

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Syntéza a adsorpční vlastnosti koordinačních polymerů na bázi  
zirkonu a karboranů

Bc. Vít Veverka

Diplomová práce

2019

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Vít Veverka**  
Osobní číslo: **C17510**  
Studijní program: **N1407 Chemie**  
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**  
Název tématu: **Syntéza a adsorpční vlastnosti koordinačních polymerů na bázi zirkonu a karboránů**  
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Na základě informací z dostupných literárních zdrojů shrňte základní znalosti o syntéze, struktuře a adsorpčních vlastnostech zirkonových koordinačních polymerů a polymerů využívajících karboránových jednotek jako linkerů.
2. Proveďte na základě ověřených a v literatuře dostupných postupů syntézu UiO-66 materiálu.
3. Podrobte syntetizovaný UiO-66 materiál základní strukturní charakterizaci (měření XRD, SEM a N<sub>2</sub> adsorpční isotermy) a porovnejte s publikovanými charakteristikami. Zhodnoťte, zda Vámi připravený materiál splňuje charakteristické vlastnosti UiO-66, který je používán jako srovnávací standard při studiu Zr-koordinačních polymerů.
4. Proveďte texturní charakterizaci předložených Zr-karboránových koordinačních polymerů.
5. U všech zkoumaných vzorků proměřte adsorpční izotermy CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>, určete adsorpční tepla a separační selektivity vypočítané pomocí IAST a výsledky jednotlivých Zr-karboránových materiálů porovnejte mezi sebou a s UiO-66 standardem.
6. Zhodnoťte získaná experimentální data a diskutujte je s dostupnými informacemi z odborné literatury.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.**

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Kutné Hoře dne 9. 5. 2019

Vít Veverka

## **Poděkování**

V první řadě bych chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Romanu Bulánkovi, Ph.D., za odborné vedení a cenné rady při zpracování této práce. Dále bych chtěl poděkovat Istvánu Boldogovi, Ph.D., za odborné připomínky a rady. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mé rodině za jejich podporu v průběhu mého studia.

## **ANOTACE**

Tato diplomová práce se věnuje koordinačním polymerům na bázi zirkonu a karboranů. V první části práce je nejdříve vysvětlena struktura, vlastnosti a syntéza koordinačních polymerů a dále teorie adsorpce. Experimentální část se zabývá syntézou zirkonového koordinačního polymeru UiO-66 a dále charakterizací a adsorpčními vlastnostmi UiO-66 a koordinačních polymerů na bázi zirkonu a karboranů.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

koordinační polymer, UiO-66, karborany, adsorpce, separace, methan, oxid uhličitý, vodík

## **TITLE**

Synthesis and adsorption properties of coordination polymers based on zirconium and carboranes

## **ANNOTATION**

This thesis deals with coordination polymers based on zirconium and carboranes. Structure, properties and synthesis of coordination polymers and theory of adsorption are described in the first part. Experimental part is focused on synthesis of coordination polymer UiO-66 and characterization and adsorption properties of UiO-66 and coordination polymers based on zirconium and carboranes.

## **KEYWORDS**

coordination polymer, UiO-66, carboranes, adsorption, separation, methane, carbon dioxide, hydrogen

# OBSAH

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>KOORDINAČNÍ POLYMERY</b>                                 | <b>14</b> |
| 1.1      | Struktura . . . . .   | 15        |
| 1.2      | Vlastnosti . . . . .  | 15        |
| 1.2.1    | Breathing efekt . . . . .                                   | 16        |
| 1.2.2    | Katalýza . . . . .  | 17        |
| 1.2.3    | Adsorpce vodíku . . . . .                                   | 18        |
| 1.2.4    | Adsorpce methanu . . . . .                                  | 19        |
| 1.2.5    | Adsorpce oxidu uhličitého . . . . .                         | 20        |
| 1.3      | Syntéza . . . . .   | 21        |
| 1.4      | Ligandy a SBU jednotky . . . . .                            | 24        |
| 1.4.1    | Karboxylátové ligandy . . . . .                             | 24        |
| 1.4.2    | N-heterocyklické ligandy . . . . .                          | 25        |
| 1.4.3    | Fosfonátové ligandy . . . . .                               | 26        |
| 1.4.4    | Zirkonové koordinační polymery . . . . .                    | 27        |
| 1.5      | Karboranové koordinační polymery . . . . .                  | 29        |
| <b>2</b> | <b>TEORETICKÁ ČÁST</b>                                      | <b>33</b> |
| 2.1      | Adsorpční izotermy . . . . .                                | 33        |
| 2.1.1    | Charakterizace využitím adsorpce N <sub>2</sub> . . . . .   | 37        |
| 2.2      | Definice a způsoby určení adsorpčního tepla . . . . .       | 37        |
| 2.3      | Koadsorpce a způsoby určení adsorpční selektivity . . . . . | 38        |
| 2.3.1    | Metoda IAST . . . . .                                       | 39        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>3</b> | <b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>  | <b>42</b> |
| 3.1      | Použité chemikálie . . . . .  | 42        |
| 3.2      | Použitá přístrojová technika a pomůcky . . . . .                      | 42        |
| 3.3      | Syntéza UiO-66 . . . . .  | 43        |
| 3.4      | Zirkonové koordinační polymery s karboranovými linkery . . . . .      | 43        |
| 3.5      | Adsorpční izotermy . . . . .  | 44        |
| 3.5.1    | Příprava vzorků a odplynění . . . . .                                 | 44        |
| 3.6      | Měření adsorpčních izoterem . . . . .                                 | 44        |
| 3.7      | Dusíková izoterma a texturní vlastnosti . . . . .                     | 45        |
| 3.8      | Adsorpce H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> . . . . . | 45        |
| 3.9      | Adsorpční selektivity pro CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> . . . . . | 47        |
| <b>4</b> | <b>VÝSLEDKY A DISKUSE</b>   | <b>48</b> |
| 4.1      | Prášková rentgenová difrakční analýza . . . . .                       | 48        |
| 4.2      | Adsorpční izoterma N <sub>2</sub> a texturní vlastnosti . . . . .     | 49        |
| 4.3      | Adsorpční izotermy H <sub>2</sub> . . . . .                           | 53        |
| 4.4      | Adsorpční izotermy CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> . . . . .        | 58        |
| 4.5      | Adsorpční tepla . . . . .   | 65        |
| 4.6      | Adsorpční selektivity CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> . . . . .      | 68        |
| <b>5</b> | <b>ZÁVĚR</b>  | <b>72</b> |



# SEZNAM ILUSTRACÍ

|    |  |    |
|----|--|----|
| 1  | Nárůst počtu nových typů koordinačních polymerů v posledních 50 letech [4] . . . . .   | 14 |
| 2  | Změna struktury koordinačního polymeru při adsorpci cizí molekuly, obrázky <b>(a)</b> , <b>(b)</b> a <b>(c)</b> patří postupně k prvnímu, druhému a třetímu typu koordinačních polymerů vykazujících breathing efekt [9] . . . . . | 16 |
| 3  | Příklad reakce katalyzované koordinačním polymerem HKUST-1 [12] .  | 17 |
| 4  | Závislost adsorbovaného množství H <sub>2</sub> na tlaku pro HKUST-1 (Cu-BTC), IRMOF-1, zeolit Na-X, porézní uhlíkový materiál (Carbon) a porézní polymer (Methyl Trip-PIM) [15] . . . . .   | 18 |
| 5  | Adsorpce CH <sub>4</sub> na koordinační polymer MOF-5 při různých teplotách [14]   | 20 |
| 6  | Adsorpční izotermy CO <sub>2</sub> pro různé koordinační polymery [20] . . . . .   | 21 |
| 7  | Vliv koncentrace reaktantů na výslednou strukturu koordinačního polymeru, <b>(a)</b> nízká koncentrace, <b>(b)</b> vysoká koncentrace [22] . . . . .   | 22 |
| 8  | Ligandy tvořící koordinační polymery SNU-70 (nahore) a SNU-71 (dole). Ligand s dvojnou vazbou v postranním řetězci způsobí vznik interpenetrovaného materiálu [25] . . . . .   | 23 |
| 9  | Imidazol . . . . .   | 26 |
| 10 | Vazebný úhel u zeolitů a ZIF koordinačních polymerů [29] . . . . .   | 26 |
| 11 | Příklady sloučenin na bázi imidazolu [29] . . . . .  | 26 |
| 12 | fenylen-1,4-bis(fosfonová kyselina) . . . . .  | 27 |
| 13 | Karboranová jednotka [39] . . . . .  | 29 |
| 14 | Příklady karboranových linkerů. Karboranová jednotka tvořená 12, respektive 10 atomy, tj. 10 a 8 atomy bóru a 2 atomy uhlíku v poloze para. Na atomy uhlíku jsou navázány karboxylové skupiny [40] . . . . .                       | 29 |

|    |  |    |
|----|--|----|
| 15 | Adsorpční izotermy plynů $\text{CO}_2$ a $\text{CH}_4$ , které byly adsorbovány na zinkový karboranový koordinační polymer, <b>2</b> označuje vzorek evakuovaný při $300\text{ }^\circ\text{C}$ , <b>3</b> označuje vzorek evakuovaný při $100\text{ }^\circ\text{C}$ [42] . . . . . | 30 |
| 16 | Ligand karboran-bis(benzen-1,3-karboxylová kyselina) [43] . . . . .  | 31 |
| 17 | Adsorpce $\text{N}_2$ na NU-135, černé body zobrazují adsorpci před adsorpcí $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ a $\text{H}_2$ , červená barva pak zobrazuje adsorpci $\text{N}_2$ po adsorpčních měřeních těchto plynů [43] . . . . .  | 31 |
| 18 | Vlevo: Adsorpce $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ a $\text{N}_2$ na NU-135 při $298\text{ K}$ , vpravo: oblast nízkých tlaků [43] . . . . .  | 32 |
| 19 | Karboranové ligandy, zelené atomy značí bor, černé uhlík [44] . . . . .  | 32 |
| 20 | Difraktogramy koordinačních polymerů . . . . .   | 48 |
| 21 | Adsorpční izotermy koordinačních polymerů změřené ihned po odplynění   | 50 |
| 22 | Finální adsorpční izotermy koordinačních polymerů změřené po dalších experimentech (adsorpce $\text{H}_2$ , $\text{CO}_2$ a $\text{CH}_4$ ) a po delší časové prodlevě . .   | 50 |
| 23 | Adsorpční izotermy adsorpce dusíku na koordinační polymery v nízkotlaké oblasti, osa $x$ je v logaritmické škále . . . . .   | 52 |
| 24 | Různé modely adsorpčních izoterem při adsorpci $\text{H}_2$ na Zr-cb10DC . .   | 53 |
| 25 | Adsorpce vodíku na Zr-cb10DC . . . . .   | 55 |
| 26 | Adsorpce vodíku na Zr-cb12DC . . . . .   | 56 |
| 27 | Adsorpce vodíku na Zr-Bcb10DC . . . . .  | 56 |
| 28 | Adsorpce vodíku na Zr-Bcb12DC . . . . .  | 57 |
| 29 | Adsorpce vodíku na UiO-66 . . . . .  | 57 |
| 30 | Různé modely adsorpčních izoterem při adsorpci $\text{CO}_2$ na Zr-cb10DC . .  | 58 |
| 31 | Různé modely adsorpčních izoterem při adsorpci $\text{CH}_4$ na Zr-cb10DC . .  | 59 |
| 32 | Adsorpce oxidu uhličitého a methanu na Zr-cb10DC . . . . .   | 62 |
| 33 | Adsorpce oxidu uhličitého a methanu na Zr-cb12DC . . . . .   | 62 |

|    |  |    |
|----|--|----|
| 34 | Adsorpce oxidu uhličitého a methanu na Zr-Bcb10DC . . . . .  | 63 |
| 35 | Adsorpce oxidu uhličitého a methanu na Zr-Bcb12DC . . . . .  | 63 |
| 36 | Adsorpce oxidu uhličitého a methanu na UiO-66 . . . . .  | 64 |
| 37 | Izosterická adsorpční tepla pro H <sub>2</sub> . . . . .   | 65 |
| 38 | Izosterická adsorpční tepla pro CH <sub>4</sub> . . . . .  | 66 |
| 39 | Izosterická adsorpční tepla pro CO <sub>2</sub> . . . . .  | 68 |
| 40 | Adsorpční selektivity pro jednotlivé vzorky při $y_{\text{CO}_2} = 0,5$ při teplotě<br>298 K . . . . . | 69 |
| 41 | Adsorpční selektivity pro Zr-cb10DC při různých hodnotách $y_{\text{CO}_2}$ . . .                      | 69 |
| 42 | Závislost adsorpční selektivity na tlaku při teplotě 298 K . . . . .                                   | 70 |
| 43 | Závislost adsorpční selektivity na tlaku při teplotě 288 K . . . . .                                   | 71 |

## SEZNAM TABULEK

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1 | Texturní parametry koordinačních polymerů (před lomítkem jsou hodnoty z izoterem změřených ihned po odplynění, za lomítkem jsou hodnoty z finálních adsorpčních izoterem změřených po sérii dalších experimentů). SA: specifický povrch (z BET či Langmuirovy izotermy), SA <sub>ext</sub> : externí specifický povrch . . . . . | 49 |
| 2 | Parametry adsorpčních izoterem při adsorpci H <sub>2</sub> na Zr-cb10DC při 77 K   | 54 |
| 3 | Parametry Sipsovy adsorpční izotermy, kterou byla proložena experimentální data adsorpce H <sub>2</sub> . . . . .  | 55 |
| 4 | Adsorbovaná množství (v cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> STP) H <sub>2</sub> při 106,67 kPa . . . . .   | 55 |
| 5 | Parametry adsorpčních izoterem, jimiž byla proložena data adsorpce CO <sub>2</sub> na Zr-cb10DC . . . . .  | 59 |
| 6 | Parametry adsorpčních izoterem, jimiž byla proložena data adsorpce CH <sub>4</sub> na Zr-cb10DC . . . . .  | 59 |
| 7 | Parametry Freundlichova modelu, jímž byly proloženy adsorpční izotermy adsorpce CO <sub>2</sub> na koordinační polymery . . . . .  | 60 |
| 8 | Parametry Freundlichova modelu, jímž byly proloženy adsorpční izotermy adsorpce CH <sub>4</sub> na koordinační polymery . . . . .  | 60 |
| 9 | Adsorbovaná množství (v cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> STP) CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> na koordinační polymery při tlaku 106,67 kPa . . . . .  | 61 |

# ÚVOD

Koordinální polymery jsou zkoumány zejména z hlediska adsorpčních a separačních vlastností. Materiály se schopností zachycovat velká množství vodíku by mohly najít využití například v palivových článcích. V chemickém průmyslu by zase mohly najít použití materiály, které jsou schopny oddělit směs oxidu uhličitého a methanu. Cílem diplomové práce je prozkoumání adsorpčních vlastností zirkonových koordinálních polymerů, které jako ligandy využívají karboranové jednotky.

První část diplomové práce se zabývá strukturou, vlastnostmi a syntézou koordinálních polymerů. V této části je pojednáno o konkrétních druzích ligandů, které mohou tvořit koordinální polymery, a jedna kapitola pojednává o zirkonových koordinálních polymerech. V teoretické části jsou pak shrnuty základy teorie adsorpce, adsorpčních tepel a adsorpčních selektivit.

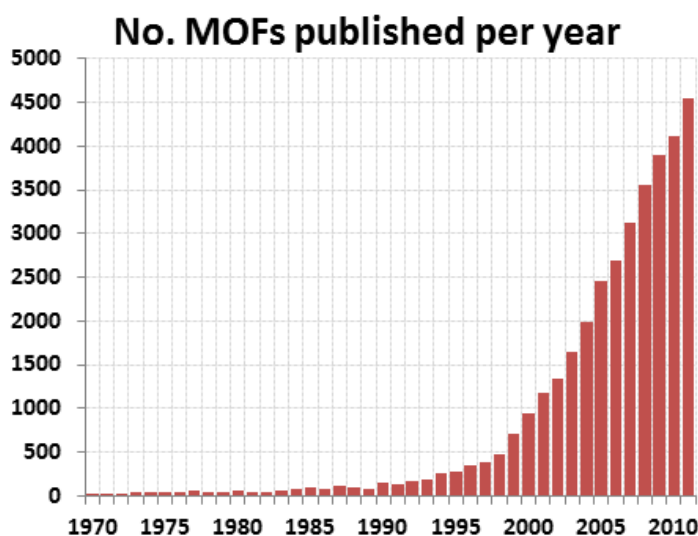
Experimentální část se zaměřuje na syntézu zirkonového koordinálního polymeru UiO-66 a dále na charakterizaci a adsorpční vlastnosti UiO-66 a čtyř nových zirkonových koordinálních polymerů, jejichž ligandy jsou tvořeny karboranovými jednotkami. Materiály byly charakterizovány pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy a dusíkové adsorpce. Dále byla zkoumána adsorpce vodíku, methanu a oxidu uhličitého.

# 1 KOORDINAČNÍ POLYMERY

Koordinační polymery (anglicky coordination polymers) jsou hybridní anorganicko-organické materiály které byly syntetizovány již v šedesátých letech minulého století, ale intenzivně jsou zkoumány přibližně posledních dvacet pět let (viz obrázek 1). Úplně první materiál tohoto druhu byl syntetizován již v roce 1897 Hofmannem a Küspertem a jednalo se o látku  $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , která byla syntetizována reakcí  $\text{C}_6\text{H}_6$  s  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  v roztoku  $\text{NH}_3$ .

Další vžitá anglická názvy tohoto druhu materiálů jsou metal-organic frameworks (MOF) – kovově-organická mřížka – či porous coordination polymers (PCP) – porézní koordinační polymery. Jiní autoři zase chápou pojem koordinační polymery jako nadřazený termín, který zahrnuje MOF materiály. V této práci bude využíván pojem koordinační polymery a bude brán jako synonymum termínu metal-organic frameworks (MOF) převážně používaného v anglické literatuře.

Názvosloví konkrétních druhů koordinačních polymerů se většinou odvíjí od zkratk názvu instituce, která tento materiál syntetizovala, např.: MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier), HKUST (Hong-Kong University of Science and Technology), POST (Pohang University of Science and Technology) či UiO (Universitetet i Oslo). Konkrétní koordinační polymer může mít název jako UiO-66, MIL-101 či HKUST-1. [1–3]



**Obrázek 1:** Nárůst počtu nových typů koordinačních polymerů v posledních 50 letech [4]

## 1.1 Struktura

Koordinační polymery jsou tvořeny dvěma typy podjednotek. Anorganická podjednotka, jinak též nazývána SBU (secondary building unit – sekundární stavební jednotka), může být tvořena samotnými atomy kovů, případně jejich komplexy, přičemž atomy v těchto komplexech jsou obvykle spojeny prostřednictvím vazeb s kyslíkem či karboxylovými kyselinami. Často jsou využívány přechodné kovy, které mají vysoká koordinační čísla, jež se v závislosti na reakčních podmínkách syntézy mohou u konkrétního použitého přechodného kovu měnit. Kovová centra se někdy označují jako uzly (anglicky nodes). [2, 5]

SBU jednotky jsou mezi sebou spojeny organickými linkery (z ang. to link – spojit), jinak nazývané též ligandy, a mohou tak tvořit třírozměrnou síť. Organickými ligandy mohou být například různé kyanidy, 4,4'-bipyridin či benzendikarboxylová kyselina, případně i jiné kyseliny. Obecně lze v závislosti na délce použitého linkeru měnit velikost póru. Koordinační polymery, jejichž síť má stejnou strukturu, se nazývají izoretikulární. [2, 3]

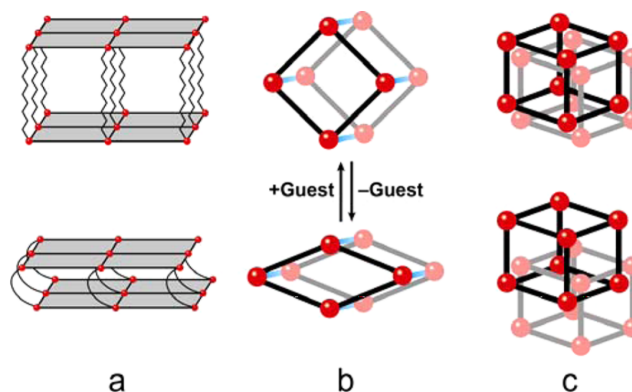
## 1.2 Vlastnosti

Protože některé koordinační polymery jsou velmi porézní, mohou vykazovat vysoké teoretické hodnoty specifického povrchu, literatura uvádí hodnoty mezi 4000 až 7000 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>. Průměry pórů jsou obvykle v intervalu 0,4–3 nm. Vzhledem k přítomnosti organických skupin bývají koordinační polymery méně tepelně a chemicky stabilní než např. zeolity; horní mez pro tepelnou stabilitu je cca 400 °C. Mřížky koordinačních polymerů bývají obvykle elektricky neutrální, ale použitím elektricky nabitých linkerů lze připravit materiály s elektricky nabitou mřížkou, které jsou pak schopné vyměňovat mimomřížkové anionty či kationty [2, 6, 7]. Záměrnou funkcionalizací již syntetizovaných materiálů lze měnit velikost a tvar jejich pórů a tím ovlivňovat schopnost adsorpce či separace plynů. Většina takových modifikací souvisí s navazováním aminoskupin na organické linkery [3]. Koordinační polymery, jejichž organické linkery obsahují aromatické kruhy, mohou také vykazovat fotoluminiscenci ve viditelné oblasti (typicky modrá barva) či ultrafialové oblasti [8].

### 1.2.1 Breathing efekt

Mřížka koordinačních polymerů není zcela rigidní, ale při vnějších podnětech, jako je adsorpce a desorpce molekul plynu nebo rozpouštědla či při působení tlaku, je materiál schopen reversibilně smršťovat a roztahovat svoji mřížku. Pro tento jev se vžil označení breathing efekt (z anglického breathing – dýchání), jinak se tento proces také označuje jako single-crystal-to-single-crystal (SCSC) transformace.

Bylo navrženo rozdělení koordinačních polymerů vykazujících breathing efekt při interakci s cizími molekulami na tři druhy. Struktura prvního druhu sestává z dvou-rozměrných vrstev, které jsou mezi sebou vázány pružnými „pilíři“. Při adsorpci a desorpci cizích molekul dojde k prodloužení, respektive smrštění těchto pilířů. V případě druhého typu dojde při adsorpci cizí molekuly k interakci mezi ní a organickým linkerem, což má za následek změnu objemu pórů. Ve struktuře třetího typu koordinačního polymeru dojde při adsorpci cizí molekuly k oddálení třírozměrných mřížek od sebe a tím otevření póru. Jednotlivé druhy breathing efektů jsou znázorněny na obrázku 2. Breathing efekt lze charakterizovat například pomocí práškové rentgenové difrakce nebo adsorpčními technikami. [3]



**Obrázek 2:** Změna struktury koordinačního polymeru při adsorpci cizí molekuly, obrázky (a), (b) a (c) patří postupně k prvnímu, druhému a třetímu typu koordinačních polymerů vykazujících breathing efekt [9]

Takové interakce mezi mřížkou koordinačního polymeru a cizími molekulami, které způsobují breathing efekt, byly poprvé pozorovány u  $[\text{Ni}_2(4,4' - \text{bipy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot 6 \text{EtOH}$ , kde bipy značí 4,4'-bipyridin, při odstranění rozpouštědla, následkem čehož došlo ke



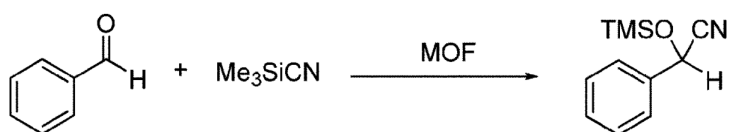
zmenšení objemu o 2,3 % [3]. Podobné chování bylo později objeveno i u dalších koordinačních polymerů. Výrazná změna objemu při SCSC transformaci se vyskytuje u materiálu s chemickým vzorcem  $\{(ZnI_2)_3(tpt)_2 \cdot 6 C_6H_5NO_2\}_n$ , kde tpt značí 2,4,6-tris(4-pyridyl)triazin. Při odstranění rozpouštědla dojde ke změně z monoklinické soustavy na triklinickou, což je doprovázeno zmenšením objemu o 20 až 23 % [3, 10, 11]

### 1.2.2 Katalýza

Vzhledem ke svému vysokému specifickému povrchu a přítomnosti kovových center mohou koordinační polymery mít katalytické vlastnosti. Vysoký specifický povrch mají také zeolity, které se již v katalýze využívají, ale od koordinačních polymerů se při těchto aplikacích v určitých aspektech liší. Koordinační polymery oproti zeolitům obsahují organické skupiny, tudíž jejich rozmanitost, co se chemických vlastností týče, je výrazně vyšší. Oproti tomu mají zeolity vyšší tepelnou stabilitu. U některých koordinačních polymerů navíc dochází po odstranění rozpouštědla ke zhroucení struktury a ztrátě mikroporozity, což by znemožňovalo použití při reakcích v plynné fázi.

Z těchto důvodů mohou mít zeolity využití při takových katalytických reakcích, které vyžadují extrémní podmínky (vysoké teploty atd.), a koordinační polymery by pak mohly najít využití při reakcích, které probíhají za mírných podmínek, případně při reakcích v kapalně fázi.

