

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-
TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2023

Lukáš Martinko

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Studium fyzikálně chemických vlastností kompozitních materiálů na bázi TiO_2
a 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinonu

Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Lukáš Martinko**
Osobní číslo: **C20030**
Studijní program: **B0531A130012 Farmakochemie a medicínální materiály**
Téma práce: **Studium fyzikálně chemických vlastností kompozitních materiálů na bázi TiO₂ a 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinonu**
Téma práce anglicky: **Study of physicochemical properties of composite materials based on TiO₂ and 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma příprava kovových komplexů 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinonu, jejich vlastností a potenciální použití ve fotokatalýze.
2. Připravte organokovový komplex 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinonu a nikelnatých iontů. Dále připravte sérii kompozitních materiálů o různém poměru obsahu benzochinonového komplexu a TiO₂.
3. Proměřte strukturální vlastnosti připravených materiálů prostřednictvím vybraných charakterizačních metod.
4. Proměřte fotokatalytickou aktivitu připravených kompozitních materiálů při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu.
5. Proveďte diskuzi naměřených výsledků s informacemi v odborné literatuře.
6. Výsledky zpracujte formou závěrečné práce v souladu se Směrnicí UPCE č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy: **doporučený rozsah 35 stran**
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:
veškerá dostupná odborná literatura

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Helena Drobná, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem „Studium fyzikálně chemických vlastností kompozitních materiálů na bázi TiO₂ a dihydroxy benzochinonu“ 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 18. 7. 2023

Lukáš Martinko

Poděkování

V tomto díle bych chtěl poděkovat vedoucí mé bakalářské práce, paní Ing. Heleně Drobnej Ph.D., za odborné vedení, ochotu, cenné rady, trpělivost a vstřícnost. Také bych chtěl poděkovat Ing. Ladě Dubnové a Ing. Vendule Meinhardové za spolupráci a pomoc v laboratoři i za jejich rady.

ANOTACE

Bakalářská práce se zabývá výzkumem vlastností komplexu 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinonu nikelnatého naneseného na oxid titaničitý a jeho využití jako fotokatalyzátor. Tento komplex byl připraven neutralizací 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinonu roztokem hydroxidu sodného o koncentraci $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a následným smícháním s roztokem octanu nikelnatého. Strukturní vlastnosti byly zkoumány metodami Ramanovy spektroskopie a infračervené spektroskopie. Optické vlastnosti byly zkoumány s pomocí difuzně reflexní UV-vis spektroskopie. Pro stanovení tepelné stability získaného komplexu byla tato sloučenina podrobena termogravimetrii. Pro studium fotokatalytické aktivity byla provedena měření rozkladu vodného roztoku methanolu.

KLÍČOVÁ SLOVA

fotokatalýza, fotokatalyzátor, zakázaný pás, metalo-organický komplex, 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinon, nikl, oxid titaničitý

TITLE

Study of physicochemical properties of composite materials based on TiO_2 and dihydroxy benzoquinone.

ANNOTATION

This bachelor thesis focuses on the research of the properties of the 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone nickel(II) complex applied to titanium(IV) oxide and its use as a photocatalyst. This complex was prepared by neutralizing the 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone with a solution of sodium hydroxide of concentration $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ and the following mixing with a solution of nickel(II) acetate. Structural properties were researched by the methods of Raman spectroscopy and infrared spectroscopy. Optical properties were researched with the help of the diffuse reflectance UV-VIS spectroscopy. For the measuring of thermal stability of the prepared complex, this substance was subjected to thermogravimetry. For the study of photocatalytic activity, measurements of degradation of an aquatic solution of methanol were taken.

KEYWORDS

photocatalysis, photocatalyst, band gap, metal-organic Framework, 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, nickel, titanium oxide

Obsah

1. Teoretická část	12
1.1. Oxid titaničitý.....	12
1.1.1. Princip fotokatalýzy	12
1.1.2. Možnosti vylepšení fotokatalytických vlastností TiO ₂	14
1.1.3. Metalo-organické katalyzátory	14
1.1.4. Využití MOF na TiO ₂	14
1.2. 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinon	15
1.2.1. Soli a komplexy DHBQ	16
1.3. Charakterizační techniky	21
1.3.1. Infračervená spektroskopie	21
1.3.2. Ramanova spektroskopie	22
1.3.3. Difuzně reflexní UV-VIS spektroskopie	22
1.3.4. Termogravimetrie	23
1.3.5. Diferenční skenovací kalorimetrie	23
2. Experimentální část.....	24
2.1. Příprava metalo-organického komplexu	24
2.1.1. Výpočet navážek pro přípravu 20 mmol NiDHBQ	24
2.2. Impregnace NiDHBQ na TiO ₂	26
2.3. Kalcinace.....	27
2.4. Granulace	27
2.5. Infračervená spektroskopie NiDHBQ	27
2.6. Ramanova spektroskopie	27
2.7. UV-VIS spektroskopie	28
2.8. Termogravimetrie.....	28
2.9. Měření fotokatalytické aktivity u roztoku methanolu	28
3. Výsledky	30
3.1. Infračervená spektroskopie	30
3.2. Ramanova spektroskopie	31
3.3. UV-VIS spektroskopie	33
3.4. Termogravimetrie.....	35
3.5. Měření fotokatalytické aktivity u roztoku methanolu	37

