	238	0,44
Co-NBpdc-900	248	0,50
Co-NDC-800	135	0,16
Co-NDC-900	107	0,14

V Tabulka 4 se nachází hodnoty měrného povrchu a objemu pórů námi připravených kompozitů získaných karbonizací při teplotě 800 °C a 900 °C v atmosféře argonu.

Vzorek Co-Bpdc-800 má velký měrný povrch 366 m²g⁻¹. Při teplotě 900 °C dojde v důsledku zhroucení struktury (slinování plátkovitých Co/C disků, Obrázek 16) tohoto vzorku ke snížení měrného povrchu na 120 m²g⁻¹. U vzorku Co-NBpdc-800 a Co-NBpdc-900 je vidět, že u obou teplot je měrný povrch relativně vysoký přes 200 m². Co-NBpdc-800 má hodnotu měrného povrchu 238 m²g⁻¹. Co-NBpdc-900 má měrný povrch o něco vyšší a to 248 m²g⁻¹. V obou případech byl zachován i vysoký objem pórů v porovnání s ostatními vzorky. Pro Co-NBpdc-800 je objem pórů 0,44 cm³g⁻¹ a pro Co-NBpdc-900 to je 0,50 cm³g⁻¹. Měrný povrch nanokompozitů získaného karbonizací Co-NDC vzorku byl nejmenší ze všech 3 vzorků. Pro Co-NDC-900 je tato hodnota 107 m²g⁻¹. Pro Co-NDC-800 byla hodnota měrného povrchu 135 m²g⁻¹ čili lehce vyšší než u vzorku Co-Bpdc-900. Celkové objemy pórů pro nanokompozity získané karbonizací u vzorků Co-Bpdc a Co-NDC byly nižší a téměř stejné pro obě teploty. Hodnoty měrného povrchu nanokompozitů jsou ovlivněny strukturou výchozích MOF materiálů a orientací linkerů vůči atomům kobaltu v jejich struktuře.

6.2.5 Magnetismus

Provedenými analýzami jsme zjistili, že kompozity vzniklé po karbonizaci MOF struktur obsahují kovový kobalt. Z hlediska obsahu kovového kobaltu jsme provedli měření magnetických vlastností nanokompozitů. Bylo dokázáno, že všechny vzorky vykazují ferromagnetický charakter. Magnetizační křivky jsou zobrazeny na Obrázek 21.



Obrázek 21. Magnetizační křivky MOF struktur

Hodnoty magnetizace jsou uvedeny v Tabulka 5. Nejvyšší magnetickou saturací vykazoval vzorek Co-Bpdc-900 a to 64 emu/g. Naopak nejnižší magnetická saturace byla pozorována u nanokompozitu Co-NBpdc-900 a to 33 emu/g.

Tabulka 5. Magnetická saturace MOF struktur

Vzorek	800 °C	900 °C
Co-Bpdc	51	64
Co-NBpdc	36	33
Co-NDC	50	48

Jak je vidět Tabulka 5, hodnoty magnetické saturace nanokompozitů získaných při teplotě 800 °C jsou v případě vzorků Co-NBpdc a Co-NDC nepatrně vyšší, než je tomu v případě nanokompozitů získaných při teplotě 900 °C. Naopak u nanokompozitu získaného karbonizací Co-Bpdc MOF vzorku došlo při vyšší teplotě k nárůstu magnetické saturace. Příčinou tohoto chování může být např. větší velikost Co nanočástic vlivem vyšší teploty. Získané hodnoty magnetické saturace a měrného povrchu vzorků mohou přinést aplikační potenciál v adsorbčních a separačních technikách, jako jsou např. procesy spojené s čištěním vod atd.

ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo připravit MOF struktury pomocí mikrovlnné syntézy, převést je na nanostrukturované kompozity na bázi uhlíku a následně zkoumat jejich chování a morfologii.

Byly připraveny 3 druhy MOF struktur na bázi kobaltu, se stejným výchozím prekurzorem (Acetylacetonát kobaltnatý Co (II)(Acac)_2). U každého vzorku byl pak použit jiný linker (viz. Tabulka 1. Příprava vzorků). Následně byla provedena karbonizace všech vzorků, nejprve při teplotě 800 °C a následně při teplotě 900 °C.