Jako katalytická centra v koordinačních polymerech mohou sloužit atomy kovu (které se chovají jako Lewisovy kyseliny), případně i organické linkery (Lewisovy zásady). Například u  $[Cu_3(btc)_2(H_2O)_3]$ , btc – 1,3,5-benzentrikarboxylová kyselina, (jinak též HKUST-1), sloužily atomy mědi po odstranění vody jako katalytická centra pro kyano-silylaci (tj. přidání kyano- a silylové skupiny) na benzaldehyd nebo aceton (viz obrázek 3). [12]

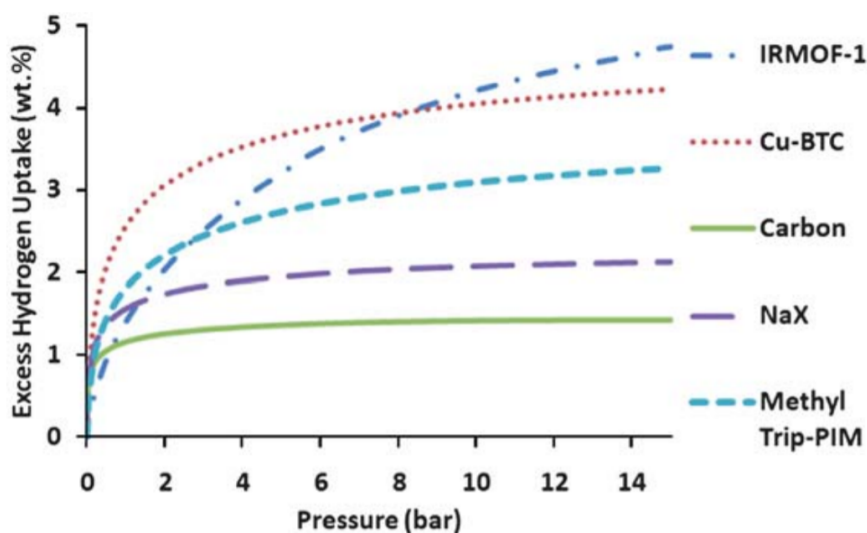


**Obrázek 3:** Příklad reakce katalyzované koordinačním polymerem HKUST-1 [12]

Dalším příkladem může být koordinační polymer UiO-66 obsahující palladium, jenž se ukázal jako efektivní při katalytické reakci přeměny ethanolu na *n*-propanol (výtěžek 24,2 % při 523 K a 2 MPa). Příčina účinnosti katalyzátoru může být ve spolupráci nenasyčených zirkonových center tvořících UiO-66 a dispergovaného palladia. [13]

### 1.2.3 Adsorpce vodíku

Koordinační polymery mají obecně výraznou adsorpční schopnost, zkoumá se zejména adsorpce vodíku, methanu či oxidu uhličitého. Do roku 2012 bylo popsáno přibližně 200 koordinačních polymerů, co se týče schopnosti adsorbovat vodík (většinou při teplotě 77 K), od té doby jejich počet stále narůstá. Schopnost vodíku adsorbovat se výrazně klesá se vzrůstající teplotou kvůli jeho poměrně slabé interakci s materiálem. V případě koordinačních polymerů s širokými póry a bez silných vazebných míst – např. IRMOF-1 (MOF-5) – narůstá adsorbované množství H<sub>2</sub> s tlakem poměrně výrazně a v širokém intervalu tlaků. V případě materiálu s užšími póry je tento nárůst pozvolnější, např. u HKUST-1. Adsorpční izotermy vodíku na zmíněných materiálech jsou zobrazeny na obrázku 4. [14]

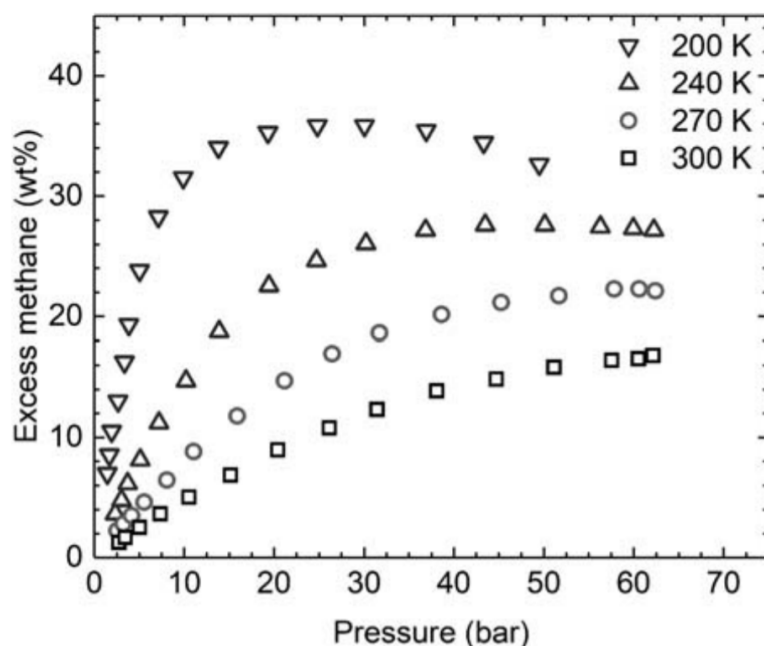


**Obrázek 4:** Závislost adsorbovaného množství H<sub>2</sub> na tlaku pro HKUST-1 (Cu-BTC), IRMOF-1, zeolit Na-X, porézní uhlíkový materiál (Carbon) a porézní polymer (Methyl Trip-PIM) [15]

Právě IRMOF-1 (MOF-5) se stal modelovým materiálem pro adsorpci vodíku a byl už využit při výrobě jednotek pro skladování vodíku i přes to, že dnes už existují materiály se schopností adsorbovat větší množství  $H_2$  [14]. Příkladem může být MOF-210 (8,6 hm.% při 8 MPA a 77 K, BET specifický povrch  $6240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , objem pórů  $3,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), případně NU-100 (9,95 hm.% při 5,6 MPA a 77 K, BET specifický povrch  $6143 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , objem pórů  $1,82 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Vysoký specifický povrch a objem pórů má u těchto dvou zmíněných materiálů vliv na vysokou adsorpční schopnost  $H_2$ . Zmenšením velikosti pórů je také možné docílit větší efektivity při adsorpci vodíku. Nicméně velikost pórů a specifický povrch jsou spolu většinou provázané, vysoký specifický povrch obvykle koresponduje s vysokou porozitou. Průměrná adsorpční tepla  $H_2$  adsorbovaného na koordinační polymery leží v intervalu  $4\text{--}8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . U materiálu SNU-15 s kobaltem coby volným kovovým centrem a s ligandem tvořeným 2-((3'-tercbutyl-4'-hydroxyfenyl)azo)benzoovou kyselinou bylo zjištěno izosterické adsorpční teplo  $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ale pouze při nízkých adsorbovaných množstvích, při vyšších množstvích adsorpční teplo prudce klesá. [14, 16]

#### 1.2.4 Adsorpce methanu

První adsorpce methanu při vysokém tlaku byla popsána již v roce 1997. Typické chování adsorpčních izoterem při adsorpci methanu je zobrazeno na obrázku 5. Průměrná hodnota adsorpčních tepel leží v intervalu  $15\text{--}21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Nejvyšší publikovaná hodnota je  $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pro PCN-14. Přítomnost otevřených kovových center může dále zefektivnit adsorpci  $CH_4$ . Dalším způsobem, jak zvýšit adsorpční schopnost pro  $CH_4$ , je funkcionalizace: methan nemá permanentní dipólový ani kvadrupólový moment (tj. málo interaguje s polárními skupinami), ale pomocí molekulových simulací bylo zjištěno, že methylové, ethylové či propylové funkční skupiny zvyšují efektivitu adsorpce methanu. [14, 17]



**Obrázek 5:** Adsorpce  $\text{CH}_4$  na koordinační polymer MOF-5 při různých teplotách [14]

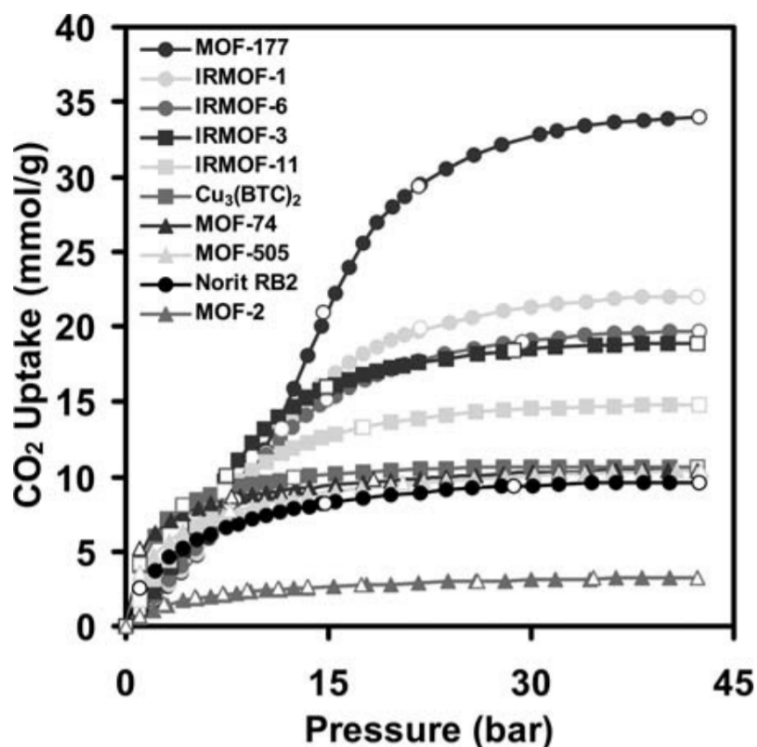
### 1.2.5 Adsorpce oxidu uhličitého

Oxid uhličitý má na rozdíl od vodíku nebo methanu kvadrupólový moment, z tohoto důvodu se při jakékoliv teplotě adsorbuje lépe než oba zmíněné plyny. Nejvyšší doposud publikovaná adsorbovaná množství se vyskytují u koordinačního polymeru MOF-200 a MOF-210 (cca 74 hm.% při 298 K a 5 MPa). Obecně nejlépe adsorbují  $\text{CO}_2$  koordinační polymery typu ZIF, které jsou zároveň tepelně i chemicky stabilní, což je dělá vhodnými adepty na využití v průmyslu [18]. Adsorpční izotermy  $\text{CO}_2$  pro různé koordinační polymery jsou zobrazeny na obrázku 6.

Adsorpční tepla  $\text{CO}_2$  při adsorpci na koordinační polymery se pohybují v intervalu  $30\text{--}45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ale například u materiálu Cu-btt (btt – anion od 1,3,5-tris(1H-1,2,3-triazol-5-yl)benzenu) bylo stanoveno adsorpční teplo až  $90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Materiály s nejvyššími hodnotami adsorpčního tepla pro  $\text{CO}_2$  většinou obsahují aminoskupiny či otevřená kovová centra. Hodnoty adsorpčních tepla se liší i v rámci jednoho zkoumaného materiálu, např. u HKUST-1 leží zjištěná adsorpční tepla v rozmezí  $30$  až  $45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , u IRMOF-1 leží hodnoty v intervalu  $15\text{--}34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Příčina rozdílných publikovaných hodnot u stejného materiálu může být v tom, že mřížka koordinačních polymerů je poměrně labilní a obsahuje defekty. Při syntéze pak mohou vznikat ma-

teriály s odlišnými defekty, které mohou vykazovat různé hodnoty adsorpčních tepel. Další příčinou může být způsob výpočtu (např. jaká funkce se použije na proložení dat) [14].

Změnou struktury pórů lze dále navýšit adsorpční kapacitu CO<sub>2</sub>, např. týmu Laua a kol. [19] se podařilo zvýšit adsorpční kapacitu tím, že nahradil u UiO-66 část atomů Zr atomy Ti; tím došlo ke zmenšení pórů.



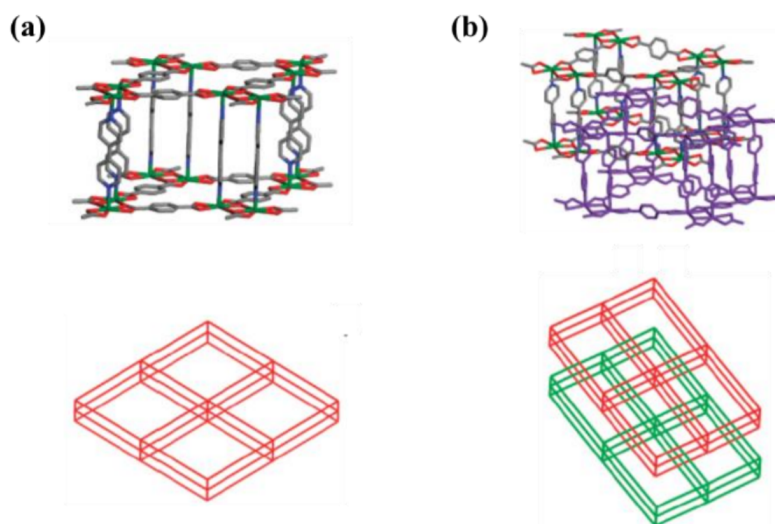
Obrázek 6: Adsorpční izotermny CO<sub>2</sub> pro různé koordinační polymery [20]

### 1.3 Syntéza

Nejčastěji užívanou metodou pro syntézu koordinačních polymerů je tzv. solvotermální technika, při níž se potřebný kov (často ve formě soli) a ligand rozpustí v polárním rozpouštědle a zahřeje na vysokou teplotu (většinou do 300 °C). Žádaný koordinační polymer potom krystalizuje z roztoku. Výslednou strukturu lze ovlivnit průběhem krystalizace, tzn. teplotou roztoku, koncentracemi látek či pH. [21]

Například při syntéze koordinačního polymeru [Cd(bipy)(bdc)] · 3 DMF · H<sub>2</sub>O, (bipy a bdc jsou zkratkami pro 4,4'-bipyridin, respektive pro 1,4-benzendikarboxylovou ky-

selinu, DMF je dimethylformamid), měla hodnota koncentrace reaktantů vliv na to, jestli vznikne jednoduchá mřížka koordinačního polymeru (při nízké koncentraci reaktantů) nebo vznikne struktura, kde v jedné mřížce je vmezeřená druhá stejná mřížka (při vyšší koncentraci reaktantů), jak je zobrazeno na obrázku 7. [3]



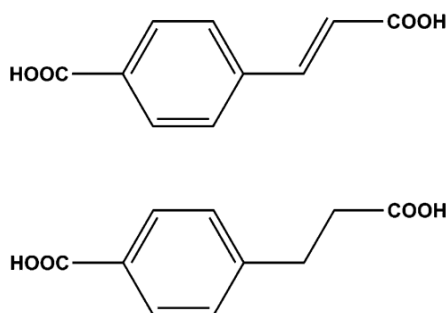
**Obrázek 7:** Vliv koncentrace reaktantů na výslednou strukturu koordinačního polymeru, (a) nízká koncentrace, (b) vysoká koncentrace [22]

Hodnota pH může mít vliv na to, jaký výsledný koordinační polymer ze stejných reaktantů vznikne. Například z  $\text{Al}_3^+$  iontů a z 1,2,4,5-benzetetrakarboxylové kyseliny v prostředí vody a NaOH při nízké hodnotě pH (cca 1–2) vznikne převážně MIL-118 a MIL-121 (oba materiály se liší v tom, jakým způsobem je spojen kov s linkerem). Zatímco při vysokých hodnotách pH (cca 12) je hlavním produktem MIL-120. V obou případech (nízké nebo vysoké pH) vznikaly při syntéze osmistěny  $[\text{AlO}_6]$ , v prvním případě (MIL-118 a MIL-121) se tyto osmistěny dotýkaly rohy, zatímco v druhém případě (MIL-120) se dotýkaly hranami [23]. Strukturu výsledného produktu může dále ovlivnit polarita použitého rozpouštědla, která může mít vliv na rozpustnost použitých prekurzorů. Například v případě  $\text{Fe}^{3+}$  iontů a 2-aminobenzen-1,4-dikarboxylové kyseliny při použití acetonitrilu nebo methanolu vznikl Fe-MIL-88B-NH<sub>2</sub>, při použití vody vznikl Fe-MIL-53-NH<sub>2</sub> a v případě DMF coby rozpouštědla vznikla směs Fe-MIL-88B-NH<sub>2</sub> a Fe-MIL-101-NH<sub>2</sub> [3].

V rámci syntézy koordinačních polymerů je vhodné zmínit i pojem izoretikulární expanze, což je způsob, jak zvýšit specifický povrch či porozitu tím, že se při syntéze

použijí ligandy s delším řetězcem. Použitím delších řetězců se obvykle snižuje stabilita materiálu, případně se může vyskytnout jev zvaný interpenetrace, což je „průnik“ více mřížek do sebe, čímž dojde naopak ke snížení specifického povrchu či objemů pórů [24].

Interpenetrace lze také docílit použitím ligandu, který místo jednoduché vazby mezi uhlíky obsahuje dvojnou vazbu. Např. koordinační polymery SNU-70 a SNU-71 využívá téměř totožné ligandy s výjimkou toho, že prvně zmiňovaný materiál obsahuje v postranním řetězci jednoduchou vazbu, zatímco druhý materiál obsahuje v postranním řetězci vazbu dvojnou. Oba ligandy lze vidět na obrázku 8 [25].



**Obrázek 8:** Ligandy tvořící koordinační polymery SNU-70 (nahore) a SNU-71 (dole). Ligand s dvojnou vazbou v postranním řetězci způsobí vznik interpenetrovaného materiálu [25]

V některých případech se využívá i mikrovlnného záření, které má vliv na vytváření zárodků během krystalizace [26]. Dále lze koordinační polymery připravit i elektrochemicky, kdy se jako zdroj kovu použije anoda ponořená v roztoku [27].

## 1.4 Ligandy a SBU jednotky

Struktura koordinačních polymerů závisí hlavně na tom, jaký typ SBU (tj. kovu či kovových komplexů) a organických ligandů bude při syntéze použit. Zatímco kovové komplexy vznikají většinou *in situ*, organické ligandy použité při syntéze už jsou většinou předpřipravené. Výslednou strukturu pak použitý ligand ovlivňuje svojí geometrií a tím, kolika skupinami se může vázat. Ovlivňováním geometrie linkeru, jeho délky či toho, kolik funkčních skupin (a jaké) má na sobě navázané, lze měnit velikost či tvar pórů, specifický povrch či chemické vlastnosti. Organické ligandy jsou nejčastěji karboxyláty, případně jiné anionty od organických kyselin, např. fosfonáty. [28]

### 1.4.1 Karboxylátové ligandy

Karboxylátové ligandy mohou být di-, tri-, tetra-, hexa- a octatopické (tzn. dvou-, troj-, čtyř-, šesti- a osmivazné). Tyto ligandy jsou poměrně dobře prozkoumané a v dnešní době lze poměrně dobře předpovídat výslednou strukturu materiálu, jaká vznikne použitím konkrétního karboxylátového ligandu s konkrétní SBU jednotkou. Typickým zástupcem karboxylátových ligandů jsou anionty od 1,4-benzendikarboxylové kyseliny (dvouvazný ligand), případně 1,3,5-benzentrikarboxylové kyseliny (trojvazný ligand). Koordinační polymery s těmito ligandy MOF-5, MIL-101 (benzedikarboxylová kyselina) a HKUST-1 (benzen trikarboxylová kyselina) se právě staly pro své vysoké porozity a vysoké specifické povrchy srovnávacími standardy.

Ditopické ligandy jsou lineární a mohou v závislosti na použitém SBU tvořit jak dvou- rozměrnou tak trojrozměrnou strukturu. Tritopické linkery (zejména 1,3,5-benzentrikarboxylová kyselina) se nejčastěji vyskytují u koordinačních polymerů, které mají více různých SBU. Koordinační polymery s tetratopickými linkery mají nejvyšší symetrii; použití takových linkerů je při syntéze vhodné, protože vyšší symetrie usnadňuje krystalizaci. Použitím tetratopických linkerů je možné docílit širokých pórů a eliminovat nepřístupný objem (tj. objem, kam se nedostane žádná molekula při adsorpci). Oproti di- a tritopickým linkerům jsou tetratopické linkery méně prozkoumané, což souvisí s obtížemi při jejich syntéze (to platí i pro šesti a osmivazné ligandy). Existují také



koordinační polymery, kde je použito více druhů linkerů z hlediska vaznosti (např. tri-topický a ditopický apod.). [28]

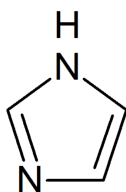
#### 1.4.2 N-heterocyklické ligandy

Vazba dusík–přechodný kov je silnější než kyslík–přechodný kov, proto se také využívají linkery obsahující dusík, např. deriváty pyridinu či pyrrolu. Tyto linkery mohou být dvou- i vícevazné. Velmi prozkoumané materiály v rámci této skupiny jsou ZIF koordinační polymery. Anglická zkratka ZIF znamená zeolitic imidazolate framework, česky by bylo možné toto spojení přeložit jako zeolitická imidazolátová struktura (imidazolát je konjugovaná zásada od imidazolu, viz obrázek 9) Název těchto koordinačních polymerů souvisí s tím, že úhel  $145^\circ$ , který svírají vazby M–Im–M (M – atomu Zn nebo Co, Im je pak imidazolátový linker), je totožný s úhlem, který svírají vazby Si–O–Si v zeolitech (viz obrázek 10). ZIF koordinační polymery tedy mohou kopírovat topologii zeolitů. Syntéza prvních ZIF koordinačních polymerů právě spočívala ve vytváření analogických struktur k zeolitům, v dnešní době však existují ZIF koordinační polymery s takovou strukturou, která není u zeolitů dosud známá.

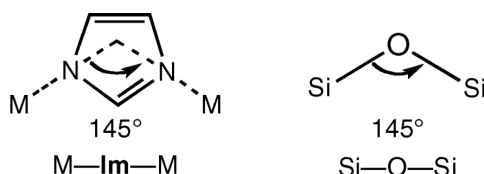
Prekurzory pro syntézu těchto koordinačních polymerů jsou většinou hydráty soli daného kovu (Zn, Co) a imidazolová jednotka (příklady molekul na bázi imidazolu jsou zobrazeny na obrázku 11). Jako kapalné prostředí se obvykle využívají amidická rozpouštědla (např. DMF) a syntéza probíhá obvykle při teplotách  $85\text{--}150^\circ\text{C}$ .

ZIF koordinační polymery mají vysokou chemickou i tepelnou stabilitu (v porovnání s ostatními koordinačními polymery). Chemická stabilita ve vodném i organickém prostředí nabízí možnost dalších modifikací struktur již syntetizovaného koordinačního polymeru, např. redukce aldehydické skupiny na alkohol.

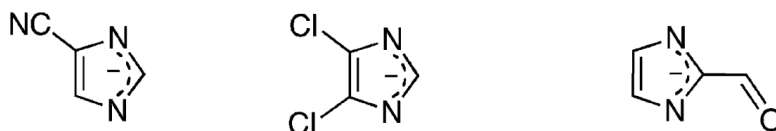
Zároveň jsou tyto koordinační polymery schopné zachycovat vysoká množství  $\text{CO}_2$  a zároveň jsou schopny tento plyn účinně separovat ze směsí  $\text{CO}_2$  s  $\text{CH}_4$  či  $\text{CO}$ , což nabízí využití v chemickém průmyslu např. při zpracování zemního plynu či při parním reformování methanu. Adsorpce plynů na ZIF koordinační polymery se navíc ukázala zcela reverzibilní, nedochází tedy k degradaci materiálu a adsorpci lze opakovat v mnoha cyklech. [28, 29]



Obrázek 9: Imidazol



Obrázek 10: Vazebný úhel u zeolitů a ZIF koordinačních polymerů [29]

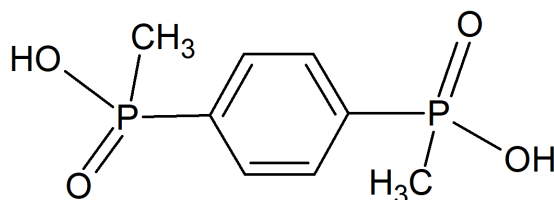


Obrázek 11: Příklady sloučenin na bázi imidazolu [29]

### 1.4.3 Fosfonátové ligandy

Fosfonáty mají některé vlastnosti, které je znevýhodňují např. oproti karboxylátům. Mají tendenci tvořit poměrně hustou vrstevnatou strukturu s malým specifickým povrchem. Při krystalizaci koordinačního polymeru s fosfonátovými linkery dochází k rychlému srážení a kvůli tomu vzniká méně uspořádaná struktura, což znesnadňuje případnou charakterizaci. Původně byly fosfáty a fosfonáty studovány jako pevné vrstevnaté anorganické materiály, později byly studovány anorganicko-organické hybridní materiály, kde mezivrstvy tvořily organické molekuly. Existuje několik způsobů, jak zvýšit porozitu u materiálů s fosfonátovými linkery, např. nahrazení některých fosfonátových molekul jinými (např. fosfáty), které zvýší prostor mezi vrstvami. Problém tohoto postupu je, že nahrazování je náhodné a činí tak charakterizaci takových materiálů obtížnou. Dalším způsobem je využití geometrie organické části v polyfosfonátu, která naruší vrstevnatou strukturu a umožní ji otevřít. Třetím přístupem je mít fosfonátový ligand s další funkční skupinou, která bude tvořit s kovem vazbu. Například

použitím methylfosfonové kyseliny, methyldifosfonové kyseliny či vícefunkčního polyfosfonátu N,N'-piperaziniumbismethylenfosfonátu s lanthanem se podařilo vytvořit třírozměrnou síť [30]. Fosfonátové ligandy se často využívají v homogenní katalýze díky své afinitě k přechodným kovům [31]. V rámci fosfonátových ligandů je vhodně zmínit i koordinační polymery, ve kterých je jako ligand použita fenylen-1,4-bis(methylfosfonová kyselina), fosfonátový analog kyseliny 1,4-benzendikarboxylové (viz obrázek 12). U materiálů s těmito ligandy se zjistilo, že mají dobrou teplotní stabilitu (cca 450 až 500 °C). Specifický povrch takového koordinačního polymeru je cca 700–800 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> [32].