Seznam obrázků

Obrázek 1: Krystalografické struktury TiO ₂ a) anatas b) rutil c) brukit [2].....	12
Obrázek 2: Struktura H ₂ DHBQ[10].....	15
Obrázek 3: Vlevo struktura [Cu(DHBQ)(dipym)H ₂ O] a vpravo struktura [Ni(DHBQ)(Me ₂ bpy) ₂]	21
Obrázek 4: Vlevo roztok (CH ₃ COOH) ₂ Ni a vpravo roztok Na ₂ DHBQ	26
Obrázek 5: Fotoreaktor připravený pro měření fotokatalytické účinnosti.....	29
Obrázek 6: Infračervená spektra NiDHBQ, TiO ₂ a připravených směsí v rozmezí vlnočtů 750 až 4000 cm ⁻¹	30
Obrázek 7: Čarami proložené absorpční pásy s maximy okolo 1270 cm ⁻¹ , 1390 cm ⁻¹ , 1575–1590 cm ⁻¹ a 1590–1625 cm ⁻¹ (legenda viz obrázek 6).....	31
Obrázek 8: Ramanova spektra NiDHBQ, TiO ₂ a připravených směsí	32
Obrázek 9: Maxima absorpčních pásů v rozsahu 135–150 cm ⁻¹ Ramanových spekter	32
Obrázek 10: Absorpční pásy v rozsahu 1200–1800 cm ⁻¹ Ramanových spekter	33
Obrázek 11: Spektrum UV-VIS měření pro analýzu NiDHBQ, TiO ₂ a připravených směsí ..	34
Obrázek 12: Závislost energie záření na Kubelka-Munkově funkci s proložením přímkami pomocí Tauovy metody pro odečet šíře zakázaného pásu	35
Obrázek 13: Termogravimetrické měření NiDHBQ	36
Obrázek 14: Termogravimetrické měření 15% směsi NiDHBQ a TiO ₂	36
Obrázek 15: Termogravimetrické měření TiO ₂	37
Obrázek 16: Měření fotokatalytické aktivity NiDHBQ, TiO ₂ a připravených směsí pro vývoj vodíku rozkladem vody ve vodném roztoku methanolu.....	38

Seznam tabulek

Tabulka 1: Množství přísad a rozpouštědel k syntéze MOF DHBQ	19
Tabulka 2: Dávkovaná množství jednotlivých solí k vytvoření komplexů	19
Tabulka 3: pH roztoku DHBQ po přidávání roztoku NaOH	24
Tabulka 4: Navážená množství NiDHBQ a TiO ₂ k přípravě směsí	26
Tabulka 5: Navážená množství NiDHBQ a KBr	27
Tabulka 6: Hodnoty šířek zakázaných pásů pro jednotlivé vzorky	35

Seznam zkratek a symbolů

c	látková koncentrace
DHBQ	ligand 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinonu
DMF	dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
E	energie
e^-	elektron
h	Planckova konstanta ($6,62607015 \cdot 10^{-34}$ J·s)
H ₂ DHBQ	2,5-dihydroxy-1,4-benzochinon
h^+	kladně nabitá díra
m	hmotnost
M	molární hmotnost
MIL	Material Institute Lavoisier
n	látkové množství
NiDHBQ	2,5-dihydroxy-1,4-benzochinonnikelnatý komplex
q	vnitřní souřadnice molekuly
R	reflektance
rGO	redukovaný oxid grafenu
THF	tetrahydrofuran
TiO ₂	oxid titaničitý
V	objem
α	absorpční koeficient
γ	faktor elektronového přechodu
λ	vlnová délka
ν	frekvence

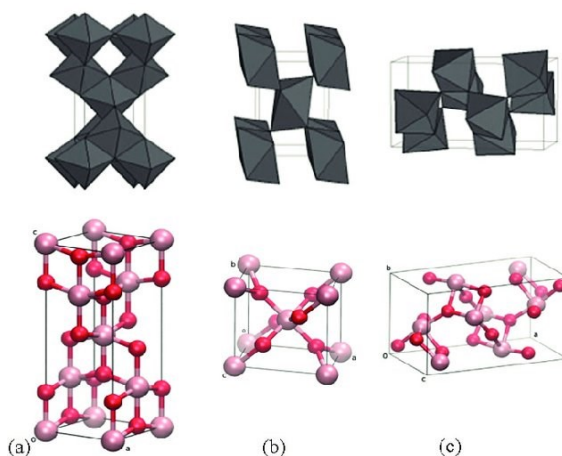
Úvod

Cílem této bakalářské práce je výzkum přípravy komplexu 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinonu nikelnatého a jeho vlastností. Ke zjištění strukturních vlastností bylo zvoleno několik metod. Mnoho vědců se v současné době zaměřuje na testování metalo-organických komplexů v kombinaci s oxidem titaničitým pro účely fotokatalýzy. Proto jsme se i my rozhodli zjistit účinnost námi připraveného komplexu naneseného na oxid titaničitý jako fotokatalyzátoru. Tuto účinnost testujeme vyvíjením vodíku rozkladem vody v roztoku methanolu.

1. Teoretická část

1.1. Oxid titaničitý

Oxid titaničitý (TiO_2) je jedinečná anorganická sloučenina kvůli své vysoké chemické stabilitě, teplotní stabilitě a velice nízké toxicitě. Proto je oxid titaničitý jedním z nejužívanějších a nejstudovanějších anorganických látek v chemii. Je využíván především jako bílý pigment. Barvy a nátěry s TiO_2 nemění svůj odstín vlivem světla a spolehlivě chrání povrch materiálu, na který jsou naneseny před vnějšími vlivy. Přidáním TiO_2 do plastů, lepidel a gum se zmírňuje křehnutí a praskání způsobené vlivem světla. TiO_2 se přidává do kosmetiky, u které umožňuje schování kožních nerovností i při nanesení jen malých vrstev této kosmetiky. Do papíru se TiO_2 přidává, aby si stále zachoval bílou barvu. TiO_2 chrání jídlo, nápoje a léky před kažením vlivem světla a mikroorganismů. TiO_2 se skládá z poměrně malých částic. Proto pohlcuje UV záření a z tohoto důvodu se přidává do opalovacích krémů. TiO_2 se ve své nano podobě využívá jako katalyzátor. V katalyzátorech aut dovoluje rozklad lidem škodlivých plynů. V tepelných elektrárnách a spalovnách odstraňuje oxidy dusíku. Jeho příprava, fyzikální a chemické vlastnosti včetně jeho aplikací pro jeho nejstabilnější krystalografické struktury anatas, rutil a brukit (viz obrázek 2) byly předmětem mnoha výzkumných studií. TiO_2 je v současné době nejvíce studován za účelem jeho využití jako fotokatalyzátoru.[1]