Prvním vzorkem byl MOF Co-Bpdc. Těsně po syntéze to byl fialový prášek. Z tohoto vzorku byl vytvořen další vzorek. Bylo zjištěno, že po reakci s alkoholem změnil barvu z fialové na světle růžovou. Pomocí metody UV-Vis spektroskopie jsme sledovali změnu v rozmezí vlnových délek 460-680 nm. Změna barevnosti by mohla být potenciálním využitím pro tento MOF, například při přípravě senzorů pro detekci alkoholu. Nanokompozit získaný karbonizací Co-Bpdc materiálu na 800 °C vykazoval nejvyšší měrný povrch, který ovšem při teplotě 900 °C klesl v důsledku slinutí plátek materiálu. V případě vzorku Co-Bpdc-900 bylo dosaženo nejvyšší magnetické saturace.

Jako druhý v pořadí byl připraven vzorek Co-NBpdc. U tohoto vzorku bylo cílem udržet dusík i po karbonizaci pro další potenciální využití. Bohužel tento cíl nebyl dosažen. Ve vzorku se sice po karbonizaci na 800 °C dusík nacházel ale po srovnání s Co-Bpdc vzorkem před karbonizací bylo zjištěno, že během karbonizace došlo k uvolnění dusíku ze struktury. Obsah dusíku ve vzorku stejně jako obsah všech prvků ve všech 3 vzorcích byl zjištěn pomocí metody EDS (viz. Tabulka 3. Elementární složení dle EDS). Následně bylo pomocí metody XRD (viz. 6.1.2) zjištěno, že struktura druhého vzorku je spíše amorfní, naopak u ostatních dvou vzorků byla prokázána krystalická struktura. Magnetická saturace druhého vzorku byla celkem nízká a po karbonizaci se ještě nepatrně snížila. Avšak v porovnání s třetím vzorkem měl tento MOF výrazně větší měrný povrch, který byl měřen v kapitole porosimetrie.

Třetím a zároveň posledním námi vyrobeným vzorkem byl MOF Co-NDC. Tento vzorek měl výrazně krystalickou strukturu. Po karbonizaci obsahoval nejvíce kobaltu, což bylo dobře vidět i na SEM snímku při zvětšení 100 000x (viz. Obrázek 20). Jeho hodnota magnetické saturace byla vysoká. Nicméně nanokompozit získaný karbonizací Co-Ndc vzorku měl nejnižší měrný povrch.

Z hlediska zkoumaných vlastností a získaných výsledků lze tvrdit, že materiály připravené karbonizací Co-MOF struktur mohou být přínosné pro aplikace vyžadující magnetické a porézní materiály.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SKODA, D.; KAZDA, T.; MUNSTER, L.; HANULIKOVA, B.; STYSKALIK, A.; ELOY, P.; DEBECKER, D. P.; VILCAKOVA, J.; CECH, O.; SIMONIKOVA, L.; et al. Microwave-assisted synthesis of platelet-like cobalt metal-organic framework, its transformation to porous layered cobalt-carbon nanocomposite discs and their utilization as anode materials in sodium-ion batteries. *J. Energy Storage* [online], 2020, 27, 101113 S. [cit.2021-02-01] Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X19310783?via%3Dihub>
- [2] YANG, P.; et al. *THE CHEMISTRY OF NANOSTRUCTURED MATERIALS*. New Jersey: World Scientific Publishing, 2003. 386 s.
- [3] BRYCHTOVÁ, M. a DOLEŽEL, P. STRUKTURA, VLASTNOSTI A POTENCIÁL MOF. *Chemagazin* [online]. 2010, XX (4), 14-17 [cit. 2021-02-07]. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHXX_4_cl4.pdf
- [4] DÜREN, T.; BAE, Y.; SNURR, R. *Using molecular simulation to characterise metal-organic frameworks for adsorption applications*. *Chemical Society Review*. 2009, vol. 38, is. 5, s. 1237–1247.
- [5] NOUAR, F.; et al. *Zeolite-like Metal-Organic Frameworks (ZMOFs) as Hydrogen Storage Platform: Lithium and Magnesium Ion-Exchange and H₂-(rho-ZMOF)*. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, vol. 131, is. 8, s. 2864–2870.
- [6] HALPER, S.; et al. *Topological Control in Heterometallic Metal-Organic Frameworks by Anion Templating and Metalloligand Design*. *Journal of the American Chemical Society*. 2006, vol. 128, is. 47, s. 15255–15268.
- [7] KUPPLER, R.; et al. *Potential applications of metal-organic frameworks*. *Coordination Chemistry Reviews*. 2009, vol. 253, is. 23–24, s. 3042–3066.
- [8] SERRE, C.; et al. *Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III) - Based Solids: MIL-53 or CrIII (OH) • {O₂C-C₆H₄-CO₂} • {HO₂C-C₆H₄-CO₂H} x •H₂O_y*. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, vol. 124, is. 45, s. 13519–13526.
- [9] DYBTSEV, D.; CHUN, H.; KIM, K. *Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal-Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior*. *Angewandte Chemie*. 2004, vol. 43, is. 38, s. 5033–5036.
- [10] KURMOO, M. *Magnetic metal-organic frameworks*. *Chemical Society Review*. 2009, vol. 38, is. 5, s. 1353–1379.