**Obrázek 12:** fenylen-1,4-bis(fosfonová kyselina)

#### 1.4.4 Zirkonové koordinační polymery

Jelikož se tato práce zabývá koordinačními polymery, jejichž SBU jednotka obsahuje zirkon, bude o těchto materiálech v této kapitole pojednáno více. Atomy Zr použitého v koordinačních polymerech mají vysoké oxidační číslo IV, zatímco ostatní koordinační polymery obsahují většinou kovy v oxidačním čísle I, II nebo III. Díky vysoké hustotě náboje a silné polarizaci vazby má Zr<sup>IV</sup> vysokou afinitu ke kyslíkovým atomům u karboxylových skupin (jinak řečeno, Zr<sup>IV</sup> a karboxylová skupina jsou tvrdá zásada a tvrdá kyselina v Pearsonově pojetí kyselin a zásad). Z tohoto důvodu jsou zirkonové koordinační polymery stabilní ve vodě i v organických rozpouštědlech a do jisté míry stabilní i v kyselých roztocích. V zásaditém prostředí dochází k tvorbě silnější vazby mezi Zr<sup>IV</sup> a OH<sup>-</sup>, čímž dochází k porušení struktury. Vzhledem k tomu, že zirkon je jako prvek hojně rozšířený a netoxický, umožňují tyto vlastnosti materiálům na bázi zirkonu širší využití.

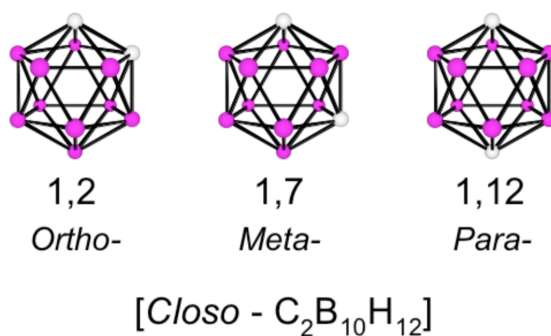
V počátcích syntézy zirkonových koordinačních polymerů nastával problém, že se netvořily dostatečně kvalitní krystaly. Důvodem je vysoká hustota náboje na  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ , která polarizuje  $\text{Zr}-\text{O}$  vazbu a zpomaluje tak spojování jednotlivých částí mřížky. Toto se dalo odstranit modulovanou syntézou, což znamená použití látek s podobnými funkčními skupinami jako ligand (tzv. modulátorů), pro ovlivnění procesů nukleace a růstu krystalů. Tímto způsobem lze ovlivnit velikost krystalu, morfologii či krystalinitu. Poprvé modulovanou syntézu využil tým Schaateho a kol. v roce 2011.

Zirkonové koordinační polymery syntetizované přímo použitím samotných kovových iontů byly často nestabilní, proto se začaly při syntéze využívat kovové komplexy, případně koordinační komplexy (např.  $[\text{Zr}_6(\text{O})_4(\text{OH})_4(\text{OMc})_{12}]$ , kde OMc značí metakrylát). Jako u jiných koordinačních polymerů byla i u těch zirkonových využita izoretikulární expanze. Příkladem může být UiO-66 a UiO-67, kde druhý jmenovaný má přibližně třikrát větší specifický povrch, zároveň je méně stabilní. [24]

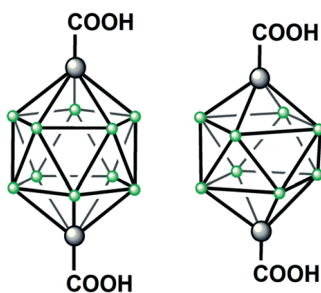
Právě zmíněný UiO-66, jehož ligand je tvořen kyselinou 1,4-benzendikarboxylovou, se stal standardem pro porovnávání zirkonových koordinačních polymerů kvůli svému vysokému specifickému povrchu. ( $1100\text{--}1600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , vypočítáno z BET izotermy [19, 33–35]) a zároveň vysoké tepelné stabilitě – tým Cavkové a kol. termogravimetrickým měřením zjistil, že UiO-66 je stabilní do teploty  $540 \text{ }^\circ\text{C}$ ; při této teplotě se začíná z materiálu uvolňovat benzen, který byl zjištěn hmotnostním spektrometrem [36]. Dalším důvodem, proč se UiO-66 používá jako standard, je snadná reprodukovatelnost syntézy tohoto koordinačního polymeru [33].

## 1.5 Karboranové koordinační polymery

Jako linkery u některých koordinačních polymerů mohou sloužit karboranové jednotky. Karborany jsou heteroborany, tj. třírozměrné uzavřené struktury tvořené atomy boru, kde je jeden či více atomů boru nahrazen uhlíkem. Atomy uhlíku i boru tvoří se sousedními atomy delokalizované vazby (pět až šest vazeb včetně těch s vodíkem) a není možné tyto sloučeniny jednoduše popsat pomocí přístupu známého z klasické organické chemie [37, 38]. Typickou karboranovou jednotku lze vidět na obrázku 13. Linker obsahující karboranové jednotky pak může mít takovou strukturu, jaká je zobrazena na obrázku 14.



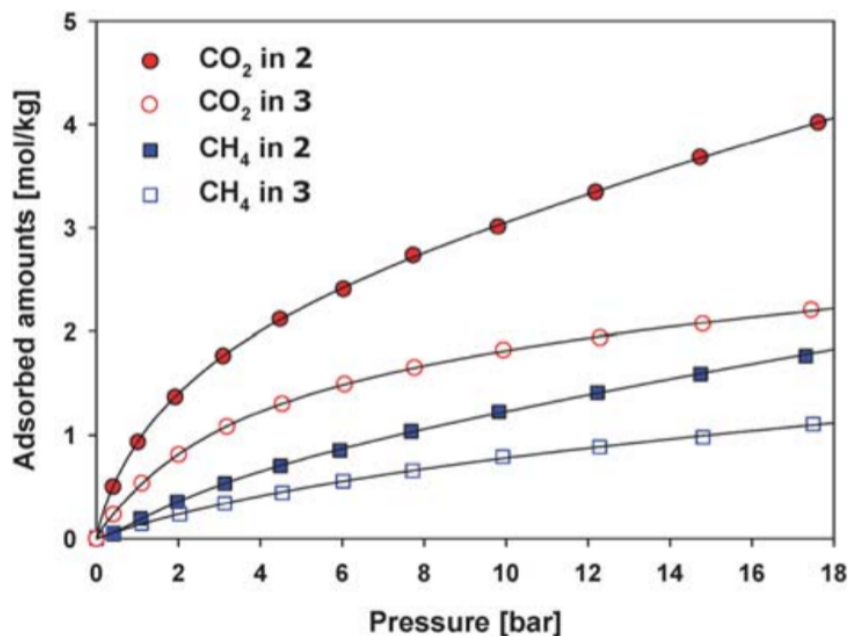
Obrázek 13: Karboranová jednotka [39]



Obrázek 14: Příklady karboranových linkerů. Karboranová jednotka tvořená 12, respektive 10 atomy, tj. 10 a 8 atomy bóru a 2 atomy uhlíku v poloze para. Na atomy uhlíku jsou navázány karboxylové skupiny [40]

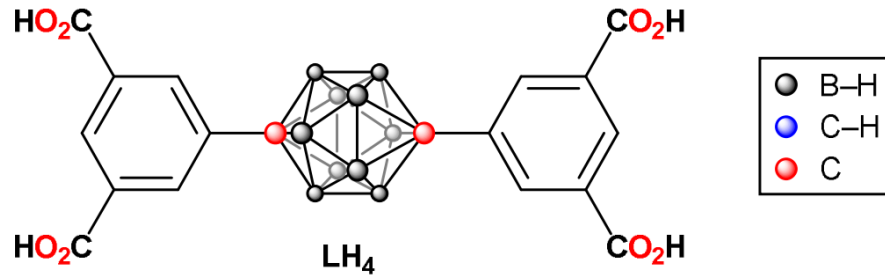
První karboranový koordinační polymer byl syntetizován týmem Farhy a kol. [41]. Jako ligand byl použit 1,12-dikarboxy-1,12-dikarba-*closo*-dodekaboran, tj. karboranová jednotka o 12 atomech a s dvěma navázanými karboxylovými kyselinami v poloze para. SBU jednotka byla tvořena komplexem zinku. U tohoto materiálu byla zkoumána ad-

sorpce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> (viz obrázek 15). Byly změřeny adsorpční izotermy při 298 K do tlaku cca 1,8 MPa. CO<sub>2</sub> se adsorboval více než CH<sub>4</sub> a to patrně díky existenci kvadrupólového momentu. [41, 42]

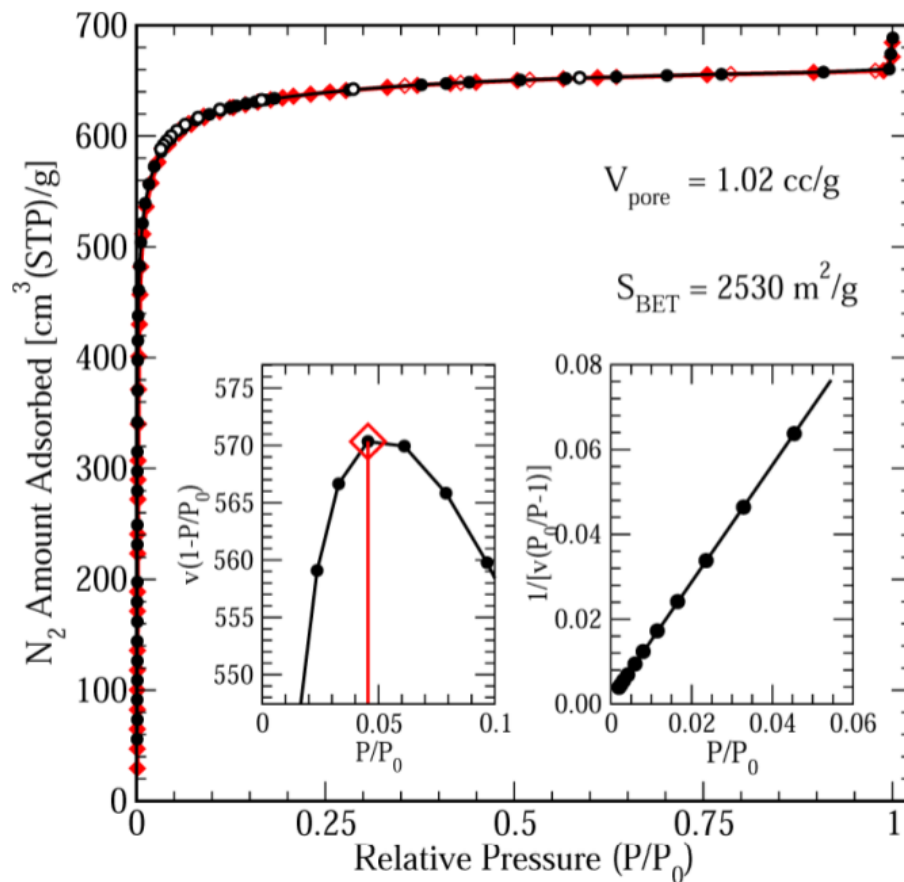


**Obrázek 15:** Adsorpční izotermy plynů CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>, které byly adsorbovány na zinkový karboranový koordinační polymer, **2** označuje vzorek evakuovaný při 300 °C, **3** označuje vzorek evakuovaný při 100 °C [42]

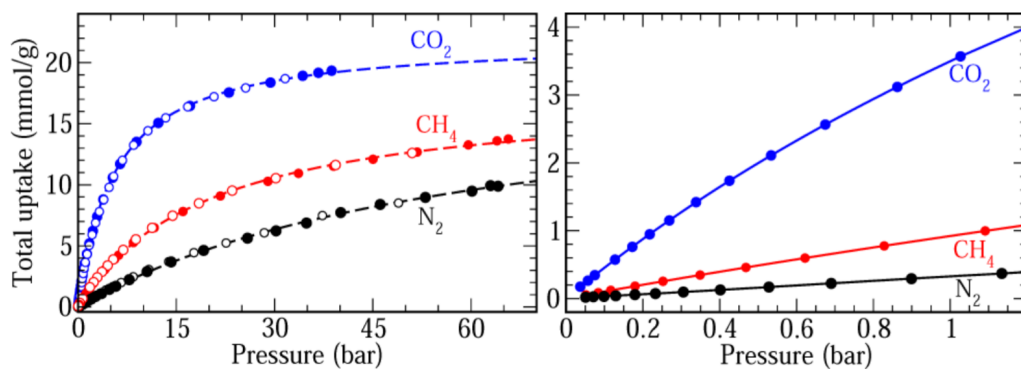
Dalším příkladem může být NU-135. Karboranový ligand je tvořen karboran-bis(benzen-1,3-karboxylovou kyselinou), viz obrázek 16, a SBU jednotka je tvořena komplexem mědi. Tento koordinační polymer vykazoval experimentálně změřený vysoký specifický povrch ( $2530 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) a zároveň velký objem pórů ( $1,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 77 % volného prostoru). Na obrázku 17 lze vidět adsorpci dusíku při 77 K, na obrázku 18 je potom zobrazena adsorpce dusíku, oxidu uhličitého a methanu při 298 K. Z obrázku 18 lze vyvodit, že NU-135 vykazuje při vysokých tlacích poměrně vysokou adsorpci methanu, dusíku i oxidu uhličitého. Opakovanou adsorpci a desorpci methanu bylo zjištěno, že nedochází k degradaci vzorku. Nízkoteplotní adsorpci methanu bylo dále zjištěno, že maximální adsorbovatelné množství methanu je cca  $23,3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  při 125 K, tato hodnota je blízko hodnotě maximálního adsorbovatelného množství pro dusík, což naznačuje, že molekuly methanu jsou schopny se dostat do většiny pórů, do kterých jsou schopny dostat se molekuly dusíku při 77 K. [43]



**Obrázek 16:** Ligand karboran-bis(benzen-1,3-karboxylová kyselina) [43]

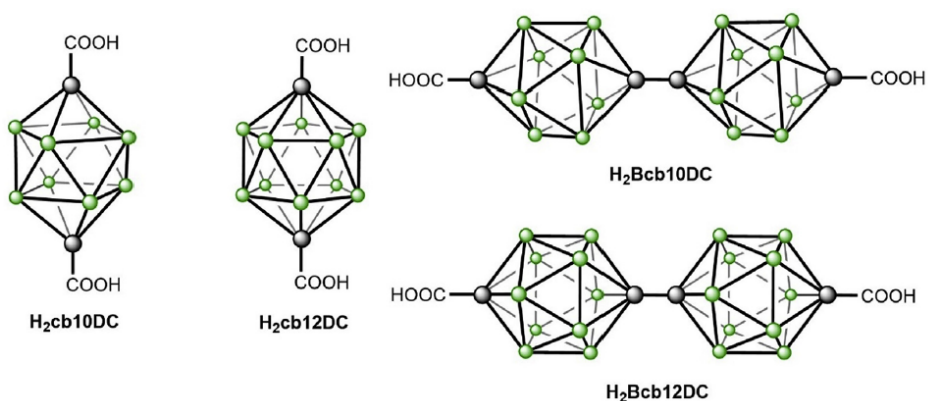


**Obrázek 17:** Adsorpce N<sub>2</sub> na NU-135, černé body zobrazují adsorpci před adsorpcí CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>, červená barva pak zobrazuje adsorpci N<sub>2</sub> po adsorpčních měřeních těchto plynů [43]



**Obrázek 18:** Vlevo: Adsorpce  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  a  $\text{N}_2$  na NU-135 při 298 K, vpravo: oblast nízkých tlaků [43]

Tým I. Boldoga a kol. [44] použil při syntéze kobaltového koordinačního polymeru ligandy obsahující karborandikarboxylovou nebo bikarborandikarboxylovou kyselinu. Karboranová jednotka tvořící kostru ligandu byla tvořena buď 10 nebo 12 atomy, dohromady byly tedy použity celkem čtyři ligandy, které jsou zobrazeny na obrázku 19. Bylo zjištěno, že koordinační polymery obsahující karboranovou jednotku o 10 a 12 atomech se od sebe navzájem liší a zároveň se liší materiály s kratším a delším karboranovým řetězcem. Materiály s delším řetězcem mají jeden z největších povrchů v rámci karboranových koordinačních polymerů ( $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).



**Obrázek 19:** Karboranové ligandy, zelené atomy značí bor, černé uhlík [44]



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

Jak bylo nastíněno v předešlých kapitolách, jedno z nejperspektivnějších využití koordinačních polymerů může být v adsorpci plynů za účelem jejich skladování, případně čištění. Příkladem může být skladování  $H_2$  nebo  $CH_4$  coby alternativních paliv či skladování a separace  $CO_2$ . V následujících kapitolách bude více pojednáno o základech teorie adsorpce.

### 2.1 Adsorpční izotermy

Adsorpci plynů lze popsat několika modely. V této kapitole jsou vypsány nejpoužívanější typy izoterm pro popis adsorpce plynů v porézních materiálech. Základní rovnicí pro popis adsorpce se stala Langmuirova adsorpční izoterma. Langmuir při odvození této rovnice vycházel z představy dynamické rovnováhy. Na povrchu adsorbentu je určitý počet energeticky rovnocenných adsorpčních míst, přičemž na každé z nich se může adsorbovat pouze jedna molekula. Adsorpce probíhá pouze do jedné vrstvy a je to vratný proces. Adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují. V rovnováze je potom rychlost adsorpce a desorpce stejná.

Rychlost adsorpce je úměrná počtu nárazů plynných molekul na povrch materiálu a počtu volných adsorpčních center. Počet nárazů částic  $N_s$  na povrch pevné látky o ploše  $1 \text{ m}^2$  za  $1 \text{ s}$  je dán rovnicí:

$$N_s = \frac{1}{4} N v, \quad (1)$$

kde  $N$  je počet částic v  $1 \text{ m}^3$  a  $v$  je střední rychlost částic. Počet částic lze vyjádřit jako  $N = \frac{p}{k_B T}$ , kde  $p$  je tlak plynu,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je termodynamická teplota. Průměrná rychlost částic lze vyjádřit jako:  $v = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_p}}$ , kde  $m_p$  je hmotnost jedné částice. Rovnici (1) lze pak upravit do tvaru:

$$N_s = \frac{p}{\sqrt{2\pi m_p k_B T}}. \quad (2)$$

Rychlost adsorpce závisí na počtu nárazů molekul, ale ne při každém nárazu dojde k adsorpci. Jen určitá část částic se zachytí, což je vyjádřeno koeficientem účinnosti

zachycení částice na povrchu  $\alpha$ . Dále také rychlost adsorpce závisí i na tom, kolik je neobsazených volných míst, to je dáno výrazem  $1 - \theta$ , kde  $\theta$  je pokrytí (tj. podíl počtu obsazených míst a počtu celkových adsorpčních míst). Rychlost adsorpce lze pak vyjádřit rovnicí:

$$R_a = \frac{\alpha p(1 - \theta)}{\sqrt{2\pi k_B m_p T}} = k_{\text{ads}} p(1 - \theta), \quad (3)$$

což lze považovat za kinetickou rovnici druhého řádu.

Rychlost desorpce pak závisí na počtu adsorbovaných molekul a tedy na pokrytí  $\theta$ . Konstantou úměrnosti je rychlostní konstanta desorpce  $k_d$ . Při desorpci je potřeba překonat aktivační energii  $E_{\text{ads}}$ , která odpovídá záporně vzatému adsorpčnímu teplu  $Q$ . Pro rychlost desorpce lze psát:

$$R_D = k_d \theta = k_{d,\infty} e^{-\frac{E_{\text{ads}}}{RT}} \theta = k_{d,\infty} e^{\frac{Q}{RT}} \theta. \quad (4)$$

V rovnováze platí, že rychlost adsorpce a desorpce je stejná. Z rovnosti rovnic (3) a (4) lze získat finální výraz pro Langmuirovu adsorpční izoterma.

$$\theta = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}, \quad (5)$$

kde  $b$  je adsorpční koeficient dán výrazem:

$$b = b_\infty e^{\frac{Q}{RT}} = \frac{\alpha}{k_{d,\infty} \sqrt{2\pi k_B m_p T}} e^{\frac{Q}{RT}}. \quad (6)$$

Při nízkých hodnotách pokrytí přechází Langmuirova adsorpční izoterma do tvaru:

$$\theta = bp. \quad (7)$$

Rovnice (7) se pak nazývá jako Henryho adsorpční izoterma, která je typická pro slabě interagující systémy.

Další rovnicí popisující adsorpci je Freundlichova adsorpční izoterma. Nejdříve byla formulována empiricky ve tvaru:

$$n_{\text{ads}} = k_{\text{fr}} p^{\frac{1}{n_{\text{fr}}}}, \quad (8)$$

kde  $n_{\text{ads}}$  je adsorbované množství a  $k_{\text{fr}}$  a  $n_{\text{fr}}$  jsou parametry Freundlichovy adsorpční izotermy.

Freundlichovu adsorpční izotermu je možné také odvodit z Langmuirovy adsorpční izotermy (5) (při zanedbání některých členů) a to tím způsobem, že adsorpční teplo není konstantní, ale jeho hodnota exponenciálně klesá s rostoucím pokrytím. Pak lze psát:

$$b_{\infty} e^{\frac{Q}{RT}} = \frac{\theta}{p(1-\theta)}, \quad (9)$$

kde  $Q = -q \ln \theta$  ( $q$  je konstanta odpovídající energii adsorpce při pokrytí rovno  $\frac{1}{e} = 0,3679$ ).

Po úpravě rovnice (8) lze psát:

$$\ln \theta + \frac{RT}{q} \ln \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) = \frac{RT}{Q} \ln p + \frac{RT}{Q} \ln b_{\infty}. \quad (10)$$

Hodnoty  $\frac{RT}{q}$  a  $\ln \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right)$  dosahují velmi nízkých hodnot a proto se zanedbávají. Pak je možné napsat vztah odpovídající rovnici (8).

$$\ln \theta = \frac{RT}{Q} \ln p + \frac{RT}{Q} \ln b_{\infty} = C \ln p + D. \quad (11)$$

Dalším modelem je Sipsova adsorpční izoterma, jež je kombinací Langmuirovy a Freundlichovy izotermy a která na rozdíl od Freundlichovy vykazuje saturační plato. Sipsova adsorpční izoterma má tvar:

$$\theta = \frac{(bp)^{1/n}}{1 + (bp)^{1/n}}. \quad (12)$$

kde parametr  $n$  souvisí s heterogenitou adsorbentu, čím více se  $n$  liší od jedné, tím více je adsorbent heterogenní.

Další empiricky odvozenou rovnicí je Těmkinova adsorpční izoterma:

$$\theta = A \ln(Bp). \quad (13)$$

Poslední zmíněnou modifikací Langmuirova modelu je Tóthova adsorpční izoterma, která lépe popisuje experimentální data v oblasti nízkých a vysokých pokrytí:

$$\theta = \frac{bp}{[1 + (bp)^t]^{1/t}}, \quad (14)$$

hodnota parametru  $t$  souvisí s heterogenitou adsorbentu (podobně jako parametr  $n$  v Sipsově modelu), čím více se tento parametr liší od hodnoty 1, tím je adsorbent více heterogenní.

Pokud se nevyjadřuje závislost pokrytí  $\theta$  na tlaku  $p$ , ale závislost adsorbovaného množství  $n_{\text{ads}}$  na  $p$ , přejde veličina  $n_M$  podle vztahu  $\theta = \frac{n_{\text{ads}}}{n_M}$  na pravou stranu rovnice a v případě Freundlichovy a Těmkinovy adsorpční izotermy je  $n_M$  součástí konstanty  $k_{\text{fr}}$ , respektive  $A$ .

Další používanou rovnicí je Brunauerova-Emmettova-Tellerova (BET) adsorpční izoterma. Ta popisuje vícevrstvou adsorpci. Teorie BET předpokládá zase dynamickou rovnováhu a zároveň předpokládá, že počet částic v každé vrstvě je konstantní. Rychlost adsorpce na volný povrch je rovna rychlosti desorpce z první vrstvy a lze psát:

$$a_1 p \theta_0 = b_1 \theta_1 e^{-\frac{Q_1}{RT}}, \quad (15)$$

kde  $a_1$  a  $b_1$  jsou rychlostní konstanty adsorpce, respektive desorpce a  $Q_1$  je adsorpční energie do první vrstvy. Pro další vrstvy platí totéž a obecně lze psát:

$$a_i p \theta_{i-1} = b_i \theta_i e^{-\frac{Q_i}{RT}}. \quad (16)$$

Zároveň platí:

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \dots = 1. \quad (17)$$

Adsorbované množství molekul lze vyjádřit

$$n_{\text{ads}} = n_M [\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots + i\theta_i], \quad (18)$$

kde  $n_M$  je maximální možné adsorbované množství v jedné vrstvě.