Obrázek 1: Krystalografické struktury TiO_2 a) anatas b) rutil c) brukit [2]

1.1.1. Princip fotokatalýzy

Fotokatalýza je proces založený na schopnosti materiálu absorbovat světlo, kdy prostřednictvím následné excitace daného materiálu dojde ke zprostředkování vedlejšího redoxního děje. Tímto materiálem je polovodič, u kterého po absorpci záření dojde k excitaci

elektronu z valenčního do vodivostního pásu, přičemž vznikne kladně nabitá díra ve valenčním pásu. Excitované záporně nabitě elektrony ve vodivostním pásu se zúčastňují redukčních reakcí a kladně nabitě díry ve valenčním pásu se zúčastňují oxidačních reakcí.[3]

Při využití fotokatalýzy pro redukční reakce u některých fotokatalyzátorů hrozí jejich oxidace kladně nabitými dírami či snížení účinnosti fotokatalytické reakce kvůli přeskoku excitovaných elektronů zpět do valenčního pásu. Proto je nutné použít donory elektronů, jako jsou alkoholy, aminy, kyselina askorbová nebo ethylendiamintetraoctová kyselina (EDTA).[4]

Energie světla potřebná k excitaci elektronu a tvorbě kladně nabitě díry je dána šíří zakázaného pásu, tedy rozdílem hodnot energií valenčního a vodivostního pásu. Energetická šíře zakázaného pásu je ve vztahu s vlnovou délkou světla a lze ji spočítat ze vztahu:

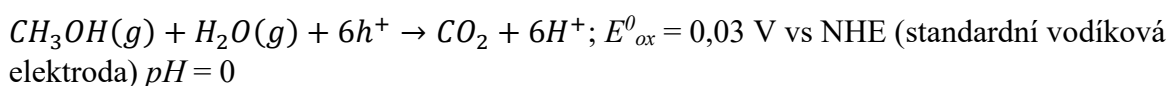
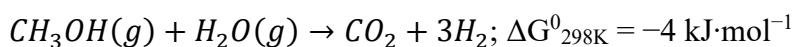
$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Šíře zakázaného pásu $E(\text{eV}) = h\nu$; h – Planckova konstanta ($6,62607015 \cdot 10^{-34}$ J·s), $\nu = c/\lambda$; c - rychlost světla ($3 \cdot 10^8$); λ - vlnová délka[3]

Současně, excitované elektrony a vytvořené díry zaujímají určitou hladinu redoxního potenciálu, která je dána fyzikálně-chemickou podstatou fotokatalyzátoru. Tyto hladiny redoxního potenciálu poté určují, jaké redoxní děje daný fotokatalyzátor umožňuje realizovat.

Vzhledem k aktuální energetické krizi je vhodné zkoumat fotokatalýzu pro rozklad vody a vodných roztoků alkoholů za vzniku vodíku, aby mohl být vzniklý vodík využit jako palivo pro spalovací motory či pro jiné účely.

Fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu popisují následující rovnice:



TiO₂ je při fotokatalýze hojně využíván, ale má omezené vlastnosti tykající se velké šíře zakázaného pásu pohybující se svojí hodnotou okolo 3,2 eV, čemuž odpovídá vlnová délka 360–380 nm, tedy ultrafialové světlo.[5]

Další z limitujících vlastností je krátká doba života elektricky nabitých částic. Těmi jsou myšleny zmíněné díry a elektrony.

1.1.2. Možnosti vylepšení fotokatalytických vlastností TiO₂

Fotokatalytické vlastnosti TiO₂ lze vylepšit vytvořením nanostruktury této sloučeniny. Takovou nanostrukturu lze jednoduše získat např. sol-gel metodou. Výhoda částic o velikosti v řádech nanometrů vychází ze změn v elektrochemickém potenciálu částic nabitých vlivem absorpce světla. Sol-gel metoda nabízí využití fotokatalyzátorů ve formě prášků i povrchových filmů. Navíc je tato metoda velmi vhodná pro výrobu nanokompozitních materiálů, ve kterých jsou přítomny různé fáze TiO₂ nebo také poskytuje dopované TiO₂ jinými kovovými či nekovovými ionty.[1]

Fotokatalytické vlastnosti TiO₂ je možné také vylepšit nanesením metalo-organického katalyzátoru na TiO₂. Nanesením takovýchto sloučenin, kterým se říká metal-organic framework (MOF) na TiO₂ lze dosáhnout zmenšení šíře zakázaného pásu TiO₂. Tím je dosaženo toho, že u TiO₂ k excitaci elektronů z valenčního do vodivostního pásu lze využít záření s větší vlnovou délkou, než 380 nm. MOF. Navíc póry v MOF s TiO₂ umožňují rychlejší absorpci reaktantů na TiO₂ a desorpci produktů z TiO₂. Směsi MOF a TiO₂ jsou kalcinovány pro zesílení vazeb.[6]

1.1.3. Metalo-organické fotokatalyzátory

Metalo-organické katalyzátory jsou tvořeny centrálním atomem či kovovým iontem, který je akceptorem elektronových párů a ligandem tvořeným organickou sloučeninou chovající se jako donor elektronového páru. Nedávné výzkumy dokázaly existenci různých cest k přípravě takových katalyzátorů. V odborné literatuře jsou označovány jako MOF (metal organic framework), což je výraz pro pevné látky s nekonečnou krystalovou mřížkou.[7]

1.1.4. Využití MOF na TiO₂

Komplex MIL-53 byl syntetizován pomocí mikrovlnné metody. Nadbytek rozpouštědla byl použit k přípravě ekvimolární reakční směsi Al(NO₃)₃·9H₂O a benzen-1,4 dikarboxylové kyseliny (BDC), která byla tepelně zpracována v mikrovlnném reaktoru. Poté byla směs zchlazena na laboratorní teplotu, separována centrifugou a promyta DMF a methanolem k odstranění nezreagovaných reaktantů. MIL-53@TiO₂ byl syntetizován smícháním MIL:TiO₂ v hmotnostním poměru 0,1:0,9. Navážené množství MIL bylo přidáno do vodného roztoku obsahujícího stechiometrické množství Ti(NO₃)₂ a glycinu. Směs byla vložena do muflové pece předehřáté na 350 °C. Reakce samovznícení vytvořila jemný práškový materiál za 10 min. Při fotokatalytickém štěpení vody pomocí MIL-53@TiO₂ bylo