- [11] LAMIA, N.; et al. *Adsorption of propane, propylene and isobutane on a metal–organic framework: Molecular simulation and experiment*. Chemical Engineering Science. 2009, vol. 64, is. 14, s. 3246–3259.
- [12] WANG, Q.; JOHNSON, J. *Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores*. Journal of Chemical Physics. 1999, vol. 110, s. 577.
- [13] DINCA, M.; LONG, J. *Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks with Exposed Metal Sites*. Angewandte Chemie. 2008, vol. 47, is. 36, s. 6766–6779.
- [14] LOW, J.; SNURR, R.; YAGHI, O. *The Design of Metal Organic Frameworks for the Separation of Carbon Dioxide From Flue Gas and Gasification Streams*. In Proceedings of the Fourth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration [online], 2005, [cit. 2021-03-10], Dostupné z: <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/carbon-seq/Poster%20234.pdf>
- [15] VERMOORTELE, F.; BUEKEN, B.; BARS, G. L.; VANDICHEL, M.; HOUTHOOFD, K.; VIMONT, A.; DATURI, M.; WAROQUIER, M. *Chem. Soc.*, 2013, 135, 11465–11468.
- [16] MANNA, K.; ZHANG, T.; CARBONI, M.; ABNEY, W. C.; LIN, W. *Chem. Soc.*, 2014, 136, 13182–13185.
- [17] WANG, C.; XIE, Z.; DEKRAFFT, K. E.; LIN, W.; *Chem. Soc.*, 2011, 133, 13445–13454.
- [18] MA, L.; ABNEY, C.; LIN, W.; *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1248-1256.
- [19] HUXFORD, R. C.; ROCCA, J. D.; CURR. W.; *Chem. Biol.*, 2010, 14, 262-268.
- [20] ONDRUŠOVÁ, Soňa. *Produkce singletového kyslíku organokovovými sítěmi: Použití MOFů*. Praha, 2017. [cit. 2021-03-14] Dostupné také z: https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/87650/BPTX_2016_1_11310_0_444565_0_181592.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce Kamil Lang.
- [21] HINKS, N., et al. *Metal organic frameworks as NO delivery materials for biological applications*. Microporous and Mesoporous Materials. 2010, vol. 129, is. 3, s. 330–334.

- [22] TAYLOR, K.; RIETER, W.; LIN, *Manganese-Based Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Magnetic Resonance Imaging*. Journal of the American Chemical Society. 2008, vol. 130, is. 44, s. 14358–1435.
- [23] ACHMANN, S., et al. *Metal-Organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase*. *Sensors*. 2009, vol.9, is. 3, s. 1574–1589.
- [24] LEE, J. H.; JAWORSKI, J.; Jung, H. J.; *Nanoscale*, 2013, 5, 8533–8540.
- [25] WEBER, I. T.; DE MELO, A. J. G.; LUCENA, M. A. M.; RODRIGUES, M. O.; ALVES, S.; *Anal. Chem.*, 2011, 83, 4720–4723.
- [26] WANG, J. H.; LI, M.; LI, D.; *Chem. Sci.*, 2013, 4, 1793–1801.
- [27] YU, Y.; MA, J. P.; DONG, Y. B.; *CrystEngComm*, 2012, 14, 7157–7160.
- [28] XU, H.; RAO, X.; GAO, J.; YU, J.; WANG, Z.; DOU, Z.; CUI, Y.; YANG, Y.; CHEN, B.; QIAN, G.; *Chem. Commun.*, 2012, 48, 7377–7379.
- [29] HÁJEK, Milan. *MIKROVLNY V AKCI* [online]. Praha: Ústav chemických procesů AV ČR, 2006 [cit. 2021-03-14]. Dostupné z: <http://golem.fjfi.cvut.cz/wiki/Diagnostics/Basic/ElectronDensity/instructions/Mikrovlny%20v%20akci.pdf>
- [30] YANG, W.; LI, X.; LI, Y.; ZHU, R.; PANG, H.; *Applications of metal–organic-framework-derived carbon materials*, *Adv. Mater.*, 1804740 (2018), Article 1804740, 10.1002/adma.201804740.
- [31] EMRAN M. Y., SHENASHEN M. A., MORITA H., S. A. EL-SAFETY, *Healthcare Mater.* 2018, 7, 1701459.
- [32] ZOU, F.; CHEN, Y.; LIU, K.; YOU, Z.; LIANG, W.; BHAWAY, S.; GAO, M.; ZHU, Y.; *ACS Nano* 2016, 10, 377.
- [33] ZOU, G.; HOU, H.; GE, P.; HUANG, Z.; ZHAO, G.; YIN, D.; JI, X.; *Metal-organic framework-derived materials for sodium energy storage*, *Small*, 14 (2018), Article 1702648, 10.1002/sml.201702648.
- [34] WANG, P. Y.; LANG, J. W.; LIU, D. X.; YAN, X. B.; *Chem. Commun*, 2015, 51, 11370.
- [35] LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M.; *Surface Area Analysis from the Langmuir and BET Theories, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, Netherlands, 2004, pp. 58–81, https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3_5.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MOF Metal-organic framework (Kovový organický rámec)