Teorie BET předpokládá, že druhá a vyšší adsorpční vrstvy mají stejné vlastnosti a hodnota adsorpčního tepla  $Q_i$  je rovna kondenzačnímu a že se na povrchu adsorbentu může tvořit nekonečný počet vrstev. Po dalších matematických úpravách lze psát finální tvar rovnice BET adsorpční izotermy:

$$n_{\text{ads}} = n_M \cdot \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)}, \quad (19)$$

kde  $x = \frac{p}{p_0}$  a  $C$  je parametr BET modelu. Rovnice se často používá v linearizovaném tvaru:

$$\frac{p}{n_{\text{ads}}(p_0 - p)} = \frac{1}{n_M C} + \frac{C-1}{n_M C} \frac{p}{p_0}, \quad (20)$$

z něhož lze z hodnot směrnice a úseku snadno vypočítat parametry  $n_M$  a  $C$ .

Pokud materiál vykazuje mikroporozitu, využívá se M-BET adsorpční izotermy, která má tvar:

$$n_{\text{ads}} = n_{\text{mikro}} + n_M \cdot \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)}, \quad (21)$$

kde parametr  $n_{\text{mikro}}$  popisuje látkové množství adsorbátu, které se adsorbuje v mikropórech. [45–47]

### 2.1.1 Charakterizace využitím adsorpce $N_2$

Pomocí adsorpce dusíku lze charakterizovat porézní materiál. Z parametru  $n_M$ , který lze získat fitováním adsorpčních dat Langmuirovou či BET izotermou, je možné vypočítat specifický povrch materiálu  $S$  pomocí rovnice:

$$S = n_M N_A \sigma, \quad (22)$$

kde  $N_A$  je Avogadrova konstanta a  $\sigma$  je plocha průřezu jedné molekuly adsorbátu. Pro dusík při 77 K je  $\sigma$  rovno 0,162 nm<sup>2</sup>. Při použití M-BET izotermy, rovnice (21), lze z parametru  $n_M$  podle rovnice (22) vypočítat tzv. externí specifický povrch.

Celkový objem pórů  $V_p$  lze z adsorpční izotermy zjistit z hodnoty adsorbovaného množství  $V$  při  $p_{\text{rel}}$  0,99 nebo 0,98. Veličina  $V$  se převede na objem kapaliny vynásobením koeficientem  $f$ :

$$V_p = V \cdot f. \quad (23)$$

Hodnota  $f$  je různá pro každý plyn, pro dusík při 77 K je  $f$  rovno 0,0015468 (při vyjádření adsorbovaného množství v cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> STP). Objem mikropórů lze pak zjistit obdobným způsobem z M-BET izotermy ze známé  $n_{\text{mikro}}$ . [45, 47]

## 2.2 Definice a způsoby určení adsorpčního tepla

Důležitým parametrem, který poukazuje na to, jaký je charakter interakce mezi adsorbovanou látkou a povrchem adsorbentu, jsou adsorpční tepla. Adsorpce je exotermní děj a např. v průmyslu je potřeba znát, jak moc se materiál zahřívá. Jedním z často

využívaných způsobů zjištění adsorpčních tepel je tzv. izosterická metoda. Ta spočívá v měření adsorpce jednoho plynu na materiálu při různých teplotách.

Pro výpočet izosterických adsorpčních tepel se vychází z rovnice (24):

$$\left( \frac{\partial \ln p_{\text{rel}}}{\partial T} \right)_{\Gamma} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R \cdot T^2}, \quad (24)$$

kde  $p_{\text{rel}}$  je relativní tlak,  $T$  je termodynamická teplota,  $\Delta H_{\text{ads}}$  je entalpie adsorpce,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $\Gamma$  je specifická relativní adsorpce. Rovnici (24) lze upravit do tvaru:

$$\ln p_{\text{rel}} = \frac{u_{T,\Gamma}^{\sigma} - u_T^g - R \cdot T}{R \cdot T} - \frac{s_{T,\Gamma}^{\sigma} - s_T^{g,0}}{R}, \quad (25)$$

kde  $u_{T,\Gamma}^{\sigma}$  a  $u_T^g$  je molární vnitřní energie látky v adsorbované fázi, respektive v plynné fázi a obdobně  $s_{T,\Gamma}^{\sigma}$  a  $s_T^{g,0}$  je molární entropie adsorbované látky, respektive látky v plynném stavu. Vztah (25) lze upravit na tvar:

$$\ln p_{\text{rel}} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R \cdot T} - \frac{\Delta S_{\text{ads}}}{R}, \quad (26)$$

kde  $\Delta S_{\text{ads}}$  je standardní entropie adsorpce. Rovnice (26) je rovnicí přímky, při vynesení hodnot  $\ln p_{\text{rel}}$  oproti reciproké teplotě  $\frac{1}{T}$  lze ze směrnice  $\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R}$  zjistit entalpii adsorpce, a tedy izosterické adsorpční teplo. [45]

## 2.3 Koadsorpce a způsoby určení adsorpční selektivity

Pokud je systém tvořen pevnou látkou a různými plyny, každý plyn se adsorbuje v různém množství. Tuto vlastnost lze využít pro separaci plynů. Pro popis separace se využívá veličina označovaná jako adsorpční selektivita, která je daná rovnicí (27):

$$S_{A,B} = \frac{\frac{x_A}{y_A}}{\frac{x_B}{y_B}}, \quad (27)$$

kde  $x_A$  a  $x_B$  jsou molární zlomky adsorbátu A a B a  $y_A$  a  $y_B$  jsou molární zlomky adsorptivu A a B.

Adsorpční selektivitu lze studovat pomocí metody frontální analýzy (jinak nazývané i metodou průřazových křivek) či metodou IAST. Při frontální analýze vstupuje do reaktoru nosný plyn a směs adsorptivů, kde se plyny adsorbují. Po určitém čase dojde k dosažení rovnováhy a analyzuje se složení vystupujícího plynu (např. pomocí hmotnostní spektroskopie). Ze závislosti koncentrace na čase (označované jako průřazové křivky) lze určit, kolik se každého plynu adsorbovalo a tedy i adsorpční selektivitu. [45]

### 2.3.1 Metoda IAST

Metodu IAST vymysleli v roce 1965 A. L. Myers a J. M. Prausnitz. Autoři této metody navazují na základní předpoklady o termodynamice fyzikální adsorpce, kterou formuloval T. L. Hill. První předpoklad je, že adsorbent nemění termodynamické vlastnosti (např. vnitřní energii, mezifázové napětí) při adsorpci při konstantní teplotě. Dalším předpokladem je, že adsorpční centra adsorbentu se nemění s teplotou a jsou stejná pro všechny druhy adsorbované látky. Poslední předpoklad je, že platí Gibbsova definice adsorpce. Myers a Prausnitz vychází z rovnic pro vnitřní energii  $U$  a Gibbsovu volnou energii  $G$ :

$$dU = TdS - \pi dA + \sum \mu_i dn_i, \quad (28a)$$

$$dG = -SdT - Ad\pi + \sum \mu_i dn_i, \quad (28b)$$

kde  $T$  je termodynamická teplota,  $S$  je entropie,  $\pi$  je mezifázové napětí,  $A$  je plocha,  $\mu_i$  je chemický potenciál složky  $i$  a  $n_i$  je molární množství složky  $i$ . Tato definice Gibbsovy energie má tu výhodu, že při konstantním mezifázovém napětí a teplotě lze pro  $G$  psát:

$$G = \sum n_i \mu_i. \quad (29)$$

Při rovnovážném stavu je Gibbsova energie v minimu a diferenciál je roven nule. Z rovnice 28b při konstantní teplotě lze dostat tzv. Gibbsovu adsorpční izotermu (Gibbsův–Duhemův teorém):

$$0 = -A \cdot d\pi + \sum_{i=1}^N n_i \cdot d\mu_i. \quad (30)$$

Rovnici (30) lze upravit na následující tvar:

$$A \cdot d\pi = R \cdot T \cdot \frac{n_i(p_i^0)}{p_i^0} dp_i^0. \quad (31)$$

Integrací rovnice (31) získáme následující výraz:

$$\pi_i(p_i^0) = \frac{R \cdot T}{A} \int_0^{p_i^0} \frac{n_i(p)}{p} dp. \quad (32)$$

Molární Gibbsova volná energie při míšení je rovna:

$$g^m(T, \pi, x_i) = RT \sum x_i \ln \gamma_i x_i, \quad (33)$$

kde  $\gamma_i$  je aktivitní koeficient a  $x_i$  je molární zlomek komponenty  $i$ .

Dosazením z rovnic (33) a (29) lze získat následující vztah pro chemický potenciál:

$$\mu_i(T, \pi, x_i) = g_i^0(T, \pi) + RT \ln \gamma_i x_i. \quad (34)$$

V rovnici (34) je  $g_i^0$  molární Gibbsova energie komponenty  $i$ , když je  $i$  adsorbovaná v nepřítomnosti ostatních komponent při teplotě  $T$  a mezifázovém napětí  $\pi$ . Při adsorpci čisté komponenty existují pouze dva stupně volnosti, tlak  $p$  v plynné fázi je určen při daných hodnotách  $T$  a  $\pi$ :

$$g_i^0(T, \pi) = g_i^0(T) + RT \ln p_i^0(\pi). \quad (35)$$

V rovnici (35) je  $g_i^0(T)$  definována jako molární Gibbsova energie  $i$  v plynném stavu a při standardním tlaku. Substitucí rovnice (35) do rovnice (34) dostaneme:

$$\mu_i(T, \pi, x_i) = g_i^0(T) + RT \ln p_i^0(\pi) + RT \ln \gamma_i x_i. \quad (36)$$

Chemický potenciál pro plynnou fázi je dán rovnicí:

$$\mu_i(T, p, y_i) = g_i^0(T) + RT \ln p y_i, \quad (37)$$

kde  $y_i$  je molární zlomek komponenty  $i$  v plynném stavu.

Pokud je systém v rovnováze, chemické potenciály jsou si rovny a rovnice (36) a (37) se rovnají:

$$p \cdot y_i = p_i^0(\pi) \cdot \gamma_i \cdot x_i. \quad (38)$$



V případě ideálního roztoku při konstantní teplotě se rovnice (38) zjednoduší na:

$$p \cdot y_i = p_i^0(\pi) \cdot x_i. \quad (39)$$

Ve finále máme sadu několika rovnic, které je třeba řešit numericky. Rovnice (32) je aplikovaná na experimentálně změřenou adsorpční izotermu pro jednu komponentu:

$$\pi_1^0 = F_1(p_1^0), \quad (40a)$$

$$\pi_2^0 = F_2(p_2^0). \quad (40b)$$

Při rovnosti chemických potenciálů platí využitím rovnice (39) pro obě složky vztahy:

$$p \cdot y_1 = p_1^0 \cdot x_1, \quad (41a)$$

$$p \cdot y_2 = p_2^0 \cdot x_2. \quad (41b)$$

Dále platí rovnost mezifázových napětí pro obě adsorbované složky (tj. míšení probíhá za konstantního mezifázového napětí):

$$\pi_1^0 = \pi_2^0. \quad (42)$$

A dále pro systém tvořený dvěma složkami platí:

$$x_1 + x_2 = 1, \quad (43a)$$

$$y_1 + y_2 = 1. \quad (43b)$$

Máme tedy devět neznámých  $(\pi_1^0, \pi_2^0, p_1^0, p_2^0, p, x_1, x_2, y_1, y_2)$  a sedm rovnic, výběrem dvou nezávislých proměnných, konkrétně  $p$  a  $y_1$  je možné numericky vypočítat ostatní proměnné. [48, 49]

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Použité chemikálie

|                              |                               |
|------------------------------|-------------------------------|
| aceton p.a.                  | Lach-ner, Neratovice, Česko   |
| ethanol absolutní p.a.       | Penta, Chrudim, Česko         |
| chlorid zirkoničitý 99,99 %  | Sigma-Aldrich, St. Louis, USA |
| kys. chlorovodíková 36% p.a. | Lach-ner, Neratovice, Česko   |
| kys. tereftalová 99% p.a.    | Penta, Chrudim, Česko         |
| N,N-dimethylformamid p.a.    | Penta, Chrudim, Česko         |

### 3.2 Použitá přístrojová technika a pomůcky

|   |  |
|---|--|
| analytická váha KERN ABJ-NM                       | KERN & SOHN, Balingen, Německo             |
| centrifuga Thermo Scientific                      | Thermo Fischer Scientific,<br>Waltham, USA |
| rentgenový difrakční spektrometr<br>Bruker AXS D8 | Bruker, Billerica, USA                     |
| sušárna Memmert UN30m                             | Memmert, Schwabach, Německo                |
| termostat IsoTherm 0–80 °C                        | E-Lab Services, Praha, Česko               |
| volumetrická aparatura ASAP 2020                  | Micromeritics, New York, USA               |
| evakuační jednotka Smart VacPrep 067              | Micromeritics, New York, USA               |

### 3.3 Syntéza UiO-66

Koordinační polymer UiO-66 byl syntetizován pozměněnou metodou na základě literatury [33]. Prekurzory  $ZrCl_4$  (250 mg) a kyselina 1,4-benzendikarboxylová (246 mg) byly rozpuštěny v 30 ml DMF. Ke směsi byl dále přidán 1 ml HCl. Výsledná reakční směs byla přelita do uzavíratelné zkumavky a umístěna do sušárny předem vytemperované na 80 °C, kde byla reakční směs ponechána po dobu 24 hodin. Během této doby v reakční směsi vykrytalizoval produkt. Po uplynutí 24 hodin a ochlazení směsi s produktem na pokojovou teplotu byl produkt promyt dvakrát DMF a dvakrát ethanolem odstředováním na centrifuze (každá centrifugace probíhala při 4000 otáčkách za minutu po dobu 3 minut). Výsledný sedimentovaný produkt byl poté ponechán 24 hodin na vzduchu při pokojové teplotě a po uplynutí této doby byl přesypán do uzavíratelné zkumavky. Syntetizovaný vzorek byl podroben práškové rentgenové difrakční analýze pro ověření struktury a textura byla ohodnocena pomocí měření dusíkové adsorpční izotermy.

### 3.4 Zirkonové koordinační polymery s karboranovými linkery

Další součástí experimentální části diplomové práce bylo zjištění texturních a adsorpčních vlastností předložených zirkonových koordinačních polymerů obsahujících karboranové jednotky jako linkery a syntetizovaného UiO-66, který slouží jako standard zirkonových koordinačních polymerů. Konkrétně se jednalo o čtveřici koordinačních polymerů Zr-cb10DC, Zr-cb12DC, Zr-Bcb10DC, Zr-Bcb12DC. U prvních dvou jmenovaných koordinačních polymerů je linkerem karborandikarboxylová kyselina, kde karboranová jednotka má deset, respektive dvanáct atomů. Třetí a čtvrtý jmenovaný koordinační polymer obsahuje bikarborandikarboxylovou kyselinu s karboranovou jednotkou o deseti, respektive dvanácti atomech. Všechny čtyři ligandy jsou zobrazeny na obrázku 19. Tyto karboranové koordinační polymery byly syntetizovány na Katedře fyzikální chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice Istvánem Boldogem a poskytnuty pro experimentální měření pro tuto diplomovou práci.

### 3.5 Adsorpční izotermy

Všechna měření adsorpčních izoterem probíhala na statické volumetrické aparatuře ASAP 2020 pocházející od firmy Micromeritics Instrument Corporation se sídlem USA, New York. Aparatura je spojena s počítačem s nainstalovaným softwarem ASAP 2020 v4.04 od firmy Micromeritics Instrument Corporation, který aparaturu ovládá. Využité plyny měly minimální čistotu 99,995 % a pocházely od společnosti Linde Gas, a. s.

#### 3.5.1 Příprava vzorků a odplynění

U každého zkoumaného vzorku byla nejdříve zvážena prázdná kyveta s uzavíracím ventilem. Po zvážení byl do kyvety nasypán vzorek (cca 30–50 mg), kyveta byla uzavřena ventilkem a byla zvážena znovu; z rozdílu obou hmotností byla zjištěna hmotnost každého vzorku. Před prvním měřením dusíkové izotermy byl vzorek zbaven přebytečného rozpouštědla (odplyněn) evakuací a zahřátím. V evakuační fázi byl vzorek zahříván rychlostí  $0,5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  na konečnou teplotu  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Rychlost evakuace byla  $133,32 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$  na výsledný tlak  $6,7 \text{ Pa}$  ( $50 \text{ mTorr}$ ), při kterém probíhala evakuace po dobu 30 min. Ve fázi ohřevu byla kyveta zahřáta na teplotu  $220 \text{ } ^\circ\text{C}$  (rychlost ohřevu  $2 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ), při níž setrvala po dobu 12 hodin. Po těchto fázích byla kyveta naplněna čistým dusíkem a poté znovu zvážena pro zjištění hmotnosti vzorku zbaveného přebytečného rozpouštědla.

### 3.6 Měření adsorpčních izoterem

Měření každé izotermy sestávalo z několika kroků. Na začátku, v tzv. preliminary (předběžné) fázi, byl každý vzorek evakuován při pokojové teplotě, než dosáhl tlaku  $1,33 \text{ Pa}$  ( $10 \text{ mTorr}$ ). Při tomto tlaku byl dále evakuován po dobu 1,5 h. Po evakuaci následovalo měření volného objemu pomocí helia o čistotě 99,999 %. Po změření volného objemu bylo helium odstraněno evakuací při tlaku  $0,67 \text{ Pa}$  ( $5 \text{ mTorr}$ ) po dobu 8,5 hodiny. Po této fázi následovalo samotné měření adsorpčních izoterem.

### 3.7 Dusíková izoterma a texturní vlastnosti

Adsorpční izotermy byly změřeny při teplotě kapalného dusíku (77 K), který byl umístěn v Dewarově nádobě, do níž byla kyveta při měření ponořena. Pro udržení konstantního gradientu teploty v systému při měření byl na kyvetu nasazen návlek z porézního polymeru od firmy Micromeritics.

Adsorpce dusíku byla měřena při definovaném relativním tlaku  $p_{\text{rel}}$  v intervalu 0,1–0,99 s krokem 0,02 (tj. 0,10; 0,12; 0,14; ...; 0,98; 0,99). Při měření pod 0,1 rel. tlaku byly body adsorpční izotermy měřeny tak, že se vždy přidávalo stejné množství adsorptivu  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  STP (tedy  $10 \text{ cm}^3$  dusíku za standardních podmínek na 1 g koordinačního polymeru). Při měření každého bodu byla nastavena doba 5 s, během které se ustálený tlak neměl měnit v rámci odchylky 0,01 rel. %. Pokud byla tato podmínka splněná, bylo pro potřeby měření dosaženo termodynamické rovnováhy v systému. Změřená data adsorbovaného množství (v  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  STP) v závislosti na relativním tlaku byla pak uložena do souboru s příponou .smp a dále zpracována.

V programu MicroActive od firmy Micromeritics byla získaná data proložena BET modelem adsorpční izotermy (interval 0,05–0,3 rel. tlaku) a linearizovaným Langmuirovým modelem. Ze získaných parametrů  $n_M$  byl vypočítán BET a Langmuirův specifický povrch podle rovnice (22). V programu OriginPro od firmy OriginLab byl zjištěn celkový objem pórů  $V_{0,98}$  a to z hodnoty adsorbovaného množství při hodnotě relativního tlaku 0,98. Objem mikropórů a externí specifický povrch byl určen proložením M-BET izotermou, viz rovnici (21). Po změření dalších experimentů (adsorpce  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ , viz následující kapitoly) byly změřeny dusíkové adsorpční izotermy znovu z důvodu testování stability vzorků. Pokud nebyly kyvety se vzorky zrovna měřeny, byly připojeny k volumetrické aparatuře, případně k samostatné jednotce Smart VacPrep 067, aby se do kyvety nedostala okolní atmosféra.

### 3.8 Adsorpce $\text{H}_2$ , $\text{CO}_2$ a $\text{CH}_4$

U všech materiálu byla dále měřena adsorpce vodíku, oxidu uhličitého a methanu. Před prvním měřením byl každý vzorek odplyněn evakuací a zahřátím za stejných podmínek,

jako v případě měření dusíku, tj. zahřátím rychlostí ohřevu  $0,5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  na konečnou teplotu  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  v evakuační fázi, přičemž rychlost evakuace byla  $133,32 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ , než bylo dosaženo výsledného tlaku  $6,7 \text{ Pa}$  ( $50 \text{ mTorr}$ ), při kterém probíhalo odplynění po dobu  $30 \text{ min}$ . Ve fázi ohřevu byla kyveta zahřívána na teplotu  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  (rychlost ohřevu  $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ), při níž setrvala po dobu  $12 \text{ hodin}$ . Po ochlazení byla pak kyveta napuštěna čistým dusíkem.

Při samotné analýze byl vzorek nejdříve evakuován při pokojové teplotě, než dosáhl tlaku  $1,33 \text{ Pa}$  ( $10 \text{ mTorr}$ ), při kterém byl evakuován další  $1,5 \text{ h}$ . Po této fázi byl změřen volný objem heliem o čistotě  $99,999 \%$ . Helium bylo odstraněno evakuací při tlaku  $0,67 \text{ Pa}$  ( $5 \text{ Torr}$ ) po dobu  $1,5 \text{ h}$  v případě UiO-66. V případě karboranových materiálů byla doba evakuace  $8,5 \text{ h}$ .

Každý plyn byl adsorbován do absolutního tlaku  $106,7 \text{ kPa}$  ( $800 \text{ Torr}$ ), dávka plynu při nízkých tlacích byla  $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  STP. Adsorpce vodíku byla změřena při teplotách kapalného dusíku ( $77 \text{ K}$ ) a argonu ( $87 \text{ K}$ ), v obou případech byl na kyvetu navlečen návlek z porézního polymeru pro udržení konstantního gradientu teploty. Oxid uhličitý a methan byly měřeny při teplotách  $278 \text{ K}$ ,  $288 \text{ K}$  a  $298 \text{ K}$ . Pro udržení těchto teplot byl použit termostat, do kterého byla umístěna kyveta spolu s kovovým návlekiem pro zvýšení tepelné vodivosti. Pouze u vzorku Zr-cb12DC byla měřena adsorpce methanu při  $282 \text{ K}$  místo  $278 \text{ K}$  z důvodu poškození použitého termostatu. Adsorpční tepla byla vyhodnocena izosterickou metodou v programu ASAP 2020 v4.04. Program naměřené izotermy proloží vhodnou funkcí a automaticky vypočítá izosterická adsorpční tepla způsobem, jaký je popsán v teoretické části (kapitola 2.2).

Změřené izotermy byly dále v programu OriginPro proloženy modelem, který nejlépe prokládal naměřená data (jinak řečeno, jehož koeficient determinace  $R^2$  se nejvíce blížil hodnotě  $1$ ). Byly porovnány modely Langmuirovy, Freundlichovy, Sipsovy, Těmkinovy a Tóthovy adsorpční izotermy – viz rovnice (5), (8), (12), (13) a (14). V případě adsorpce  $\text{H}_2$  nejlépe odpovídal Sipsův model, u  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  nejlépe data prokládala Freundlichova adsorpční izoterma.

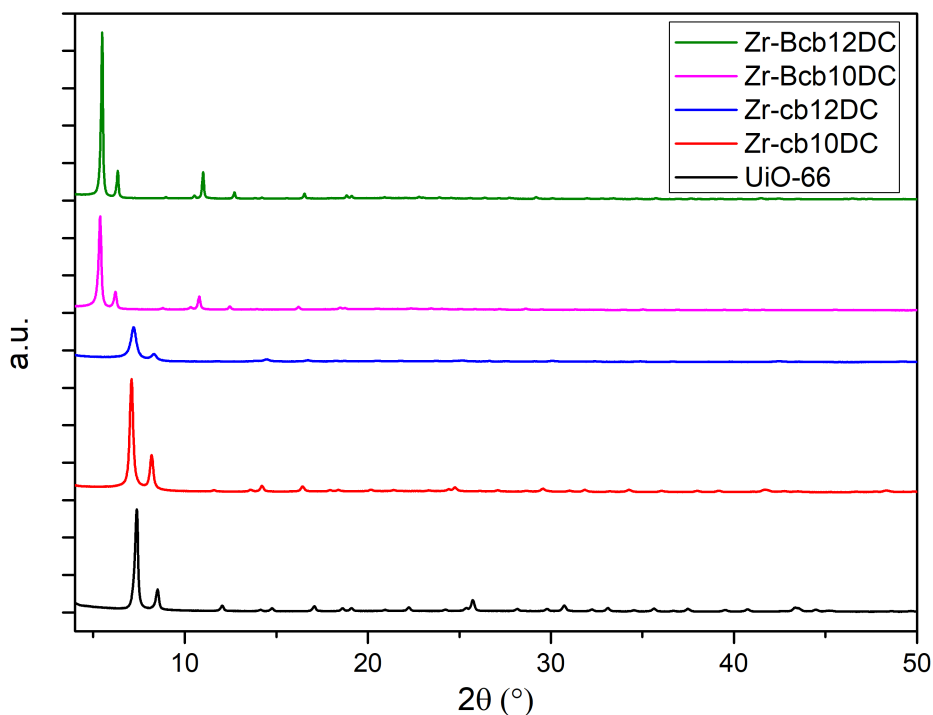
### 3.9 Adsorpční selektivity pro CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>

Adsorpční selektivity byly vypočítány pro každý koordinační polymer pro dvojici plynů CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> při teplotě 298 K a 288 K metodou IAST tak, jak je popsána v kapitole 2.3.1. V případě obou plynů byly pro výpočet použity Freundlichovy adsorpční izotermy. Soustavy rovnic (40) až (43) byly řešeny numericky v programu Maple 18 od společnosti Maplesoft. U každého vzorku byly řešeny rovnice pro molární zlomek  $y_{\text{CO}_2} = 0,05; 0,15$  a  $0,50$  a pro tlak  $p = 1, 5, 10, 20, 30, \dots, 90$  a  $100$  kPa. Řešením soustavy rovnic byly získány neznámé  $x_{\text{CO}_2}$  a  $x_{\text{CH}_4}$ , z nichž byly následně vypočítány adsorpční selektivity  $S_{\text{CO}_2, \text{CH}_4}$  podle rovnice (27) (viz kapitolu 2.3). Závislosti adsorpčních selektivit na celkovém tlaku byly vizualizovány v programu OriginPro 9.0 od společnosti OriginLab.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1 Prášková rentgenová difrakční analýza

Na obrázku 20 jsou zobrazeny difraktogramy syntetizovaného UiO-66 a všech čtyřech karboranových koordinačních polymerů. Difraktogramy byly získány práškovou rentgenovou difrakční analýzou. Všechny zkoumané materiály krystalizují v plošně centrované kubické soustavě (fcc). Nejvýraznější difrakční linie pro UiO-66 jsou při hodnotě  $\theta = 7,4$  a  $8,5^\circ$ , tyto linie lze přiřadit krystalografickým rovinám (111) a (200) [50, 51]. Hodnoty jsou v souladu s difraktogramy UiO-66 publikovanými v literatuře [33, 36, 52]. Difraktogramy materiálů s monokarboranovým ligandem (Zr-cb10DC a Zr-cb12DC) mají obě nejvýraznější difrakční linie při stejné hodnotě  $2\theta$ . Zr-Bcb10DC a Zr-Bcb12DC mají zmíněné difrakční linie posunuté k nižším hodnotám  $2\theta$  ( $5,4$  a  $6,2^\circ$ ). Intenzity píku přiřazených krystalografické rovině (111) jsou podobné u UiO-66, Zr-cb10DC a Zr-Bcb10DC. Výrazně nižší intenzita tohoto píku se nachází u Zr-cb12DC, naopak u Zr-Bcb12DC je vyšší; je možné předpokládat, že tyto dva vzorky obsahují nižší, respektive vyšší podíl krystalické fáze.