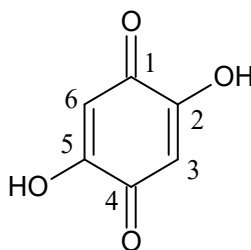
vygenerováno 8 mmol H₂ za 3 hodiny. Rychlost generování vodíku nebyla lineární, neboť po hodině se začalo tvořit více vodíku.[8]

MIL-125-NH₂ byl syntetizován následovně. 0,286 g NH₂-H₂BDC bylo rozpuštěno ve směsi 4,0 ml bezvodého DMF a 1,0 ml bezvodého methanolu. 0,286 ml isopropoxidu titaničitého bylo přidáno ke směsi a směs byla zahřívána v ultrazvuku. Vzniklý produkt byl několikrát promyt DMF a methanolem. Kalcinací při vysokých teplotách byl vytvářen MIL-125-NH₂ na TiO₂. Získaný produkt byl několikrát promyt ethanolem a vodou, a poté sušen.[9]

Byl proveden experiment rozkladu vodného roztoku methanolu s MIL-125-NH₂ na TiO₂. K tomu byl použit skleněný reaktor pod stálým svícením UV-VIS světla z Xe lampy. 10 mg katalyzátoru MIL bylo rozptýleno v 17 ml fotokatalytického roztoku složeného z ultračisté vody a methanolu v objemovém poměru 80:20. Ke směsi byl vpouštěn dusík k vytěsnění rozpuštěného kyslíku a směs byla vložena do ultrazvuku. Zplyněný produkt byl analyzován plynovou chromatografií s detektorem teplotní vodivosti a sloupcem molekulárních sít 5 A.[9]

1.2. 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinon

2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon (H₂DHBQ) je žlutá pevná krystalická látka se sumárním vzorcem C₆H₄O₄, molární hmotností 140,094 g·mol⁻¹ a bodem tání 212,5 °C.[10] Molekulovou strukturu H₂DHBQ ukazuje obrázek 2. H₂DHBQ je odolný vůči chemikáliím jako ozon, kyslík a peroxid vodíku, které působí na dvojně vazby mezi uhlíky. Důvodem je stabilizace molekuly rezonancí jádra. Tento efekt je obzvlášť zesílený v zásaditých podmínkách, kdy je molekula přítomna jako vysoce stabilní dvojitý anion s delokalizovatelnými dvojnými vazbami. H₂DHBQ je dále stabilizován 2 intramolekulárními vodíkovými vazbami, které působí mezi sousedními atomy kyslíku.[11]



Obrázek 2: Struktura H₂DHBQ[10]

Disociační konstanty H₂DHBQ lze stanovit UV-VIS absorpční spektrofotometrií. Spektroskopické stanovení pak je založeno na změně tvaru a intenzity absorpčního spektra se

změnou *pH* roztoku H₂DHBQ. Získané hodnoty disociačních konstant jsou $pK_1 = 2.93$ a $pK_2 = 5.24$. [12]

H₂DHBQ je ve vodě nerozpustný. Při neutralizaci bází dochází ke vzniku soli, která je rozpustná. Vhodná báze pro neutralizaci je NaOH, která s H₂DHBQ tvoří sodnou sůl. Přídavkem dvojmocného či trojmocného iontu kovu tvoří metalo-organický komplex, ve formě sraženiny.

Elektrochemicky se H₂DHBQ chová jako elektron akceptor. [11] V elektrotechnice je možné např. depozicí DHBQ na deskách z redukováného GO (oxidu grafenu) připravit DHBQ@rGo elektrody. Tyto elektrody lze využít jako kladné elektrody, které mohou dosáhnout vysoké kapacity a sloužit jako pseudokondenzátory. [13]

Reakcí H₂DHBQ s methanolátem sodným v rozpouštědle dimethylsulfoxidu (DMSO) lze připravit sodnou sůl. Tato sůl je využitelná jako anodový materiál pro znovu nabíjitelné baterie. [14]

1.2.1. Soli a komplexy DHBQ

Vytvořili jsme postup pro přípravu DHBQ komplexu s niklem. Při vytváření tohoto postupu jsme využili znalostí získaných z literárních zdrojů, které se také zabývali přípravou jiných derivátů DHBQ. Přípravy z těchto zdrojů jsou popsány níže.

H₂DHBQ byl míchán se 2,1 ekvivalenty 28% hydroxidu amonného, což dalo vzniknout červené sraženině. Po filtraci, promytí etherem a vysušením byla získána červená diamonná sůl DHBQ s téměř kvantitativním výtěžkem. Tato sůl se rozkládala bez tavení při teplotách nad 130 °C. Lze ji rekrystalizovat z horké vody. [15]

Přibližně 0,1 mol·l⁻¹ roztok pro přípravu komplexů byl připraven rozpuštěním 1,6 g diamonné soli v 92 ml vody. Komplexy DHBQ byly připraveny přidáním přebytku nasyceného roztoku určité soli k 0,1 mol·l⁻¹ roztoku diamonné DHBQ. Červená barva roztoku se změnila na barvu daného komplexu. Sraženiny byly centrifugovány a promyty vodou, ethanolom a acetonem také s centrifugací. Komplexy byly popsány následovně: [15]

Stříbrný komplex byl připraven z dusičnanu stříbrného. Tvořila se hnědá sraženina při *pH* 3, 7 a 11. Po vysušení byl získán oranžový prášek nerozpustný ve vodě, ethanolu a etheru, ale rozpustný v pyridinu. [15]