PCP Porézní koordinační polymer

SBU Sekundární stavební jednotky

ZMOF Zeolite-like MOF

UMC Nasycená kovová centra

PTFE Polytetrafluoretylen

ATR Metoda-Zeslabený úplný obraz

DMF Dimetylformamid

BET Povrchová analýza

% Procento

např. Například

atd. A tak dále

°C Stupeň Celsia

eV Elektronvolt

FCC Kubická plošně centrovaná struktura

CVD Metoda chemického rozkladu par

NPC Nanoporézní uhlík

SC Superkondenzátory

MPC Magnetický porézní uhlík

ssDNA jedno-vláknová DNA

Li-HSC Lithium-iontové hybridní superkondenzátory

LIB Lithium-iontové baterie

RuO₂/PC oxid ruthenitý zabudovaný do nanoporézního uhlíkového materiálu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Schéma MOF struktury	11
Obrázek 2. Uhlíkové materiály odvozené od MOF struktur a jejich využití.....	21
Obrázek 3. Mikrovlnný reaktor ERTEC Magnum II.....	27
Obrázek 4. Difraktometr Rigaku MiniFlex 600.....	28
Obrázek 5. Spektrometr THERMO NICOLET 6700	29
Obrázek 6. Infračervená spektra MOF struktur	32
Obrázek 7. Difraktorgramy MOF struktur před karbonizací	33
Obrázek 8. TG křivky MOF struktur v atmosféře vzduchu.....	34
Obrázek 9. TG křivky MOF struktur v atmosféře helia	35
Obrázek 10. Vzorky Co-Bpdc	36
Obrázek 11. Absorpční spektra vzorku Co-Bpdc	36
Obrázek 12. Difraktorgramy MOF struktur po karbonizaci při teplotě 800 °C	37
Obrázek 13. SEM snímek vzorku Co-Bpdc-800 10 000x zvětšeno	39
Obrázek 14. SEM snímek vzorku Co-Bpdc-800 30 000x zvětšeno	40
Obrázek 15. SEM snímek vzorku Co-Bpdc-900 10 000x zvětšeno	41
Obrázek 16. SEM snímek vzorku Co-Bpdc-900, 100 000x zvětšeno	42
Obrázek 17. SEM snímek vzorku Co-NBpdc-800, 5 000x zvětšeno	43
Obrázek 18. SEM snímek vzorku Co-NBpdc-800 100 000x zvětšeno	44
Obrázek 19. SEM snímek vzorku Co-NDC-800, 10 000x zvětšeno	45
Obrázek 20. SEM snímek vzorku Co-NDC-800, 100 000x zvětšeno	46
Obrázek 21. Magnetizační křivky MOF struktur.....	48

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Příprava vzorků.....	30
Tabulka 2. Zbytkové hmotnostní procenta po TG analýze.....	35
Tabulka 3. Elementární složení dle EDS	38
Tabulka 4. Porosimetrie	47
Tabulka 5. Magnetická saturace MOF struktur	48

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Záznam z mikrovlnného reaktoru ETREC Magnum II. Příprava vzorku Co-Bpdc.