Obrázek 20: Difraktogramy koordinačních polymerů



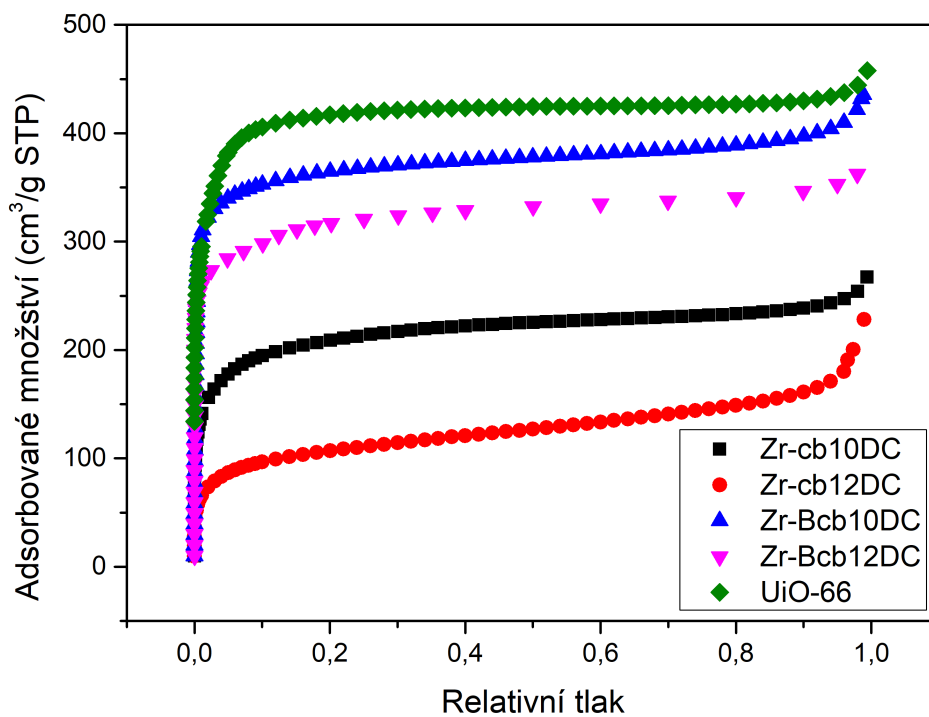
## 4.2 Adsorpční izoterma N<sub>2</sub> a texturní vlastnosti

Na obrázku 21 jsou zobrazeny adsorpční izotermy, které byly na koordinačních polyme-  
rech změřeny hned po odplynění, na obrázku 22 jsou pak zobrazeny finální adsorpční  
izotermy, které byly změřeny po dalších experimentech (adsorpce H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>)  
a delší časové prodlevě, aby se zjistilo, jak jsou zkoumané materiály stabilní. V ta-  
bulce 1 jsou vypsány texturní parametry zjištěné z těchto dusíkových izoterem. Ma-  
teriály Zr-cb10DC, Zr-Bcb10DC a Zr-Bcb12DC vykazují po sérii experimentů přibližně  
stejně hodnoty specifických povrchů a objemu pórů; lze tedy předpokládat, že tyto ma-  
teriály jsou stabilní. Nestabilním se ukázal Zr-cb12DC, jehož BET specifický povrch se  
zmenšil o 49 %, Langmuirův specifický povrch o 43 %, objem pórů a mikropórů o 27 %,  
respektive 72 %. V případě UiO-66 došlo patrně také k degradaci struktury materiálu,  
protože vypočítané specifické povrchy i objemy pórů jsou nižší. BET i Langmuirův  
specifický povrch o 19 %, objem pórů o 16 % a objem mikropórů o 11 %.

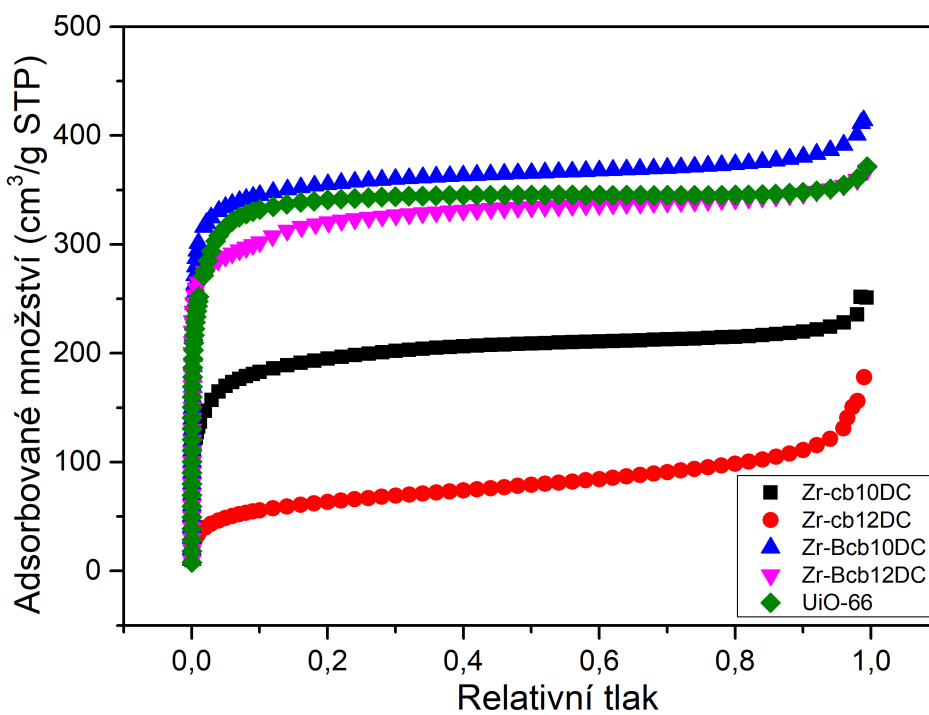
Co se týče syntetizovaného UiO-66, hodnota BET specifického povrchu  $1272 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  se  
nachází mezi hodnotami publikovanými v literatuře ( $1100\text{--}1600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) [19, 33–35].  
Specifický povrch zjištěný fitováním Langmuirovy izotermy ( $1873 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) je naopak  
vyšší než publikované hodnoty [19, 34, 36].

**Tabulka 1:** Texturní parametry koordinačních polymerů (před lomítkem jsou hodnoty z izo-  
terem změřených ihned po odplynění, za lomítkem jsou hodnoty z finálních adsorpčních izo-  
terem změřených po sérii dalších experimentů). SA: specifický povrch (z BET či Langmuirovy  
izotermy), SA<sub>ext</sub>: externí specifický povrch

|            | SA <sub>BET</sub><br>m <sup>2</sup> /g | SA <sub>Lang</sub><br>m <sup>2</sup> /g | Obj. pórů<br>cm <sup>3</sup> /g | Obj. mikrop.<br>cm <sup>3</sup> /g | SA <sub>ext</sub><br>m <sup>2</sup> /g | čas. rozdíl<br>dny |
|------------|--|---|---------------------------------|------------------------------------|--|--------------------|
| Zr-cb10DC  | 643/628                                | 962/958                                 | 0,39/0,38                       | 0,30/0,24                          | 31/23                                  | 145                |
| Zr-cb12DC  | 421/215                                | 690/392                                 | 0,33/0,24                       | 0,29/0,04                          | 89/114                                 | 293                |
| Zr-Bcb10DC | 1143/1095                              | 1659/1644                               | 0,66/0,64                       | 0,59/0,49                          | 38/48                                  | 293                |
| Zr-Bcb12DC | 1024/1015                              | 1520/1507                               | 0,56/0,56                       | 0,43/0,43                          | 37/51                                  | 202                |
| UiO-66     | 1272/1037                              | 1873/1517                               | 0,69/0,56                       | 0,63/0,51                          | 57/9                                   | 57                 |



**Obrázek 21:** Adsorpční izotermy koordinačních polymerů změřené ihned po odplynění



**Obrázek 22:** Finální adsorpční izotermy koordinačních polymerů změřené po dalších experimentech (adsorpce  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ ) a po delší časové prodlevě

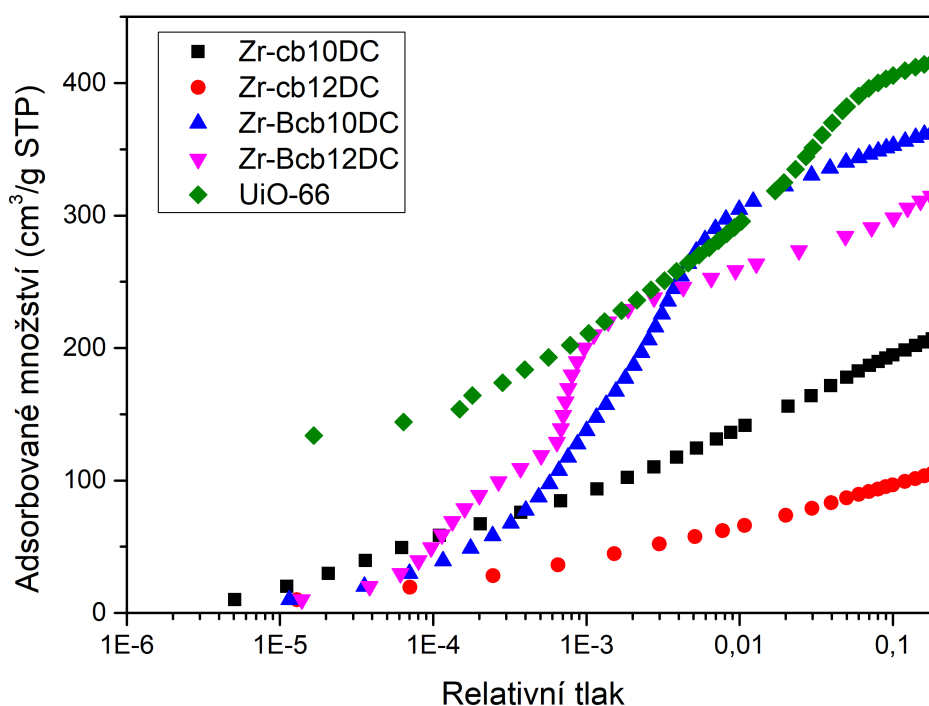
Nejvyšších specifických povrchů (BET i Langmuirových) dosahuje UiO-66, zároveň má UiO-66 i největší objem pórů. Z karboranových koordinačních polymerů má největší specifický povrch a objem pórů materiál Zr-Bcb10DC a dále Zr-Bcb12DC, oba dva obsahující bikarboranové ligandy. Naopak koordinací polymery s monokarboranovým ligandem (Zr-cb10DC a Zr-cb12DC) vykazují menší specifické povrchy i objem pórů (BET specifický povrch u těchto vzorků je přibližně dvakrát menší než u jejich bikarboranových protějšků). Nejnižší hodnotu zmíněných paramaterů má pak vzorek Zr-cb12DC. Podobný trend (tj. větší specifický povrch u materiálu s bikarboranovým ligandem oproti těm s karboranovým a zároveň vyšší povrch u materiálů, jejichž ligand obsahuje karboranovou jednotku tvořenou dvanácti atomy) se vyskytuje u analogických materiálů syntetizovaných týmem I. Boldoga a kol. [44], kde byly použity stejné ligandy a jako kov byl použit kobalt.

Specifické povrchy jsou nižší než u ostatních zirkonových koordinačních polymerů, například u zirkonových koordinačních polymerů značených PCN ( $1600\text{--}4600\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) využívajících porfyrinových ligandů, případně než materiály značené NU, jejichž specifický povrch dosahuje až  $5000\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [24].

Co se týče porovnání s ostatními koordinačními polymery využívající karborany jako ligandy, mají v této práci zkoumané materiály vyšší specifický povrch, než již zmíněné kobaltové analogy, např.  $643\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  u Zr-cb10DC oproti  $366\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  u jeho kobaltového protějšku [44]. Naopak vyšší BET specifický povrch ( $896\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) má zinečnatý analog (tj. využívající stejný ligand) materiálu Zr-cb10DC. BET specifické povrchy jsou výrazně vyšší než u prvně syntetizovaného karboranového koordinačního polymeru týmem Farhy a kol. ( $248\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) [41], ale nižší než u dalšího známého karboranového koordinačního polymeru NU-135 využívající měď ( $2530\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) [43].

Na obrázku 23 jsou zobrazeny tytéž dusíkové adsorpční izotermy změřené ihned po odplynění v nízkotlaké oblasti. Pokud by materiál obsahoval mikropóry, mělo by se to právě v této oblasti projevit výskytem inflexních bodů na adsorpčních izotermách. Čím je nižší tlak, při kterém se nachází inflexní bod, tím by měl materiál obsahovat mikropóry s menším poloměrem. V případě koordinačních polymerů s ligandy tvořenými jednou karboranovou jednotkou není vidět žádný inflexní bod, je možné ale předpokládat, že by se na izotermě vyskytly ještě při nižších tlacích, než při kterých

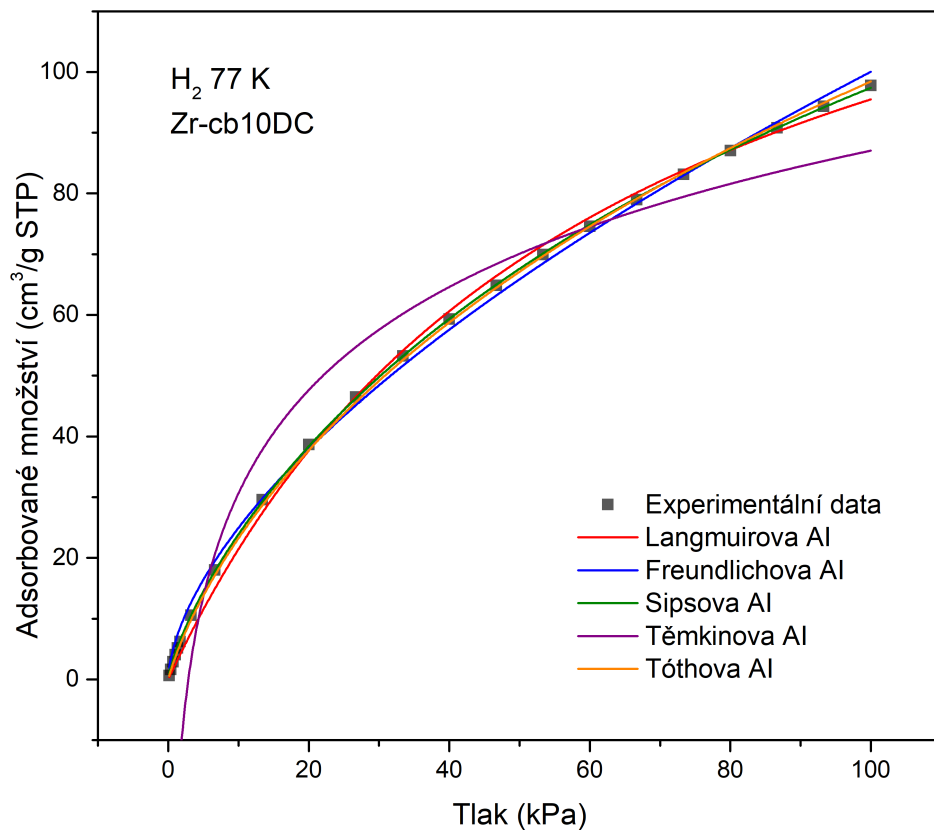
byly vzorky měřeny. U vzorku Zr-Bcb12DC jsou vidět dva inflexní body, jeden při relativním tlaku  $5,7 \cdot 10^{-4}$ , druhý při  $2,8 \cdot 10^{-3}$ . U Zr-Bcb10DC je vidět jeden inflexní bod při relativním tlaku  $3,4 \cdot 10^{-3}$ . Pro UiO-66 je inflexní bod posunutý k vyššímu tlaku, nachází se při  $2,3 \cdot 10^{-2}$ . Pokud platí, že inflexní body na materiálech s monokarboranovým ligandem existují při nízkých relativních tlacích (méně než  $10^{-5}$ ), lze říci, že tyto koordinační polymery obsahují užší póry než koordinační polymery tvořené bikarboranovými ligandy.



**Obrázek 23:** Adsorpční izotermy adsorpce dusíku na koordinační polymery v nízkotlaké oblasti, osa  $x$  je v logaritmické škále

### 4.3 Adsorpční izotermy H<sub>2</sub>

Naměřená data adsorpce vodíku na zkoumané koordinační polymery byla proložena Sipsovým modelem (rovnice (12)), který ze všech testovaných modelů nejlépe odpovídal naměřeným datům. Na obrázku 24 jsou pro ilustraci zobrazeny modely všech adsorpčních izoterm, které byly testovány při prokládání dat získaných při adsorpci H<sub>2</sub> na Zr-cb10DC při 77 K. V tabulce 2 jsou pak vypsány parametry těchto modelů. Data neuspokojivě prokládala Těmkinova adsorpční izoterma. Langmuirův, Freundlichův, Sipsův a Tóthův model prokládá data už lépe. Z hodnot  $R^2$  lze však vyčíst, že největší přesnost proložení lze nalézt u Sipsovy adsorpční izotermy.



Obrázek 24: Různé modely adsorpčních izoterm při adsorpci H<sub>2</sub> na Zr-cb10DC

**Tabulka 2:** Parametry adsorpčních izoterem při adsorpci H<sub>2</sub> na Zr-cb10DC při 77 K

| Langmuir |         | Freundlich |         | Sips  |         | Těmkin |         | Tóth  |         |
|----------|---------|------------|---------|-------|---------|--------|---------|-------|---------|
| $n_M$    | 154,91  | $k_{fr}$   | 6,224   | $n_M$ | 255,52  | $A$    | 24,49   | $n_M$ | 518,2   |
| $b$      | 0,01606 | $n_{fr}$   | 1,658   | $b$   | 0,00543 | $B$    | 0,3495  | $b$   | 0,01026 |
|          |         |            |         | $n$   | 1,2883  |        |         | $t$   | 0,4106  |
| $R^2$    | 0,99781 | $R^2$      | 0,99787 | $R^2$ | 0,99999 | $R^2$  | 0,89558 | $R^2$ | 0,99989 |

Data adsorpce H<sub>2</sub> na koordinační polymery proložená Sipsovým modelem jsou zobrazena na obrázcích 25 až 29. Parametry Sipsových izoterem lze vidět v tabulce 3. Parametr  $n$  charakterizuje heterogenitu koordinačního polymeru a čím více se liší od jedné, tím je materiál více heterogenní. Nejvíce se parametr  $n$  liší od jedné u materiálu UiO-66, při 77 K je  $n$  rovno téměř 1,5. Dále lze říci, že více heterogenní jsou karboranové polymery s monokarboranovými ligandy než s ligandy dikarboranovými.

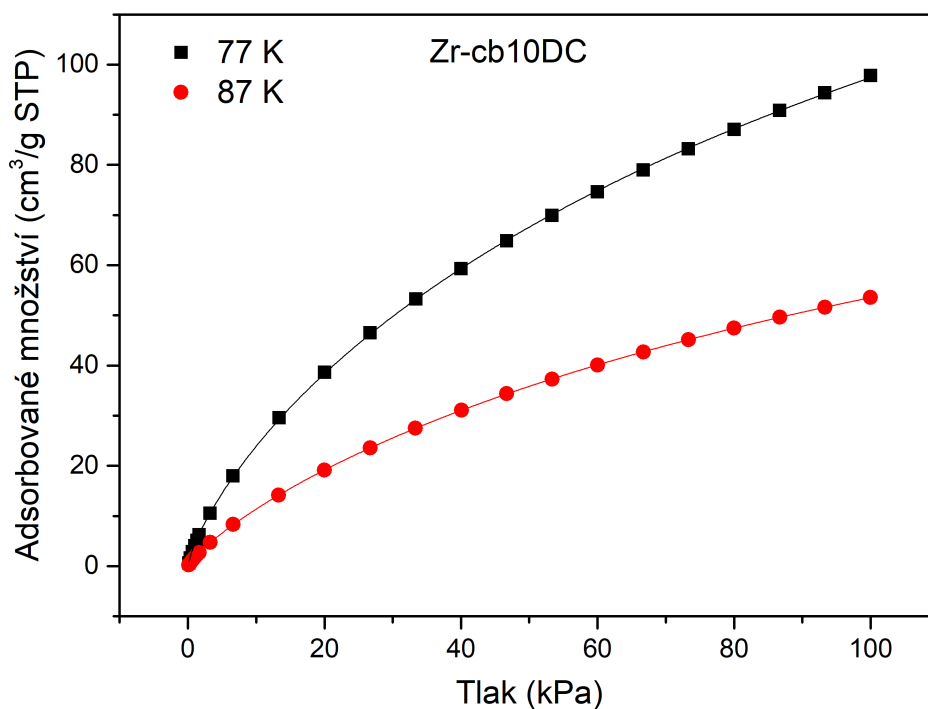
V tabulce 4 jsou pak pro porovnání hodnoty adsorbovaných množství při 106,67 kPa. Vodík se nejvíce adsorboval na koordinační polymer UiO-66, nejméně pak na Zr-cb12DC. To může mít souvislost s tím, že oba tyto materiály vykazují největší, respektive nejmenší specifický povrch i objem pórů. V případě UiO-66 je hodnota adsorbovaného množství vodíku při 106,67 kPa a 77 K ( $161,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  STP) nižší, než je hodnota publikovaná v literatuře [53] ( $212 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  STP při stejných podmínkách, BET specifický povrch je  $1358 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

**Tabulka 3:** Parametry Sipsovy adsorpční izotermy, kterou byla proložena experimentální data adsorpce H<sub>2</sub>

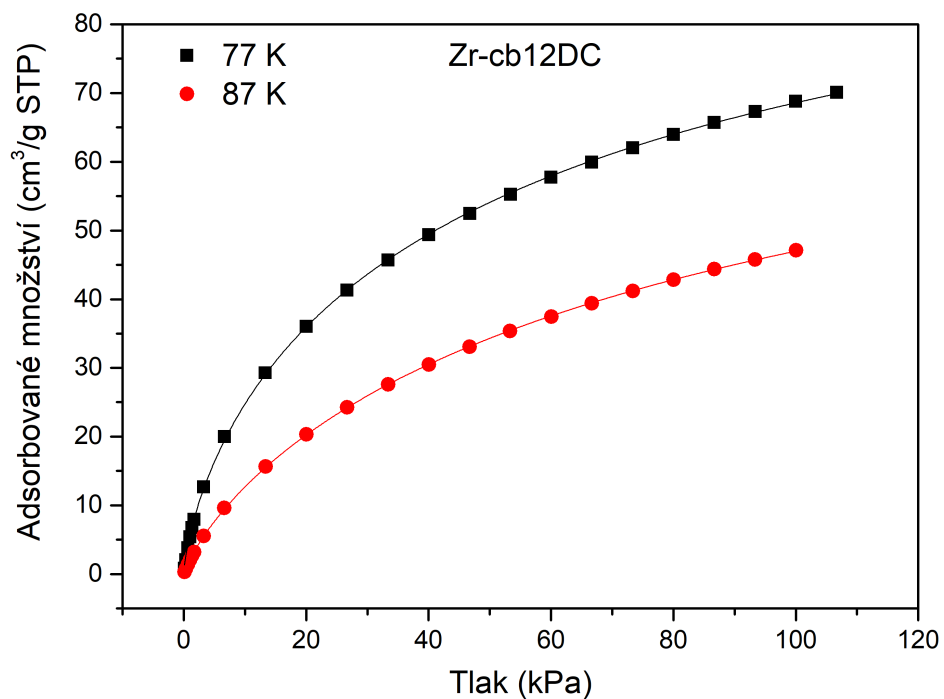
| H <sub>2</sub> |       | Zr-cb10DC | Zr-cb12DC | Zr-Bcb10DC | Zr-Bcb12DC | UiO-66  |
|----------------|-------|-----------|-----------|------------|------------|---------|
| 77 K           | $n_M$ | 255,5     | 116,0     | 315,6      | 281,4      | 296,5   |
|                | $b$   | 0,0054    | 0,0166    | 0,0035     | 0,0052     | 0,0120  |
|                | $n$   | 1,2883    | 1,3756    | 1,1554     | 1,1196     | 1,4922  |
|                | $R^2$ | 0,99995   | 0,99988   | 0,99999    | 0,99999    | 0,99989 |
| 87 K           | $n_M$ | 142,1     | 90,7      | 267,7      | 254,4      | 119,6   |
|                | $b$   | 0,0055    | 0,0109    | 0,0020     | 0,0023     | 0,0544  |
|                | $n$   | 1,1874    | 1,2186    | 1,1375     | 1,0825     | 1,2329  |
|                | $R^2$ | 0,99999   | 0,99996   | 0,99985    | 0,99999    | 0,99923 |