Rtuťnatý komplex byl připraven z chloridu rtuťnatého. Hnědá sraženina se tvořila při *pH* 3 a 7, a růžová sraženina se tvořila, částečně rozpustná, při *pH* 11. Po vysušení byl získán hnědý prášek nerozpustný ve vodě, ethanolu, etheru a pyridinu.[15]

Hořečnatý komplex byl připraven ze síranu hořečnatého. Bylo zapotřebí nadbytku amonné soli DHBQ a sraženina se objevila po 15 až 30 minutách. Růžová sraženina se tvořila při *pH* 3, 7 a 11. Získaná vysušená látka byla nerozpustná v ethanolu, etheru a pyridinu, omezeně rozpustná ve vodě, a ne zdatelně rozpustná v 0,001M kyselině chlorovodíkové.[15]

Vápenatý komplex byl připraven z chloridu vápenatého. Červená sraženina se tvořila při *pH* 7 a 11. Po vysušení byl získán hnědý prášek. Prášek byl nerozpustný v ethanolu, etheru a pyridinu, a omezeně rozpustný ve vodě a v 0,001M kyselině chlorovodíkové.[15]

Strontnatý komplex byl připraven z dusičnanu strontnatého. Světle červené krystalky se tvořily při *pH* 7 a hnědá sraženina se tvořila při *pH* 11. Po vysušení byly získány červené krystaly. Krystaly byly nerozpustné v ethanolu, etheru a pyridinu, omezeně rozpustné ve vodě a malou mírou rozpustné v 0,001M kyselině chlorovodíkové.[15]

Barnatý komplex byl připraven z octanu barnatého. Oranžová sraženina se tvořila při *pH* 7 a 11. Po vysušení byl získán bronzově hnědý prášek. Prášek byl nerozpustný v ethanolu, etheru, pyridinu a v 0,001M kyselině chlorovodíkové, a omezeně rozpustný ve vodě.[15]

Měďnatý komplex byl připraven z chloridu měďnatého. Černá sraženina se tvořila při *pH* 3, 7 a 11. Po vysušení byl získán zelený prášek. Prášek byla nerozpustná v ethanolu, etheru, pyridinu a vodě.[15]

Kademnatý komplex byl získán z chloridu kademnatého. Hnědá sraženina se tvořila při *pH* 3, fialová při *pH* 7 a 11. Po vysušení byl získán fialový prášek. Ten byl nerozpustný v ethanolu, etheru, pyridinu a vodě.[15]

Olovnatý komplex byl připraven z dusičnanu olovnatého. Hnědá sraženina se tvořila při *pH* 3, 7 a 11. Po vysušení byl získán hnědý prášek. Prášek byl nerozpustný v ethanolu, etheru, pyridinu a vodě. Při přípravě byly vyzkoušeny molární poměry 2:1, 1:1 a 1:2 DHBQ ku dusičnanu. Kvalitativní zkoušky pro dusík ukázaly absenci dusíkatých iontů v komplexu.[15]

Železitý komplex byl připraven z dusičnanu železitého. Černá sraženina se tvořila při *pH* 3, 7 a 11. Po vysušení byl získán černý prášek. Prášek byl nerozpustný v ethanolu, etheru a pyridinu, a omezeně rozpustný ve vodě.[15]

Zinečnatý komplex byl připraven ze síranu zinečnatého. Fialová sraženina se tvořila při *pH* 3, 7 a 11. Po vysušení byl získán fialový prášek. Ten byl nerozpustný v ethanolu, etheru a pyridinu, a omezeně rozpustný ve vodě.[15]

Thoričitý komplex byl připraven z dusičnanu thoričitého. Tvořila se fialová sraženina při *pH* 3, 7 a 1, a po vysušení fialový prášek. Ten byl nerozpustný v ethanolu, etheru a pyridinu, a rozpustný ve vodě. Tyto komplexy byly připraveny za účelem strukturální analýzy.[15]

Komplex s molybdenanovým iontem $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{DHBQ})_2]^{2-}$ byl připraven reakcí H_2DHBQ v ethanolu s vodným roztokem molybdenanu sodného. Podobná reakce za použití wolframnanu sodného dala vzniknout komplexu $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{DHBQ})_2]^{2-}$. $\text{Trans-UO}_2(\text{DHBQ})\cdot\text{H}_2\text{O}$ byl získán reakcí octanu uranylu a H_2DHBQ ve vodném roztoku. $[\text{M}(\text{bipy})\text{DHBQ}]$ komplexy ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) byly připraveny z $[\text{M}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ a H_2DHBQ v přítomnosti NaOH . Tyto komplexy byly připraveny za účelem strukturální analýzy.[16]

Byly připraveny komplexy $\text{M}(\text{DHBQ})$, kde $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$. Roztoky obsahující 4 g $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COOH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v 50 ml teplé destilované vody byly přidány k za horka filtrovanému roztoku obsahujícímu 1 g H_2DHBQ v 400 ml destilované vody. Roztoky byly zahřívány, a poté schlazeny. Sraženiny byly centrifugovány a několikrát promyty destilovanou vodou, absolutním methanolem a acetonem. Nakonec byly promyty horkým acetonem, filtrovány a sušeny na vzduchu. Výtěžky byly mezi 1,35 a 1,75 g. Stejný způsob byl vyzkoušen i pro přípravu komplexu beryllia. Takto se nepodařilo připravit žádný komplex beryllia. Přidáním roztoku hydroxidu sodného ke směsi methanolu a vody s ligandem DHBQ a beryllnatým kationtem byl vytvořen gelový produkt. Co , Ni a Zn komplexy vytvořily jemné prášky, zatímco Cu komplex vytvořil tvrdý křehký pevný materiál. Barvy komplexů byly hnědočervená u Co , růžová u Zn , hnědá u Ni a modro hnědá u Cu . Komplexy byly nerozpustné ve vodě, methanolu, ethanolu a acetonu.[17]