**Tabulka 4:** Adsorbovaná množství (v cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> STP) H<sub>2</sub> při 106,67 kPa

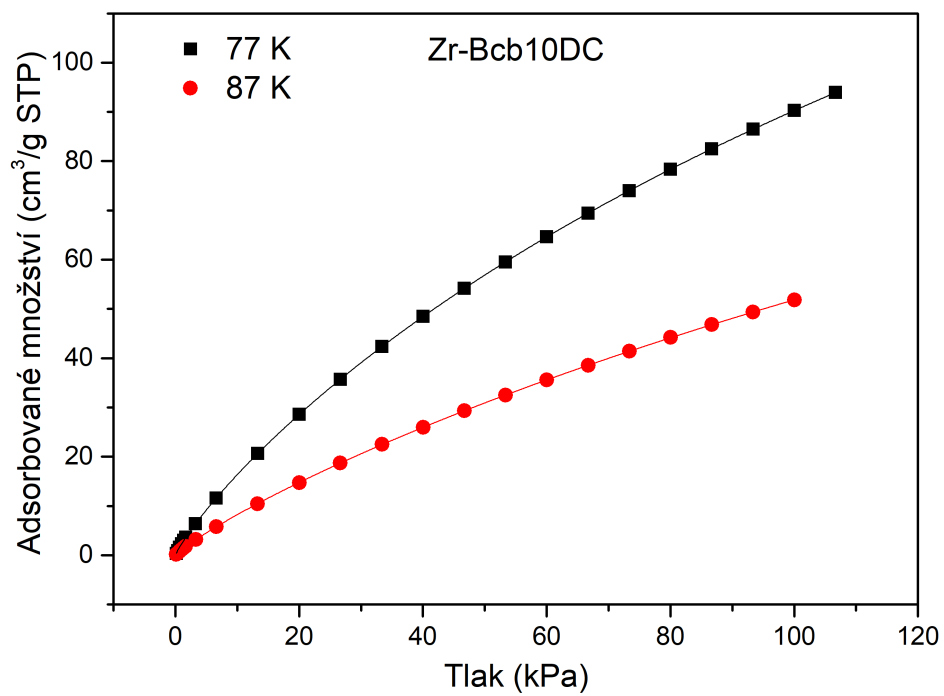
|      | Zr-cb10DC | Zr-cb12DC | Zr-Bcb10DC | Zr-Bcb12DC | UiO-66 |
|------|-----------|-----------|------------|------------|--------|
| 77 K | 97,8      | 70,1      | 93,9       | 104,6      | 161,1  |
| 87 K | 53,5      | 47,0      | 51,9       | 68,0       | 96,5   |



**Obrázek 25:** Adsorpce vodíku na Zr-cb10DC

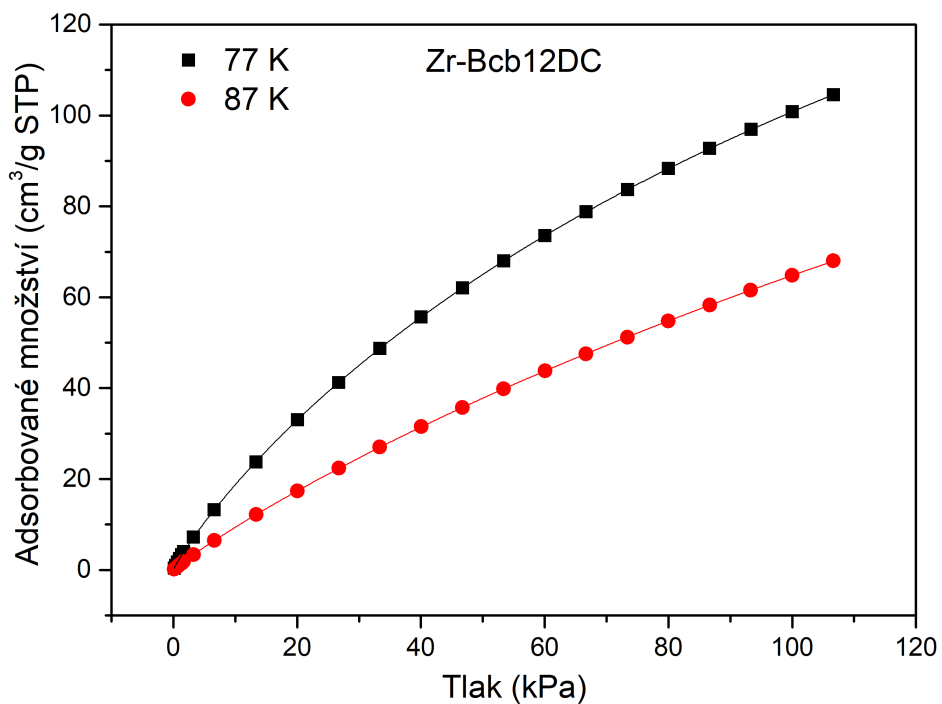


**Obrázek 26:** Adsorpce vodíku na Zr-cb12DC

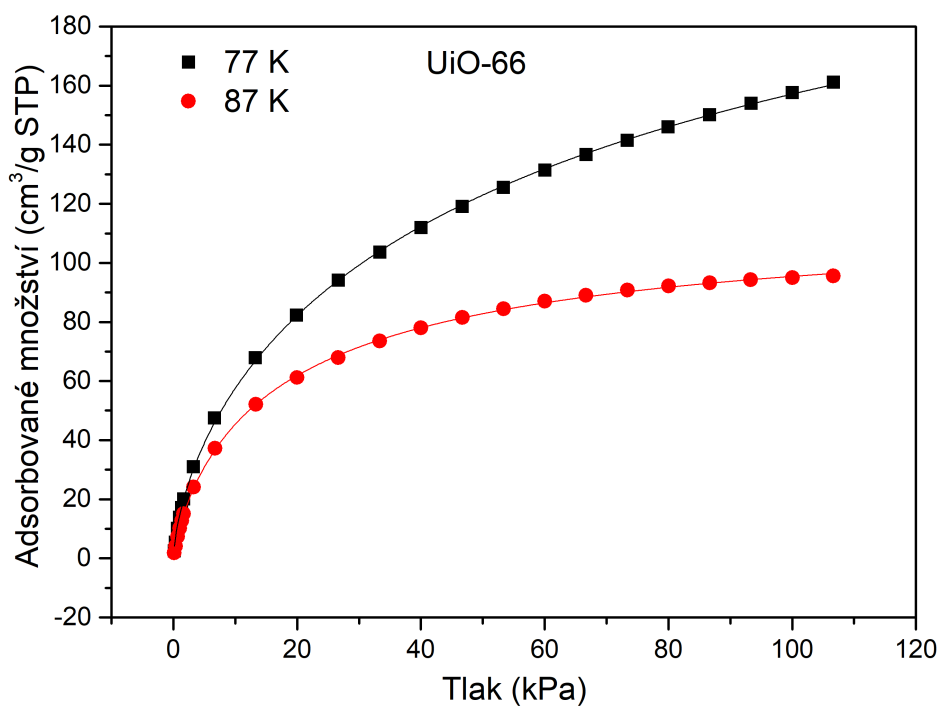


**Obrázek 27:** Adsorpce vodíku na Zr-Bcb10DC





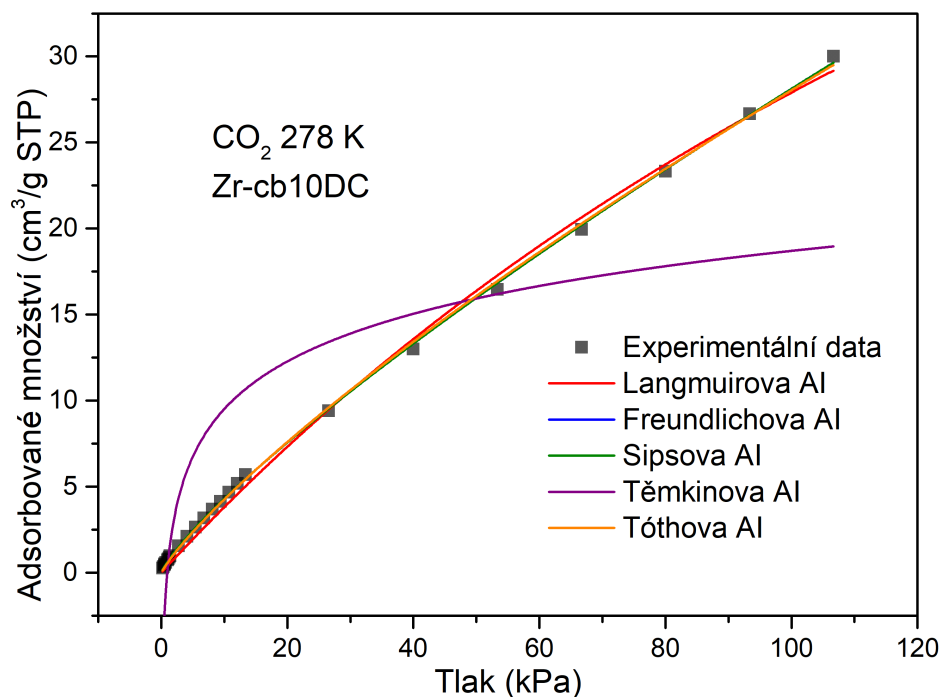
Obrázek 28: Adsorpce vodíku na Zr-Bcb12DC



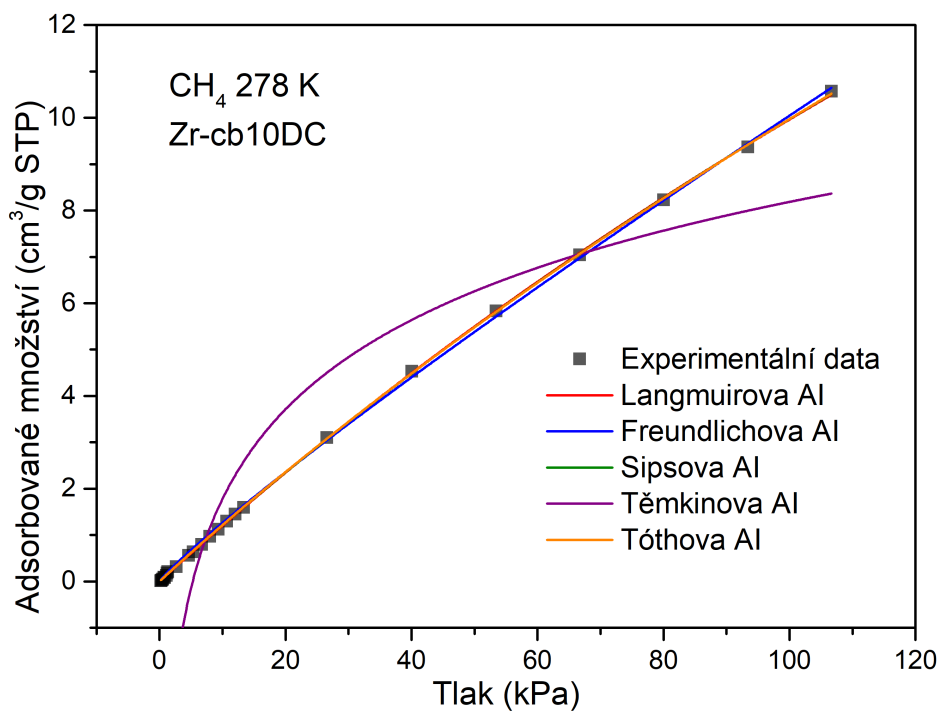
Obrázek 29: Adsorpce vodíku na UiO-66

#### 4.4 Adsorpční izotermy CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>

Naměřená experimentální data adsorpce oxidu uhličitého a methanu na koordinační polymery byla proložena vhodným modelem. Ze všech modelů nejlépe vyhovoval Freundlichův model adsorpční izotermy, viz rovnici (8). Na obrázku 30 a 31 jsou zobrazena data z adsorpce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> při 278 K, která byla proložena různými modely adsorpčních izoterem. V tabulce 5 a 6 jsou vypsány parametry získané proložením jednotlivých modelových izoterem. V případě obou plynů nejhůře data prokládala Těmkinova adsorpční izoterma, ostatní modely prokládaly data lépe. Nicméně u Sipsovy a Tóthovy adsorpční izotermy v případě adsorpce CO<sub>2</sub> jsou hodnoty parametrů  $n_M$  a  $b$  fyzikálně nesmyslné. Z hodnot  $R^2$  lze říci, že nejlépe data prokládá Freundlichova adsorpční izoterma. Parametry Freundlichovy adsorpční izotermy  $k_{fr}$  a  $n_{fr}$  adsorpce oxidu uhličitého lze vidět v tabulce 7, parametry při adsorpci methanu pak v tabulce 8.



Obrázek 30: Různé modely adsorpčních izoterem při adsorpci CO<sub>2</sub> na Zr-cb10DC



Obrázek 31: Různé modely adsorpčních izoterem při adsorpci CH<sub>4</sub> na Zr-cb10DC

Tabulka 5: Parametry adsorpčních izoterem, jimiž byla proložena data adsorpce CO<sub>2</sub> na Zr-cb10DC

| Langmuir |         | Freundlich |         | Sips  |                     | Těmkin |        | Tóth  |                      |
|----------|---------|------------|---------|-------|---------------------|--------|--------|-------|----------------------|
| $n_M$    | 93,92   | $k_{fr}$   | 0,6569  | $n_M$ | 26995               | $A$    | 3,99   | $n_M$ | $1,74 \cdot 10^{-6}$ |
| $b$      | 0,00422 | $n_{fr}$   | 0,8157  | $b$   | $2,2 \cdot 10^{-6}$ | $B$    | 1,084  | $b$   | $8,13 \cdot 10^{-7}$ |
|          |         |            |         | $n$   | 1,2252              |        |        | $t$   | 0,1429               |
| $R^2$    | 0,99656 | $R^2$      | 0,99961 | $R^2$ | 0,999582            | $R^2$  | 0,7192 | $R^2$ | 0,99922              |

Tabulka 6: Parametry adsorpčních izoterem, jimiž byla proložena data adsorpce CH<sub>4</sub> na Zr-cb10DC

| Langmuir |         | Freundlich |         | Sips  |         | Těmkin |         | Tóth  |         |
|----------|---------|------------|---------|-------|---------|--------|---------|-------|---------|
| $n_M$    | 52,35   | $k_{fr}$   | 0,1709  | $n_M$ | 61,55   | $A$    | 2,798   | $n_M$ | 109,21  |
| $b$      | 0,00218 | $n_{fr}$   | 0,8825  | $b$   | 0,00185 | $B$    | 0,1893  | $b$   | 0,00118 |
|          |         |            |         | $n$   | 1,019   |        |         | $t$   | 0,74587 |
| $R^2$    | 0,99978 | $R^2$      | 0,99992 | $R^2$ | 0,99989 | $R^2$  | 0,80903 | $R^2$ | 0,99987 |

**Tabulka 7:** Parametry Freundlichova modelu, jímž byly proloženy adsorpční izotermy adsorpce CO<sub>2</sub> na koordinační polymery

| CO <sub>2</sub> |          | Zr-cb10DC | Zr-cb12DC | Zr-Bcb10DC | Zr-Bcb12DC | UiO-66  |
|-----------------|----------|-----------|-----------|------------|------------|---------|
| 278 K           | $k_{fr}$ | 0,6569    | 0,8096    | 0,2706     | 0,3022     | 3,5283  |
|                 | $n_{fr}$ | 1,2259    | 1,3160    | 1,0474     | 1,0340     | 1,4435  |
|                 | $R^2$    | 0,99961   | 0,99962   | 0,99968    | 0,9994     | 0,9988  |
| 288 K           | $k_{fr}$ | 0,5927    | 0,7094    | 0,2293     | 0,2109     | 3,2012  |
|                 | $n_{fr}$ | 1,2457    | 1,3170    | 1,0500     | 1,0115     | 1,5093  |
|                 | $R^2$    | 0,99896   | 0,99932   | 0,99991    | 0,99983    | 0,99991 |
| 298 K           | $k_{fr}$ | 0,4265    | 0,6058    | 0,1985     | 0,2148     | 1,0607  |
|                 | $n_{fr}$ | 1,2079    | 1,3328    | 1,0643     | 1,0441     | 1,2270  |
|                 | $R^2$    | 0,99864   | 0,99909   | 0,99982    | 0,99995    | 0,99994 |

**Tabulka 8:** Parametry Freundlichova modelu, jímž byly proloženy adsorpční izotermy adsorpce CH<sub>4</sub> na koordinační polymery

| CH <sub>4</sub>                 |          | Zr-cb10DC | Zr-cb12DC | Zr-Bcb10DC | Zr-Bcb12DC | UiO-66  |
|---------------------------------|----------|-----------|-----------|------------|------------|---------|
| 278 K<br>(282 K<br>u Zr-cb10DC) | $k_{fr}$ | 0,1586    | 0,2495    | 0,1186     | 0,0228     | 0,3492  |
|                                 | $n_{fr}$ | 1,1101    | 1,3412    | 1,0910     | 1,0573     | 1,1486  |
|                                 | $R^2$    | 0,99961   | 0,99575   | 0,99968    | 0,99985    | 0,99934 |
| 288 K                           | $k_{fr}$ | 0,1442    | 0,1371    | 0,1101     | 0,01994    | 0,2581  |
|                                 | $n_{fr}$ | 1,1606    | 1,1523    | 1,0964     | 1,0857     | 1,1848  |
|                                 | $R^2$    | 0,99957   | 0,9994    | 0,9996     | 0,9985     | 0,99874 |
| 298 K                           | $k_{fr}$ | 0,1060    | 0,1138    | 0,0799     | 0,0165     | 0,2566  |
|                                 | $n_{fr}$ | 1,1479    | 1,3301    | 1,0418     | 1,0941     | 1,2427  |
|                                 | $R^2$    | 0,99901   | 0,99744   | 0,99883    | 0,99983    | 0,99653 |

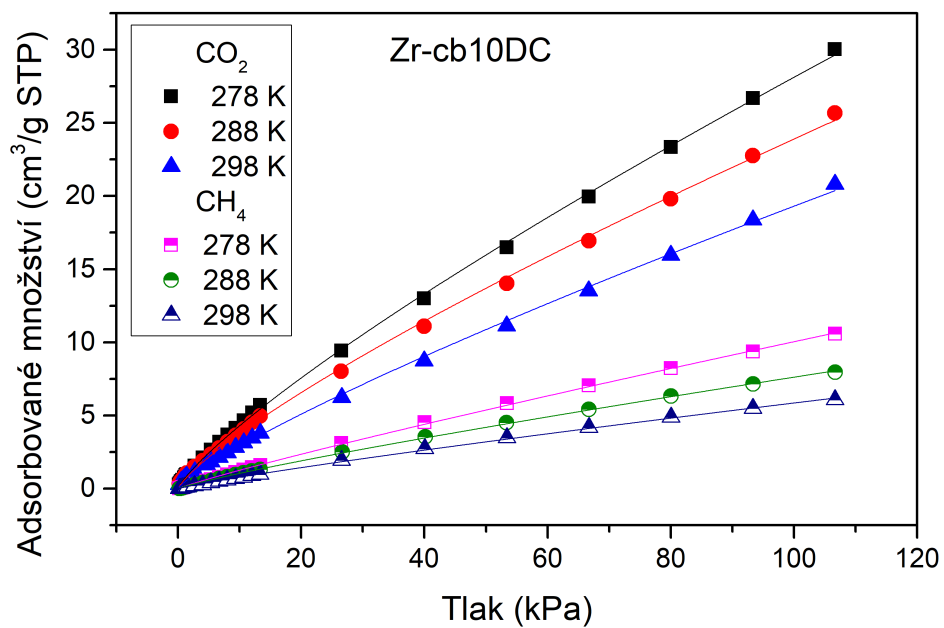
Adsorpční izotermy CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> jsou zobrazeny na obrázcích 32 až 36. U všech proměřovaných vzorků se více adsorboval CO<sub>2</sub>, což je typické chování při adsorpci na koordinační polymery, protože z obou plynů má CO<sub>2</sub> menší poloměr (lépe difunduje) a na rozdíl od CH<sub>4</sub> má kvadrupólový moment. Při vyšších tlacích (nad 20 kPa) je u karbonových materiálu adsorbované množství CO<sub>2</sub> přibližně třikrát větší než adsorbované

množství CH<sub>4</sub>. U UiO-66 je tento poměr ještě větší (čtyřikrát až pětkrát). UiO-66 má ze všech proměřovaných materiálů nejvyšší adsorpční kapacitu, při tlaku 106,6 kPa a teplotě 298 K se adsorbovalo 88,6 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> STP CO<sub>2</sub> a 20,3 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> STP CH<sub>4</sub>.

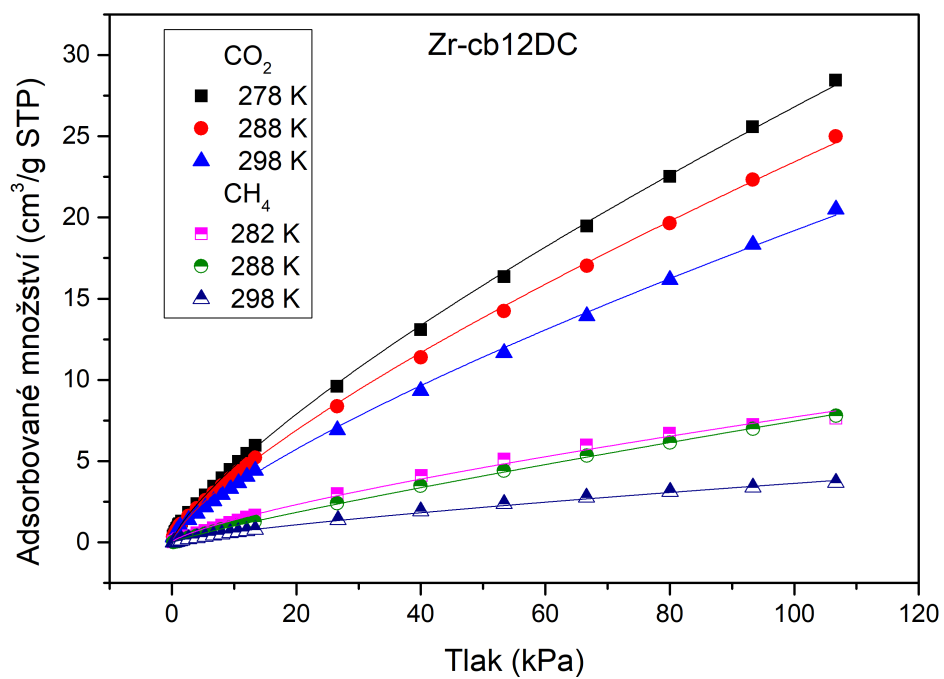
V tabulce 9 jsou pro porovnání vypsány hodnoty adsorbovaných množství CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> při 106,6 kPa. Při tomto tlaku a teplotách 278 K, 288 K a 298 K nejlépe adsorboval oba plyny UiO-66, a to více než dvakrát oproti karboranovým materiálům. Takové chování při adsorpci na UiO-66 může souviset s tím, že tento koordinační polymer má vyšší specifický povrch (zjištěný pomocí Langmuirovy i BET izotermy) a objem pórů než ostatní měřené materiály. Z karboranových koordinačních polymerů nejvíce CO<sub>2</sub> při tlaku 106,6 kPa adsorbuje Zr-cb10DC při všech měřených teplotách, i přes to, že má menší specifický povrch a objem pórů než materiály s bikarboranovými ligandy. Největší schopnost zachycovat CH<sub>4</sub> má Zr-Bcb12DC, což může souviset s vyšším specifickým povrchem i objemem pórů, nicméně Zr-Bcb10DC má oba tyto parametry větší a adsorbuje méně CH<sub>4</sub>. Není tedy korelace mezi schopností adsorbovat CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> a specifickým povrchem či objemem pórů.

**Tabulka 9:** Adsorbovaná množství ( v cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> STP) CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> na koordinační polymery při tlaku 106,67 kPa

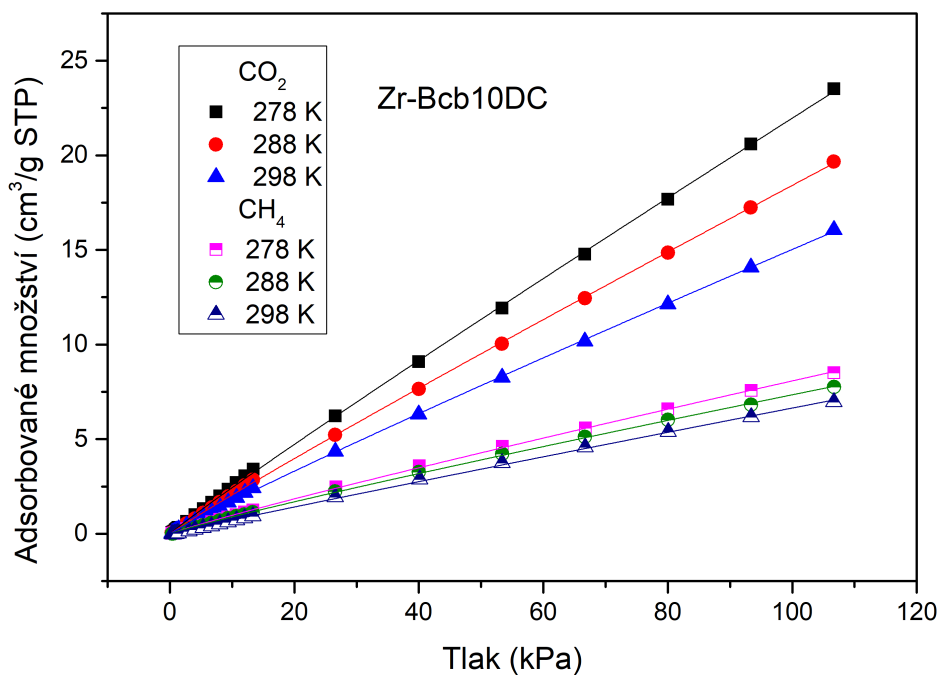
| plyn            | T (K) | Zr-cb10DC | Zr-cb12DC   | Zr-Bcb10DC | Zr-Bcb12DC | UiO-66 |
|-----------------|-------|-----------|-------------|------------|------------|--------|
| CO <sub>2</sub> | 278   | 30,0      | 28,5        | 23,5       | 27,8       | 88,5   |
|                 | 288   | 25,7      | 24,6        | 19,6       | 21,3       | 70,5   |
|                 | 298   | 20,8      | 20,5        | 16,0       | 18,8       | 47,5   |
| CH <sub>4</sub> | 278   | 10,6      | 7,9 (282 K) | 8,6        | 12,7       | 20,3   |
|                 | 288   | 8,1       | 7,7         | 7,8        | 9,4        | 13,3   |
|                 | 298   | 6,2       | 3,8         | 7,1        | 7,4        | 10,4   |



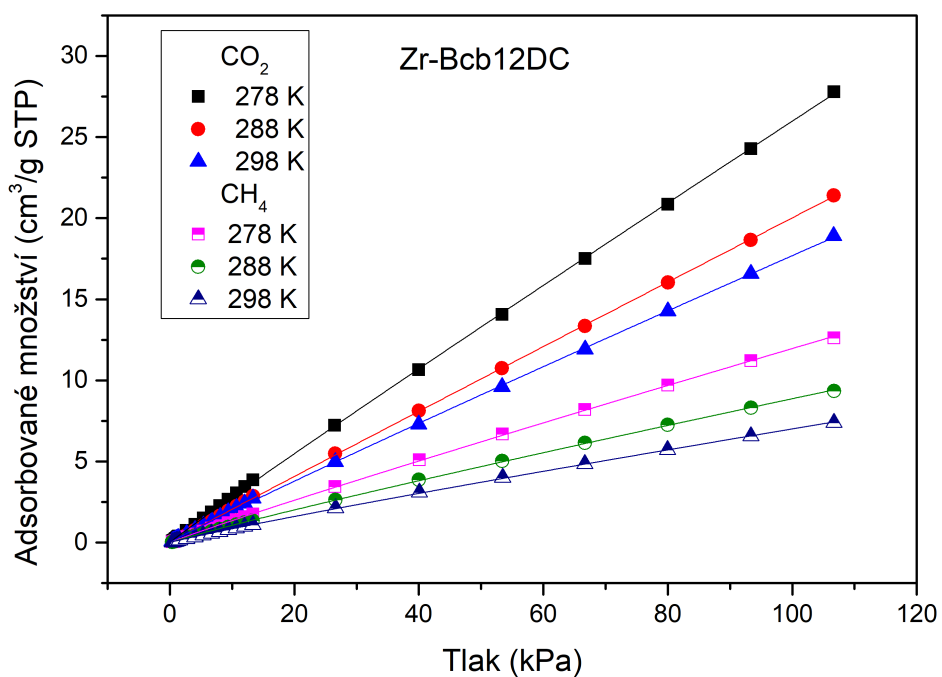
Obrázek 32: Adsorpce oxidu uhličitého a methanu na Zr-cb10DC



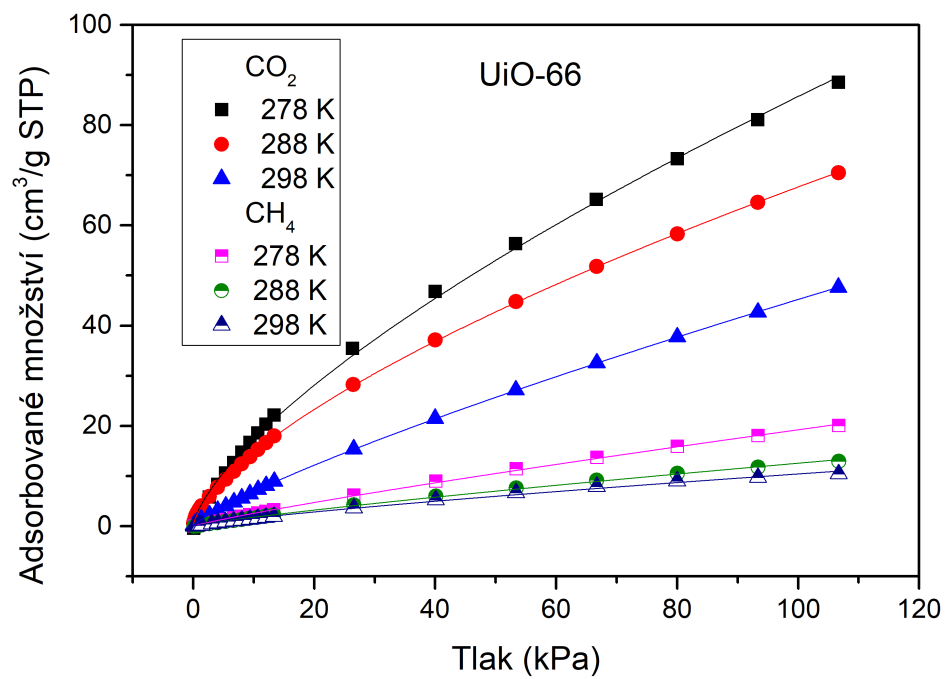
Obrázek 33: Adsorpce oxidu uhličitého a methanu na Zr-cb12DC



**Obrázek 34:** Adsorpce oxidu uhličitého a methanu na Zr-Bcb10DC



**Obrázek 35:** Adsorpce oxidu uhličitého a methanu na Zr-Bcb12DC

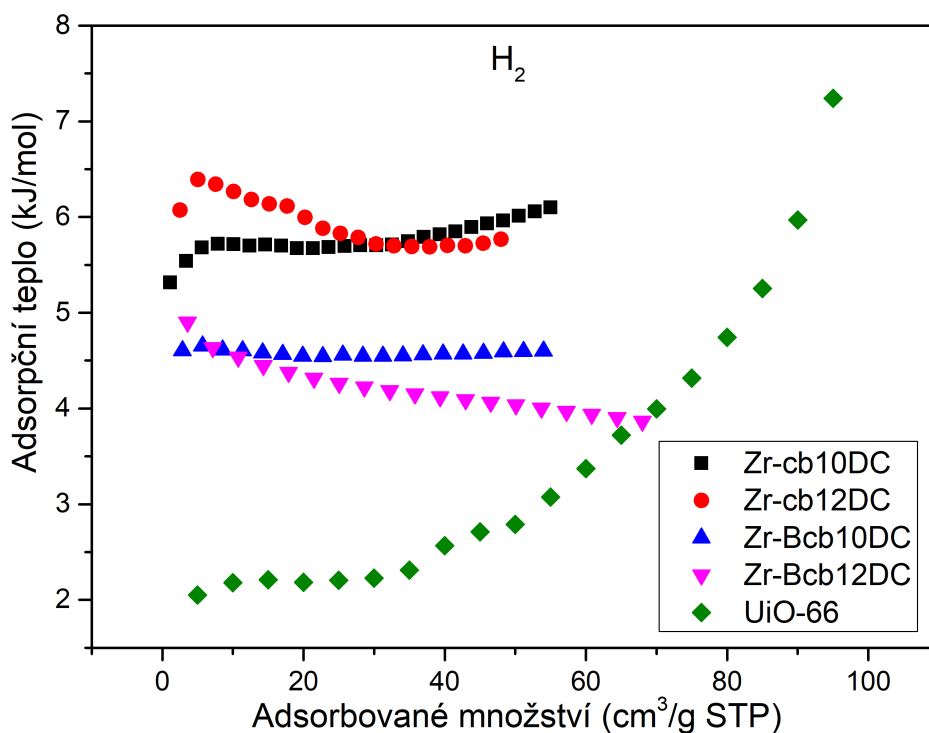


Obrázek 36: Adsorpce oxidu uhličitého a methanu na UiO-66



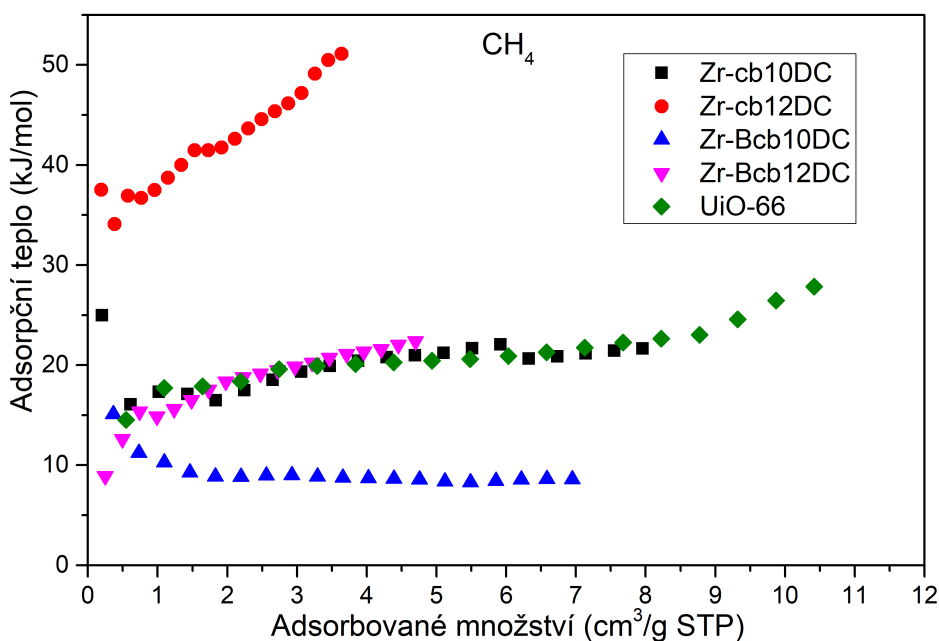
## 4.5 Adsorpční tepla

Grafy s izosterickými adsorpčními tepley pro UiO-66 a zirkonové karboranové koordinační polymery při adsorpci  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  jsou zobrazeny na obrázcích 37, 38 a 39. Vypočítaná adsorpční tepla karboranových materiálů pro  $\text{H}_2$  se pohybují v intervalu cca  $4\text{--}7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , což je ve shodě s průměrnými publikovanými hodnotami pro koordinační polymery [14]. Vyšší adsorpční tepla vykazují koordinační polymery s bikarboranovými linkery. Vzhledem k přesnosti výpočtu metody izosterických řezů lze považovat adsorpční tepla všech měřených karboranových za konstantní. Adsorpční teplo v případě UiO-66 s adsorbovaným množstvím  $\text{H}_2$  prudce roste, což by mohlo spíše souviset s chybami vnesenými při měření. Pravděpodobně to není dáno degradací materiálu, protože adsorpční izotermy (nejdříve při 87 K a 77 K) byly měřeny ihned po sobě; nicméně tato měření probíhala po několika týdnech od posledního měření adsorpce vodíku. Adsorpční tepla vodíku měřených koordinačních polymerů jsou násobně vyšší než teplo kondenzační (přibližně  $0,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [54]).



Obrázek 37: Izosterická adsorpční tepla pro  $\text{H}_2$

V případě adsorpce methanu se naměřená tepla navzájem liší, pro vzorek Zr-cb10DC, Zr-Bcb12DC a UiO-66 leží izosterická tepla v intervalu cca 15–20 kJ · mol<sup>-1</sup>, což odpovídá adsorpčním teplům, jaká koordinační polymery při adsorpci methanu obvykle vykazují [14]. Vzorek Zr-cb12DC má naopak adsorpční teplo vysoko nad tímto průměrem (cca 35–50 kJ · mol<sup>-1</sup>) a zároveň jeho hodnota v závislosti na adsorbovaném množství strmě roste. Takové chování by mohlo být spíše způsobené chybami při měření, protože při třetím měření adsorpce CH<sub>4</sub> měla být adsorpce měřena při 278 K, ale došlo k poškození termostatu a adsorpce se měřila při 282 K. Při výpočtu adsorpčního tepla použitím dat změřených při 288 K a 298 K je však nárůst adsorpčního tepla výrazně strmější: od 20 až po 65 kJ · mol<sup>-1</sup>. Koordinační polymer Zr-cb10DC také vykazuje nízkou stabilitu. Adsorpční teplo pro Zr-Bcb10DC je pak cca 9 kJ · mol<sup>-1</sup>, což je pod průměrnými hodnotami [14]. Adsorpční tepla methanu všech zkoumaných vzorků jsou vyšší než kondenzační teplo CH<sub>4</sub>, které má hodnotu cca 8,0 až 8,5 kJ · mol<sup>-1</sup> [55, 56], u Zr-Bcb10DC je ale adsorpční teplo jen o trochu vyšší než teplo kondenzační.



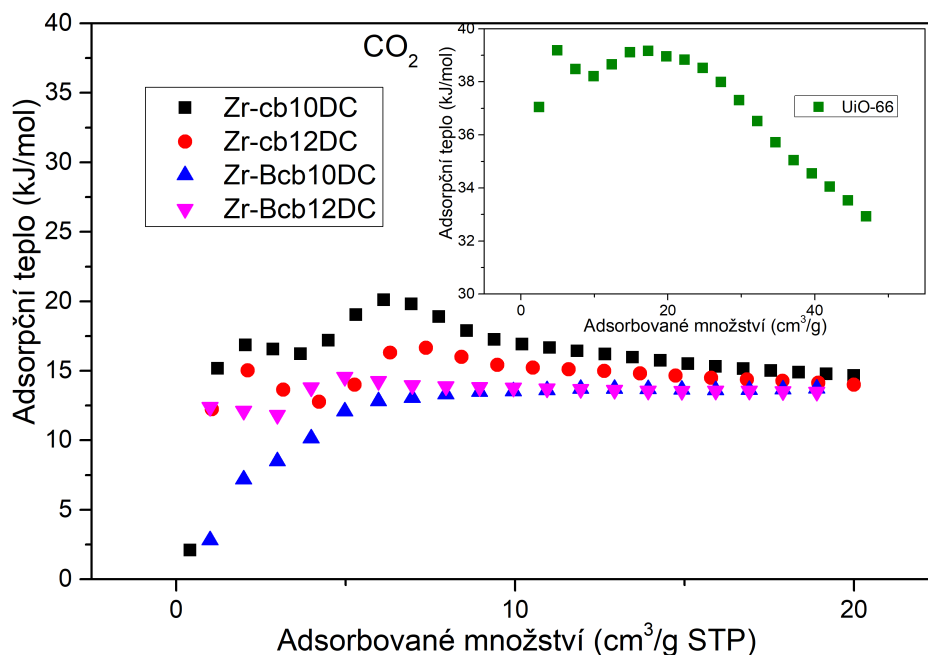
**Obrázek 38:** Izosterická adsorpční tepla pro CH<sub>4</sub>

Adsorpční tepla pro oxid uhličitý se u karboranových koordinačních polymerů pohybují v intervalu 10–20 kJ · mol<sup>-1</sup>. Tyto hodnoty jsou spíše nižší než hodnoty publikované v literatuře [14]. U Zr-cb10DC je při nízkém adsorbovaném množství ze všech karboranových materiálů adsorpční teplo nejnižší, poté roste, nicméně toto může

být způsobené nepřesností měření či použitou izosterickou metodou pro výpočet adsorpčních tepel. Adsorpčních tepla ostatních karboranových materiálů při nižších adsorbovaných množstvích fluktuují, při vysokých adsorbovaných množstvích adsorpční tepla u těchto vzorků konvergují k cca  $14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Takové chování je odlišné od chování analogických materiálů, které využívají stejné linkery, ale jako kov využívají kobalt [44], u těchto materiálů se hodnota adsorpčních tepel s adsorbovaným množstvím výrazně nemění a při vysokých dávkách se hodnoty pro jednotlivé vzorky stále liší. Adsorpční tepla jsou také nižší než u karboranového materiálu NU-135 obsahujícího měď (cca  $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Adsorpční tepla pro UiO-66 se od předešlých materiálů velmi liší, a to jak hodnotami, tak i trendem. Hodnoty se pohybují v intervalu  $39\text{--}33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  a s rostoucím adsorbovaným množstvím dochází k poklesu adsorpčního tepla. Tyto hodnoty se liší od hodnot publikovaných v literatuře [19, 57], které se pohybují okolo  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Takto vysoké hodnoty adsorpčních tepel, jaké byly vypočítané, mohou být způsobeny spíše chybami vnesenými při měření: při měření adsorpce  $\text{CO}_2$  na povrch UiO-66 docházelo k problému při ustalování tlaku, což mohlo vést k nepřesnostem při vyhodnocování adsorbovaného množství v závislosti na tlaku.

Při porovnání adsorpčních tepel  $\text{CO}_2$  s teplem kondenzačním ( $16,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [58]) je možné říci, že u karboranových vzorků je adsorpční teplo v oblasti vyšších dávek  $\text{CO}_2$  nižší, než teplo kondenzační. Při nižších dávkách  $\text{CO}_2$  pouze u Zr-cb10DC je hodnota adsorpčního tepla vyšší než teplo kondenzační.

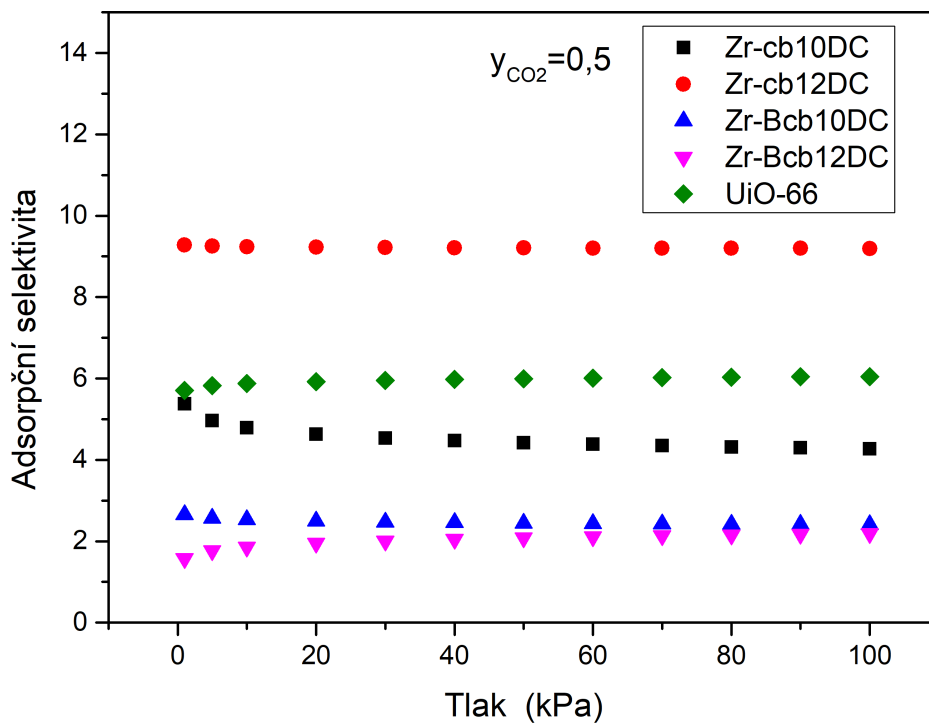


Obrázek 39: Izosterická adsorpční tepla pro  $\text{CO}_2$

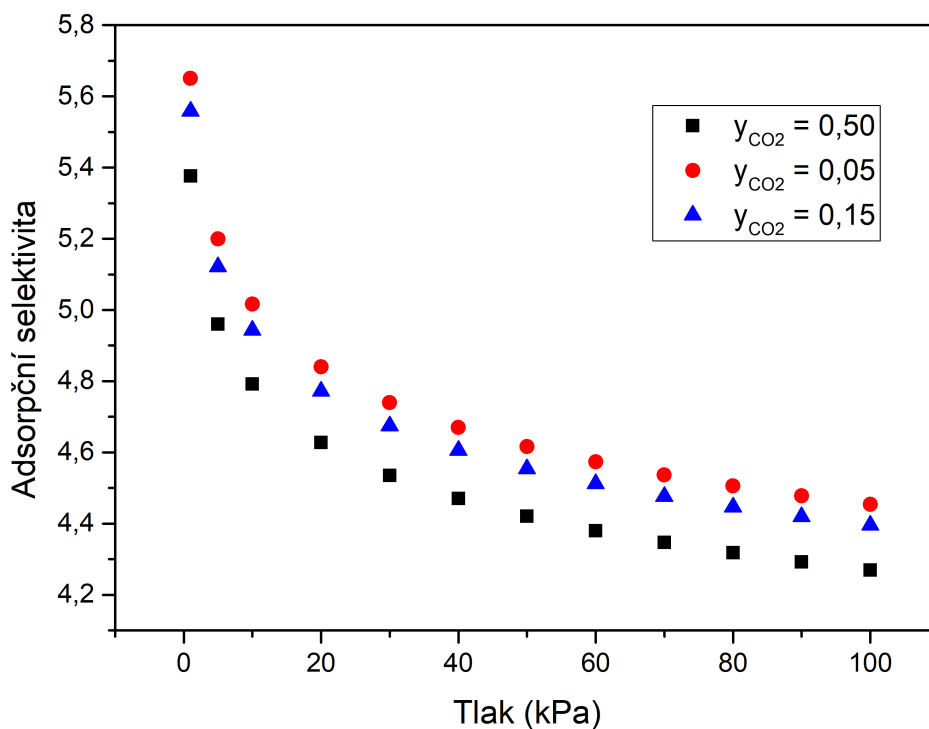
#### 4.6 Adsorpční selektivity $\text{CO}_2/\text{CH}_4$

Ze závislostí vypočítaných adsorpčních selektivit  $S_{\text{CO}_2, \text{CH}_4}$  na celkovém tlaku  $p$  lze vyvodit, že ze směsi obou plynů má větší schopnost vázat se oxid uhličitý v celém intervalu uvažovaných tlaků ( $S_{\text{CO}_2, \text{CH}_4} > 1$ ). Konkrétní hodnoty selektivit se mezi studovanými materiály liší (viz obrázek 40). Nejvyšší selektivitu má vzorek Zr-cb12DC ( $S_{\text{CO}_2, \text{CH}_4} \approx 9$ ), nejnižší pak Zr-Bcb12DC ( $S_{\text{CO}_2, \text{CH}_4} \approx 2$ ). Selektivita porovnávacího standardu UiO-66 leží mezi těmito hodnotami ( $S_{\text{CO}_2, \text{CH}_4} \approx 6$ ). V případě všech studovaných materiálu lze dále říci, že se při různých hodnotách molární zlomku  $\text{CO}_2$  v plynné fázi  $y_{\text{CO}_2}$  výrazně neliší, viz obrázek 41.

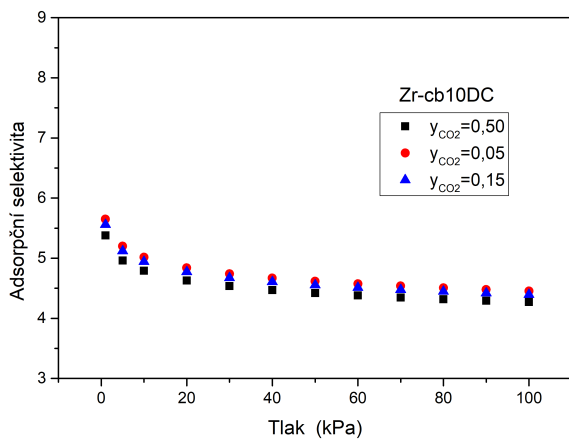
Na obrázcích 42 a 43 jsou zobrazeny závislosti selektivit koordinačních polymerů na celkovém tlaku při teplotě 288 K a 298 K. Při teplotě 298 K se dají selektivity všech zkoumaných koordinačních polymerů považovat za konstantní v celém rozsahu tlaků při všech molárních zlomcích  $\text{CO}_2$ . Při teplotě 288 K jsou hodnoty selektivity pro materiály Zr-Bcb10DC a Zr-Bcb12DC podobné v celém intervalu tlaků. U Zr-cb10DC dochází k mírnému poklesu a v případě Zr-cb12DC a UiO-66 selektivita s rostoucím tlakem prudce klesá.