Byly objeveny syntézy $\text{NBu}_4\text{M}_2(\text{DHBQ})_3$, kde ($\text{M} = \text{Fe}$ a Ni). $\text{NBu}_4\text{Ni}(\text{DHBQ})_{1,5}$ byl připraven následovně. DHBQ (1,5 mmol, 210 mg) a NBu_4Br byl rozpuštěn v 50 ml odplyněné vody. $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (248,84 mg, 1,0 mmol) byl rozpuštěn odděleně v 10 ml odplyněné vody a přidáván po kapkách. Mrkvově oranžová sraženina byla extrahována vakuovou filtrací a promyta vodou. Výtěžek byl 510 mg a 100 %. $\text{NBu}_4\text{Fe}(\text{DHBQ})_{1,5}$ byl připraven za podobných podmínek jako u předchozí syntézy, s malou změnou využití $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (278 mg, 1,0 mmol) jako zdroje kovového iontu a bylo použito více NBu_4Br (3–4 g), což vylepšilo výtěžek. Bylo nutné podniknout opatření k ochraně produktu kvůli jeho citlivosti na vzduch. Výtěžek byl 434,6 mg a 86 %. Díky redoxním vlastnostem $\text{NBu}_4\text{M}_2(\text{DHBQ})_3$ ($\text{M} = \text{Fe}$ a Ni) by mohl být proveden test ukládání energie formou elektrické baterie.[18]

Další způsob syntézy hořečnaté sloučeniny (MOF) DHBQ je následující. Bylo použito 84,31 mmol MgCO_3 jako kovové soli. Organickým pojivem byl H_2DHBQ . Tabulka obsahuje množství přísad pro přípravy. Vzorek 1 byl připraven a vložen do autoklávu a autokláv byl vložen do rozehráté pece. Vzorek 2 byl připraven a vložen do rozehrátého reaktoru. Oba vzorky byly promyty a centrifugovány s deionizovanou vodou a dimethylformamidem (DMF) zvlášť (podle tabulky 1). Sraženina byla poté nechána vysušit v peci.[19]

Tabulka 1: Množství přísad a rozpouštědel k syntéze MOF DHBQ

vzorek	m MgCO_3 [mg]	rozpouštědlo	V rozpouštědla [ml]	m H_2DHBQ [mg]
1	126,48	deionizovaná voda	10	140,1
2	126,48	DMF	5	210

Určité komplexy byly syntetizovány s pomocí různých solí železa, manganu, a železa i manganu (množství viz tabulka 2). Tyto 4 komplexy byly syntetizovány při pokojové teplotě s deionizovanou vodou jako rozpouštědlem. K_2CO_3 byl také použit, a sloužil jako slabá báze k deprotonaci H_2DHBQ . Při vážení kovových solí, H_2DHBQ a K_2CO_3 byly připraveny 2 různé roztoky. 1. roztok obsahoval kovovou sůl ve 100 ml deionizované vody a 2. roztok obsahoval směs organických pojiv a K_2CO_3 ve 100 ml deionizované vody. Roztok obsahující K_2CO_3 a H_2DHBQ byl přidán k roztoku kovové soli za míchání. Roztoky byly ponechány reagovat. Pro lepší výtěžky bylo využito míchání po dobu 30 min. Matečný louh byl centrifugován. Dekantovaný produkt byl 2krát promyt deionizovanou vodou, a poté uložen do přehřáté pece. Komplexy byly připraveny pro strukturní analýzu a výzkum vodivosti protonů.[20]

Tabulka 2: Dávkovaná množství jednotlivých solí k vytvoření komplexů

vzorek	sůl kovu	m soli kovu [mg]	m K_2CO_3 [mg]	m H_2DHBQ [mg]
1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	639,4	322	314,8
2	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	563,7	322	314,8
3	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} +$ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	319,7 (Fe) + 281,9 (Mn)	322	314,8

$(\text{H}_2\text{NMe}_2)_2\text{Ti}_2(\text{Cl}_2\text{DHBQ})_3 \cdot 4,7\text{DMF}$ byl syntetizován následujícím způsobem. V inertní atmosféře byl smíchán TiCl_2 (10 mg, 0,084 mmol) a 2,5-dichloro-3,6-dihydroxybenzochinon (34 mg, 0,16 mmol) s 10 ml DMF v borosilikátové vialce. Suspenze byla zahřívána a ponechána zchladit na pokojovou teplotu. Vznikající černý prášek byl filtrován, promyt DMF a rozptýlen v 10 ml čistého DMF. Vzniklá mikrokrytalická černá pevná látka byla sušena, což poskytlo produkt. Výtěžek byl 10 mg a 21 %.

$(\text{H}_2\text{NMe}_2)_2\text{V}_2(\text{Cl}_2\text{DHBQ})_3 \cdot 6,4\text{DMF}$ byl syntetizován následujícím způsobem. V inertní atmosféře byl smíchán VCl_2 (20 mg, 0,16 mmol) a 2,5-dichloro-3,6-dihydroxybenzochinon (34 mg, 0,16 mmol) s 10 ml DMF v borosilikátové vialce. Suspenze byla zahřívána a ponechána zchladit na pokojovou teplotu. Vznikl černý prášek, který byl promyt DMF a rozptýlen v 10 ml čistého DMF. Vzniklá mikrokrytalická černá látka byla sušena. Výtěžek byl 6 mg a 9 %.