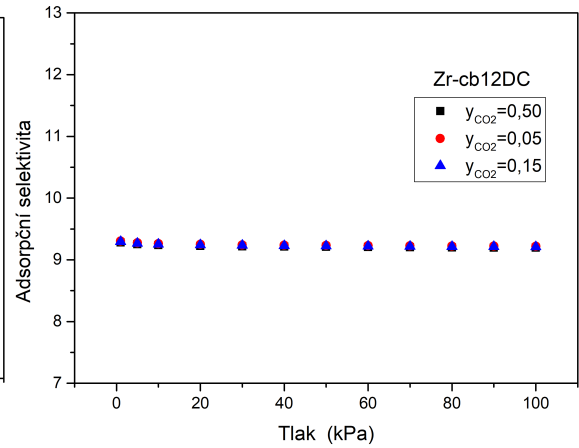
Obrázek 40: Adsorpční selektivita pro jednotlivé vzorky při  $y_{CO_2} = 0,5$  při teplotě 298 K



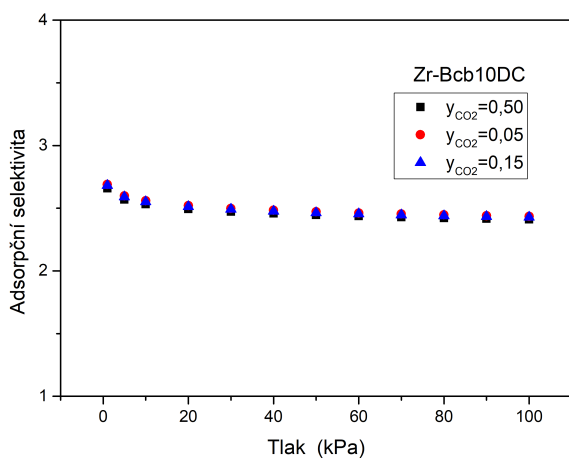
Obrázek 41: Adsorpční selektivita pro Zr-cb10DC při různých hodnotách  $y_{CO_2}$



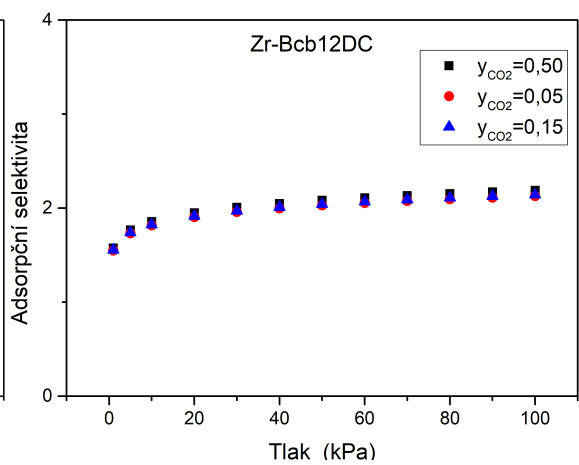
(a) Zr-cb10DC



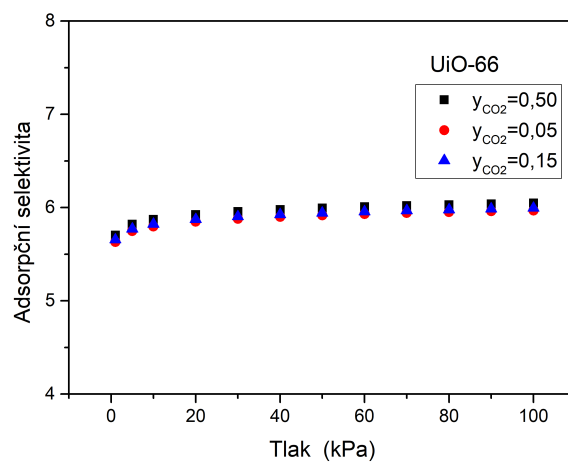
(b) Zr-cb12DC



(c) Zr-Bcb10DC

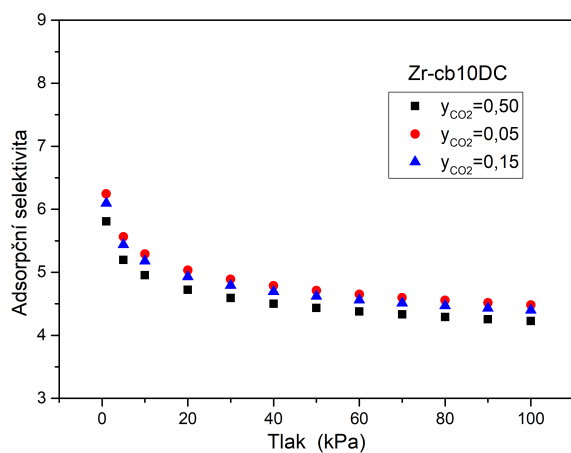


(d) Zr-Bcb12DC

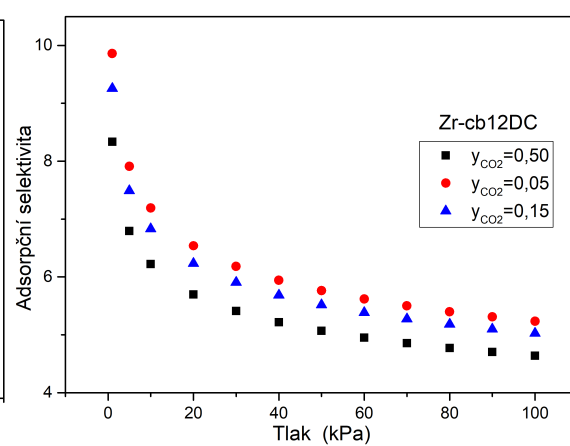


(e) UiO-66

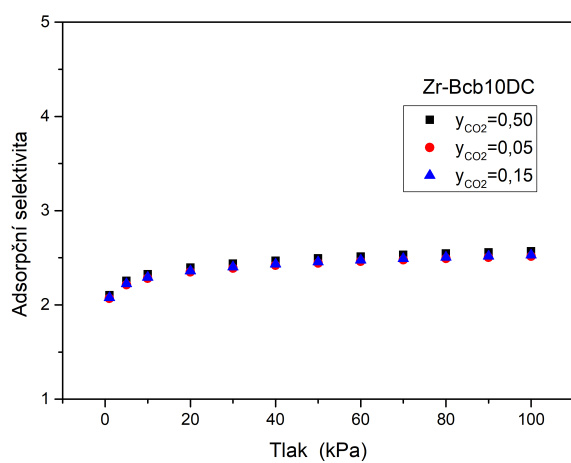
**Obrázek 42:** Závislost adsorpční selektivity na tlaku při teplotě 298 K



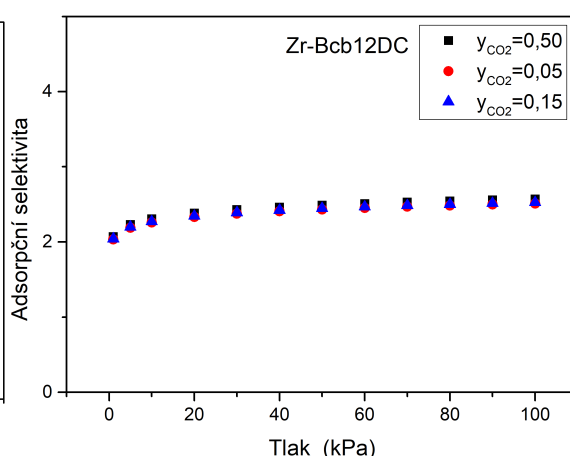
(a) Zr-cb10DC



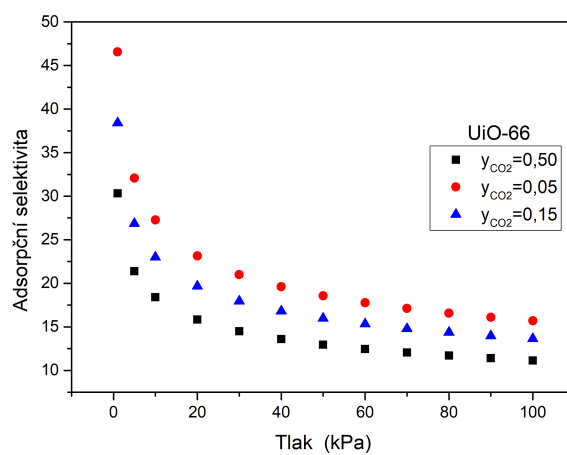
(b) Zr-cb12DC



(c) Zr-Bcb10DC



(d) Zr-Bcb12DC



(e) UiO-66

**Obrázek 43:** Závislost adsorpční selektivity na tlaku při teplotě 288 K

## 5 ZÁVĚR

Diplomová práce v první části pojednává o koordinačních polymerech z hlediska jejich struktury, vlastností (zejména adsorpčních) a syntézy. V druhé části práce byla přiblížena teorie adsorpce.

V experimentální části pak byly pomocí dusíkové adsorpce a rentgenové difrakce charakterizovány čtyři zirkonové koordinační polymery s karboranovými ligandy spolu s UiO-66. Dále byla zkoumána adsorpce  $H_2$ ,  $CO_2$  a  $CH_4$  na tyto materiály.

Největší specifický povrch i objem pórů má UiO-66, nižších hodnot těchto parametrů dosahovaly koordinační polymery s bikarboranovým ligandem. Materiály s monokarboranovým ligandem měly přibližně poloviční hodnoty.

Adsorpční izotermy  $H_2$  nejlépe prokládala Sipsova izoterma, data získaná adsorpcí  $CO_2$  a  $CH_4$  nejlépe prokládala Freundlichova izoterma. Všechny tři plyny se nejvíce adsorbovaly na UiO-66. Při stejné teplotě se při tlacích cca nad 20 kPa lépe přibližně třikrát více adsorbovalo  $CO_2$  než  $CH_4$ .

Adsorpční tepla  $H_2$  karboranových materiálů jsou v souladu s obvyklými adsorpčními teplemi pro ostatní koordinační polymery. Pro UiO-66 dochází k prudkému růstu adsorpčních tepel, což je ale pravděpodobně důsledkem chybného měření. Adsorpční tepla  $CO_2$  jsou spíše nižší než obvyklé publikované hodnoty pro koordinační polymery, adsorpční tepla  $CO_2$  pro UiO-66 jsou pak výrazně vyšší než publikované hodnoty v literatuře pro stejný materiál. Adsorpční tepla  $CH_4$  jsou u dvou karboranových materiálů a UiO-66 podobná hodnotám publikovaným v literatuře, u dalších dvou karboranových materiálů jsou adsorpční tepla vyšší, respektive nižší než průměrné hodnoty.

Z vypočítaných adsorpčních selektivit pro  $CO_2/CH_4$  lze vyvodit, že ze směsi by se lépe adsorboval  $CO_2$  a že hodnoty adsorpčních selektivit nezávisí na molárním zlomku adsorptivu  $CO_2$ . Při 298 K jsou selektivity všech zkoumaných materiálů konstantní v celém rozsahu tlaků, při 288 K je selektivita konstantní jen u dvou karboranových materiálů, u zbylých dvou a UiO-66 dochází k poklesu selektivity.



## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] BIRADHA, K., A. RAMANAN a J. J. VITTAL. Coordination Polymers Versus Metal-Organic Frameworks. *Cryst. Growth Des.* [online]. 2009, **9**(7), 2969-2970 [cit. 2018-11-18]. DOI: 10.1021/cg801381p. ISSN 1528-7483. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg801381p>
- [2] BRYCHTOVÁ, M. a P. DOLEŽEL. Struktura, vlastnosti a potenciál MOF. *Chemagazín* [online]. 2010, **4**(20) [cit. 2019-03-04]. ISSN 1210-7409. Dostupné z: [http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin\\_2010/file/CHXX\\_4\\_cl4.pdf](http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHXX_4_cl4.pdf).
- [3] ALHAMAMI, M., H. DOAN a C.-H. CHENG. A Review on Breathing Behaviors of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption. *Materials* [online]. 2014, **7**(4), 3198-3250 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.3390/ma7043198. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/7/4/3198>
- [4] *MOFs.png*. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) [online]. [cit. 2019-03-02]. Dostupné z: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/blog/post-21/MOFs.png>
- [5] KITAGAWA, S., R. KITAURA a S. NORO. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chemi. International Edition* [online]. 2004, **43**(18), 2334-2375 [cit. 2019-03-04]. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200300610>
- [6] FARHA, O. K. et al. Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?. *J. Am. Chem. Soc.* [online]. 2012, **134**(36), 15016-15021 [cit. 2019-03-04]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja3055639>
- [7] DÜREN, T., Y.-S. BAE a R. Q. SNURR. Using molecular simulation to characterise metal–organic frameworks for adsorption applications. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2009, **38**(5) [cit. 2019-03-04]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b803498m>

- [8] KRENO, L. E. et al. Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem. Rev.* [online]. 2011, **112**(2), 1105-1125 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1021/cr200324t. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr200324t>
- [9] MURDOCK, C. R., Z. LU a D. M. JENKINS. Effects of Solvation on the Framework of a Breathing Copper MOF Employing a Semirigid Linker. *Inorg. Chem.* [online]. 2013, **52**(4), 2182-2187 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1021/ic3026304. ISSN 0020-1669. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic3026304>
- [10] DYBTSEV, D. N., H. CHUN a K. KIM. Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal–Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior. *Angew. Chem. Int. Ed.* [online]. 2004, **43**(38), 5033-5036 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1002/anie.200460712. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200460712>
- [11] KITAGAWA, S. a K. UEMURA. Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2005, **34**(2) [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1039/b313997m. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b313997m>
- [12] LEE, J. et al. Metal–organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2009, **38**(5) [cit. 2019-04-01]. DOI: 10.1039/b807080f. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b807080f>
- [13] JIANG, D. et al. Multifunctional Pd@UiO-66 Catalysts for Continuous Catalytic Upgrading of Ethanol to n-Butanol. *ACS Catal.* [online]. 2018, **8**(12), 11973-11978 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1021/acscatal.8b04014. ISSN 2155-5435. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.8b04014>
- [14] BROOM, D. P. a J. W. BURRESS. Gas Storage in Metal–Organic Frameworks. *Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Fundamentals and Applications*. Edited by T. G. Glover a B. Mu. Boca Raton: CRC Press, LLC, 2019, s. 393-450. ISBN 978-0-429-46977-0

- [15] TEDDS, St. et al. Characterisation of porous hydrogen storage materials: carbons, zeolites, MOFs and PIMs. *Faraday Discuss* [online]. 2011, **151** [cit. 2019-04-01]. DOI: 10.1039/c0fd00022a. ISSN 1359-6640. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0fd00022a>
- [16] SUH, M. P. et al. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* [online]. 2011, **112**(2), 782-835 [cit. 2019-04-01]. DOI: 10.1021/cr200274s. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr200274s>
- [17] MA, S. et al. Metal-Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake. *J. Am. Chem. Soc.* [online]. 2008, **130**(3), 1012-1016 [cit. 2019-04-01]. DOI: 10.1021/ja0771639. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja0771639>
- [18] LIAN, X. et al.. Carbon Dioxide Captured by Metal Organic Frameworks and Its Subsequent Resource Utilization Strategy: A Review and Prospect. *J. Nanosci. Nanotechnol.* [online]. 2019, **19**(6), 3059-3078 [cit. 2019-05-01]. DOI: 10.1166/jnn.2019.16647. ISSN 1533-4880. Dostupné z: <https://www.ingentaconnect.com/content/10.1166/jnn.2019.16647>
- [19] HON LAU, C., R. BABARAO a M. R. HILL. A route to drastic increase of CO<sub>2</sub> uptake in Zr metal organic framework UiO-66. *Chem. Comm.* [online]. 2013, **49**(35) [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1039/c3cc40470f. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cc40470f>
- [20] MILLWARD, A. R. a O. M. YAGHI. Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* [online]. 2005, **127**(51), 17998-17999 [cit. 2019-04-01]. DOI: 10.1021/ja0570032. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja0570032>
- [21] ROWSELL, J. L. C. a O. M. YAGHI. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Micropor. and Mesopor. Mat.* [online]. 2004, **73**(1-2), 3-14 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.03.034. ISSN 13871811. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181104001295>

- [22] ZHANG, J. et al. Temperature and Concentration Control over Interpenetration in a Metal-Organic Material. *J. Am. Chem. Soc.* [online]. 2009, **131**(47), 17040-17041 [cit. 2019-03-08]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja906911q>
- [23] VOLKRINGER, C. et al. High-Throughput Aided Synthesis of the Porous Metal-Organic Framework-Type Aluminum Pyromellitate, MIL-121, with Extra Carboxylic Acid Functionalization. *Inorg. Chem.* [online]. 2010, **49**(21), 9852-9862 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1021/ic101128w. ISSN 0020-1669. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic101128w>
- [24] BAI, Y. et al. Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2016, **45**(8), 2327-2367 [cit. 2019-04-01]. DOI: 10.1039/C5CS00837A. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CS00837A>
- [25] PRASAD, T. K. a M. P. SUH. Control of Interpenetration and Gas-Sorption Properties of Metal-Organic Frameworks by a Simple Change in Ligand Design. *Chem.: Eur. J.* [online]. 2012, **18**(28), 8673-8680 [cit. 2019-05-01]. DOI: 10.1002/chem.201200456. ISSN 09476539. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201200456>
- [26] KHAN, N. A., E. HAQUE a S. H. JHUNG. Rapid syntheses of a metal-organic framework material  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  under microwave: a quantitative analysis of accelerated syntheses. *Phys. Chem. Chem. Phys.* [online]. 2010, **12**(11) [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1039/b921558a. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b921558a>
- [27] MUELLER, U. et al. Metal-organic frameworks—prospective industrial applications. *J. Mater. Chem* [online]. 2006, **16**(7), 626-636 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1039/B511962F. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B511962F>
- [28] LU, W. et al. Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2014, **43**(16), 5561-5593 [cit. 2019-04-29].

DOI: 10.1039/C4CS00003J. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CS00003J>

- [29] PHAN, A. et al. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Acc. Chem. Res.* [online]. 2010, **43**(1), 58-67 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1021/ar900116g. ISSN 0001-4842. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar900116g>
- [30] SHIMIZU, G. K. H., R. VAIDHYANATHAN a J. M. TAYLOR. Phosphonate and sulfonate metal organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2009, **38**(5) [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1039/b802423p. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b802423p>
- [31] MOREL, F. L., M. RANOCCHIARI a J. A. VAN BOKHOVEN. Synthesis and Characterization of Phosphine-Functionalized Metal–Organic Frameworks Based on MOF-5 and MIL-101 Topologies. *Ind. Eng. Chem. Res.*[online]. 2014, **53**(22), 9120-9127 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1021/ie403549v. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie403549v>
- [32] HYNEK, J. et al. Phosphinic Acid Based Linkers: Building Blocks in Metal-Organic Framework Chemistry. *Angew. Chem.* [online]. 2018, **130**(18), 5110-5113 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1002/ange.201800884. ISSN 00448249. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.201800884>
- [33] KATZ, M. J. et al. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. *Chem. Comm.* [online]. 2013, **49**(82) [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1039/c3cc46105j. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cc46105j>
- [34] GARIBAY, S. J. a S. M. COHEN. Isoreticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology. *Chem. Comm.* [online]. 2010, **46**(41) [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1039/c0cc02990d. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0cc02990d>
- [35] ZHAO, W.-W. et al. Separations of substituted benzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons using normal- and reverse-phase high performance liquid

- chromatography with UiO-66 as the stationary phase. *J. Chromatogr. A* [online]. 2014, **1370**, 121-128 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.10.036. ISSN 00219673. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967314016082>
- [36] CAVKA, J. H. et al. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* [online]. 2008, **130**(42), 13850-13851 [cit. 2019-04-01]. DOI: 10.1021/ja8057953. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja8057953>
- [37] GRIMES, R. N. *Carboranes*. Edited by Katey Birtcher. Vyd. 3. Boston: Elsevier Scientific Publishing Company, 2016. 1058 s., ISBN 978-0-12-801894-1
- [38] SPOKOYNY, A. M. New ligand platforms featuring boron-rich clusters as organomimetic substituents. *Pure Appl. Chem.* [online]. 2013, **85**(5), 903-919 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1351/PAC-CON-13-01-13. ISSN 1365-3075. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2013.85.issue-5/pac-con-13-01-13/pac-con-13-01-13.xml>
- [39] International Institute of Nano and Molecular Medicine [online]. [cit. 2019-03-30] Dostupné z: <http://nanomed.missouri.edu/institute/research/Carborane.html>
- [40] BOLDOG, I. et al. 10-Vertex closo-carborane: a unique ligand platform for porous coordination polymers. *Cryst. Eng. Comm.* [online]. 2016, **18**(12), 2036-2040 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1039/C5CE02501J. ISSN 1466-8033. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CE02501J>
- [41] FARHA, O. K. et al. Synthesis and Hydrogen Sorption Properties of Carborane Based Metal-Organic Framework Materials. *J. Am. Chem. Soc.* [online]. 2007, **129**(42), 12680-12681 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1021/ja076167a. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja076167a>
- [42] BAE, Y.-S. et al. Carborane-based metal-organic frameworks as highly selective sorbents for CO<sub>2</sub> over methane. *ChemComm* [online]. 2008, (35) [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1039/b805785k. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b805785k>

- [43] KENNEDY, R. D. et al. Carborane-Based Metal–Organic Framework with High Methane and Hydrogen Storage Capacities. *Chem. Mater.* [online]. 2013, **25**(17), 3539-3543 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1021/cm4020942. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm4020942>
- [44] BOLDOG, I. et al. Porous 10- and 12-vertex (bi)- p -dicarba- closo - boranedicarboxylates of cobalt and their gas adsorptive properties. *Micropor. Mesopor. Mat.* [online]. 2018, **271**, 284-294 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.05.031. ISSN 13871811. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181118302841>
- [45] BULÁNEK, R. *Povrchové jevy na tuhých látkách*. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. 118 s. ISBN 978-80-7395-908-1
- [46] BULÁNEK, R. *Fyzikální chemie pro pokročilé: Adsorpce na tuhých látkách*. [prezentace]. [cit. 2019-04-30].
- [47] BULÁNEK, R. *Fyzikální chemie pro pokročilé: Adsorpce na tuhých látkách II*. [prezentace]. [cit. 2019-04-30].
- [48] MYERS, A. L. a J. M. PRAUSNITZ. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J.* [online]. 1965, **11**(1), 121-127 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1002/aic.690110125. ISSN 0001-1541. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690110125>
- [49] SIMON, C. M., B. SMIT a M. HARANCZYK. PyIAST: Ideal adsorbed solution theory (IAST) Python package. *Comput. Phys. Comm.* [online]. 2016, **200**, 364-380 [cit. 2019-03-30]. DOI: 10.1016/j.cpc.2015.11.016. ISSN 00104655. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010465515004403>
- [50] KANDIAH, M. et al. Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chem. Mat.* [online]. 2010, **22**(24), 6632-6640 [cit. 2019-05-04]. DOI: 10.1021/cm102601v. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm102601v>
- [51] SADEGHI, S. et al. Incorporation of CuO NPs into modified UiO-66-NH<sub>2</sub> metal-organic frameworks (MOFs) with melamine for catalytic C-O coupling in the

- Ullmann condensation. *New J. Chem.* [online]. 2017, **41**(20), 12014-12027 [cit. 2019-05-04]. DOI: 10.1039/C7NJ02114C. ISSN 1144-0546. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7NJ02114C>
- [52] LUAN, Y. et al. A general post-synthetic modification approach of amino-tagged metal-organic frameworks to access efficient catalysts for the Knoevenagel condensation reaction. *J. Mat. Chem. A* [online]. 2015, **3**(33), 17320-17331 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1039/C5TA00816F. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA00816F>
- [53] ZHAO, Q. et al. Synthesis and hydrogen storage studies of metal-organic framework UiO-66. *Int. J. Hydrog. Energy* [online]. 2013, **38**(29), 13104-13109 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.163. ISSN 03603199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319913002723>
- [54] Nuclear Power. *Nuclear Power: Hydrogen – Specific Heat, Latent Heat of Fusion, Latent Heat of Vaporization* [online]. [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: <https://www.nuclear-power.net/hydrogen-specific-heat-latent-heat-vaporization-fusion/>
- [55] NIST. *NIST WebBook Chemie: Methane* [online]. [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74828&Mask=4>
- [56] Engineering ToolBox. *Engineering Toolbox: Methane - Thermophysical Properties* [online]. [cit. 2019-04-30] Dostupné z: [https://www.engineeringtoolbox.com/methane-d\\_1420.html](https://www.engineeringtoolbox.com/methane-d_1420.html)
- [57] ETHIRAJ, J. et al. Carbon Dioxide Adsorption in Amine-Functionalized Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks of UiO-66 Topology. *Chem. Sus. Chem.* [online]. 2014, **7**(12), 3382-3388 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1002/cssc.201402694. ISSN 18645631. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/cssc.201402694>
- [58] NIST. *NIST WebBook Chemie: Carbon dioxide* [online]. [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Mask=4>