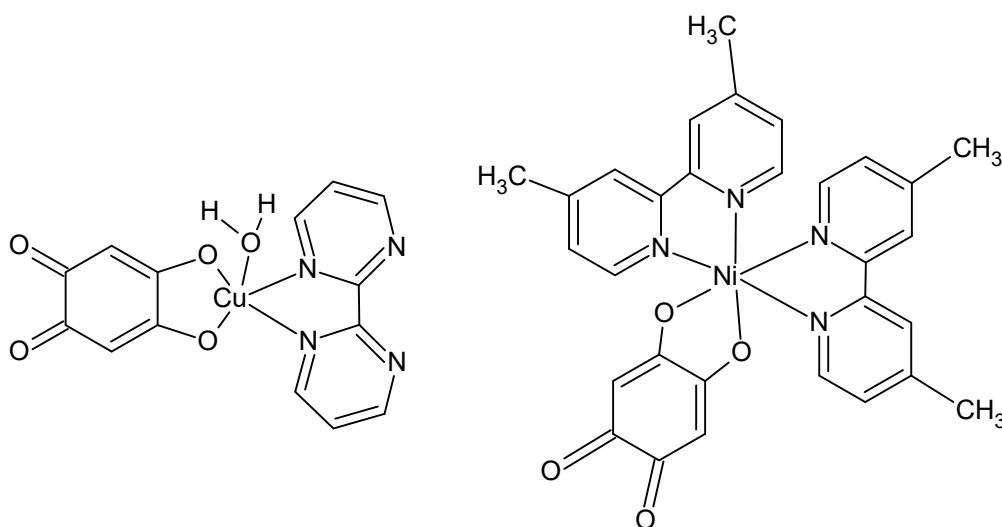
$(\text{H}_2\text{NMe}_2)_{1,5}\text{Cr}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 4,4\text{DMF}$ byl syntetizován následujícím způsobem. Borosilikátová trubice naplněna 140 μl 1M $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ v destilované vodě, H_2DHBQ (40 mg, 0,28 mmol), 40 μl 0,2M vodného hydroxidu sodného a 1,4 ml bezvodého DMF. Reakční směs byla odplyněna pomocí 3 cyklů zmrazení, pumpování a rozmrazení, a poté byla trubice uzavřena zatavením a uložena do rozehřáté pece. Po dlouhodobém zahřívání byla trubice vyjmuta z pece a ponechána vychladit na okolní teplotu. Vznikající fialový prášek byl filtrován v inertní atmosféře. Prášek byl rozptýlen v 10 ml DMF a filtrován. Vzniklý mikrokrytalický pevný materiál byl promyt tetrahydrofuranem (THF) a sušen. Výtěžek byl 55 mg a 87 %. U těchto komplexů byla analyzována struktura a byly zkoumány jejich magnetické a elektricky vodivostní vlastnosti.[21]

$(\text{H}_2\text{NMe}_2)_2\text{Nb}_2(\text{Cl}_2\text{DHBQ})_3 \cdot 4,1\text{DMF}$ byl syntetizován následujícím způsobem. V inertní atmosféře byl ve vialce smíchán NbCl_3 (15 mg, 0,052 mmol), kyselina chloranilová ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4$) (16 mg, 0,076 mmol) a DMF (5 ml). Vznikající modrý roztok byl zahříván, a poté ponechán zchladit. Vznikající červená pevná látka byla filtrována. Hrubý produkt byl 2krát namočen v DMF a filtrován. Produkt byl sušen. Výtěžek byl 16 mg a 32 %.

$\text{Mo}_2(\text{Cl}_2\text{DHBQ})_3 \cdot 6\text{DMF}$ byl syntetizován následujícím způsobem. Pevný $\text{Mo}(\text{DMF})_6(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (225 mg, 0,229 mmol), $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4$ (75 mg, 0,36 mmol) a DMF (10 ml) byly přidány do vialky. Vznikající modročerná sraženina byla filtrována. Hrubý produkt byl 2krát namočen do DMF a filtrován. Produkt byl sušen a stal se z něho sypký prášek. Výtěžek byl 166 mg a 29 %.[22]

Byly syntetizovány dva komplexy aqua(2,2'-bipyrimidin-N,N')(4,5-dihydroxy-1,2-benzochinonato-O,O')měďnatý komplex a monohydrát komplexu bis(4,4'-dimethyl-2,2'-

bipyridin-N,N')(4,5-dihydroxy-1,2-benzochinonato-O,O')nikelnatého. Obrázek 3 ukazuje strukturu těchto komplexů. První komplex $[\text{Cu}(\text{DHBQ})(\text{dipym})\text{H}_2\text{O}]$ byly připraven vložení směsi obsahující 8 mmol CuCl_2 a 8 mmol 2,2'-bipyrimidinu na agarový gel obsahující 4 mmol H_2DHBQ . Vytvořily se tmavě červené krystaly. Druhý komplex $[\text{Ni}(\text{DHBQ})(\text{Me}_2\text{bpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ byl připraven umístěním směsi 10 mmol $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ a 10 mmol MnCl_2 na gel křemičitanu sodného obsahující 4 mmol H_2DHBQ . Vytvořily se tmavě červené krystaly.[23]



Obrázek 3: Vlevo struktura $[\text{Cu}(\text{DHBQ})(\text{dipym})\text{H}_2\text{O}]$ a vpravo struktura $[\text{Ni}(\text{DHBQ})(\text{Me}_2\text{bpy})_2]$

1.3. Charakterizační techniky

Rozhodli jsme se využít optických metod pro ověření struktury námi připraveného komplexu DHBQ. Infračervená, Ramanova a UV-VIS spektrometrie jsou vhodné pro analýzu práškových materiálů, a proto je lze použít pro analýzu struktur katalyzátorů používaných v práškové formě při heterogenní katalýze. Termogravimetrie je metodou pro ověření vázání molekul vody do krystalové struktury a tepelné stability analyzované látky.

1.3.1. Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je jednou z metod vibrační molekulové spektroskopie. Během vibrace vazby dochází k přechodu systému na jinou energetickou hladinu. Energie vibrace závisí na síle vazby a hmotnosti atomů, které vazbu tvoří. Infračervená spektroskopie detekuje vazby s dipólovým momentem. Tuto metodu je proto vhodné využít ke stanovení struktury organických molekul.[24] Měření infračervenou spektroskopií lze provést různými technikami, z nichž my jsme použili techniku známou jako diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS).

1.3.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je rozptylová emisní spektroskopie měřící energii vazeb pro polarizovatelné vazby bez dipólových momentů. Z tohoto důvodu je jí vhodné využít pro detekci souměrných vazeb a krystalové struktury analyzované sloučeniny.[25]

1.3.3. Difuzně reflexní UV-VIS spektroskopie

Difuzně reflexní UV-VIS spektroskopie je nedestruktivní spektrální analytickou metodou. Využívá se u optických měření práškových materiálů. Tato metoda dovoluje zjistit optické absorpční vlastnosti materiálu. Tím je myšlena jeho schopnost absorbovat UV-VIS záření.[26]

S pomocí Taucovy metody lze stanovit energii zakázaného pásu polovodičů. Energie zakázaného pásu polovodiče vyjadřuje energii potřebnou k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu. Přesné určení energie zakázaného pásu je klíčové pro zjištění fotofyzikálních a fotochemických vlastností polovodičů. Tento parametr je často brán v potaz, když probíhají diskuse o fotokatalyzátorech. Taucova metoda je založena na předpokladu, že na energii závislý absorpční koeficient α lze vyjádřit následující rovnicí:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g)$$

h – Planckova konstanta ($6,62607015 \cdot 10^{-34}$ J·s); ν – frekvence fotonu; E_g – energie zakázaného pásu; B – konstanta.[26]

γ je faktor závisející na povaze elektronového přechodu a je roven $\frac{1}{2}$ nebo 2 příslušně pro přímý a nepřímý přechod zakázaného pásu. Energie zakázaného pásu je většinou stanovena z difuzně reflexních spekter. Podle teorie P. Kubelky a F. Munka může být naměřené reflexní spektrum přetvořeno na korespondující absorpční spektrum využitím Kubelka-Munkovy funkce ($F(R_\infty)$):

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

$R_\infty = R_{(vzorek)}/R_{(standard)}$ – reflektance nekonečně tlustého vzorku; K – absorpční koeficient; S – rozptylovací koeficient[26]

Pokud $F(R_\infty) = \alpha$:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g)$$

Reflektanční spektrum lze transformovat podle rovnice $(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g)$ zakreslením proti energii fotonu. Část vykazující strmý lineární nárůst absorpce světla se zvyšující se energií je charakteristická pro polovodičové materiály. Bod průsečíku osy x s přímkou v Taucově vyobrazení proloženou lineární částí udává přibližnou hodnotu energie zakázaného pásu. Tato metoda může být aplikována pro všechny polovodičové materiály, které neabsorbují světlo s nižší energií, než je energie zakázaného pásu nebo nevykazují zanedbatelnou absorpenci. Když materiál ukazuje absorpenci v energiích pod E_g , získané výsledky mohou být znatelně nepřesné. Takový případ většinou platí pro materiály s poškozeným či upraveným povrchem.[26]

1.3.4. Termogravimetrie

Termogravimetrie je metoda termické analýzy zabývající se změnami hmotnosti, měřitelná ve studovaném vzorku v závislosti na teplotě. Z měření se získá termogravimetrická křivka (TG-křivka), což je grafické znázornění závislosti úbytku či výjimečně nárůstu hmotnosti na teplotě [$m = f(T)$] nebo na čase [$m = f(t)$]. [27, 28]

Z velikosti hmotnostních úbytků a z teplotního rozmezí, ve kterém dochází k úbytkům, lze usuzovat, jaké je složení zkoumané látky, případně vyhodnotit množství některých součástí vzorku. Termogravimetrie je důležitá např. pro rozbor látek, které neuvolňují vodu při běžných teplotách ani teplotách mírně zvýšených, čímž je myšleno 100 °C. Příkladem takových sloučenin jsou gelovité sraženiny. Při vyšších teplotách mohou probíhat rozklady oxidů jako HgO či Ag₂O, což se také projevuje hmotnostním úbytkem. Podobně podléhají rozkladu i sírany, uhličitany a dusičnany. [28]

1.3.5. Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie je metodou termické analýzy zabývající se měřením rozdílu teploty mezi studovaným a referenčním vzorkem. Pro přesnost měření musí být oba vzorky vystaveny stejným podmínkám. Jako referenční materiál je volen takový, který ve zvoleném rozsahu teplot nepodstupuje žádné změny a nereaguje s kelímkem ve kterém je uložen, a také má podobnou tepelnou vodivost a kapacitu jako studovaný vzorek.[27] Diferenční skenovací kalorimetrií lze zjistit množství spotřebovaného či uvolněného tepla při určitém procesu, např. při zahřívání.

2. Experimentální část

2.1. Příprava metalo-organického komplexu

Navážené množství (3,0 g) 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinonu (DHBQ) bylo rozpuštěno zhruba ve 400 ml destilované vody a roztok H₂DHBQ byl neutralizován roztokem hydroxidu sodného (NaOH) o koncentraci 0,2 mol·l⁻¹ při neustálém míchání elektromagnetickým míchadlem. Při neutralizaci se krystalky Na₂DHBQ rozpustily v roztoku a barva roztoku ztmavla na tmavě vínovou. Tabulka 3 ukazuje změnu *pH* při neutralizaci roztoku.

Tetrahydrát octanu nikelnatého (5,9 g) byl rozpuštěn v 800 ml destilované vody. Obrázek 4 ukazuje připravené roztoky Na₂DHBQ a octanu nikelnatého. Tento roztok byl přidán k roztoku zneutralizovaného DHBQ a byl získán vysrážený metalo-organický komplex niklu.

Získaná směs s vysráženým 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinonnikelnatým komplexem (NiDHBQ) byla filtrována na Büchnerově nálevce. Sraženina byla sušena zhruba 1 den na vzduchu za atmosférických podmínek, zvážena a vložena do lékovky. Tento komplex NiDHBQ byl později homogenizován s pomocí třecí misky a tloučku. Bylo připraveno 4,4123 g NiDHBQ.

Tabulka 3: *pH* roztoku DHBQ po přidávání roztoku NaOH

Přídavek 0,2M roztoku NaOH [ml]	<i>pH</i>
0	2,5
20	4,3
40	5,1
60	5,7
80	7,1
81	7,1
81,5	8,0

2.1.1. Výpočet navážek pro přípravu 20 mmol NiDHBQ

$$M_{(\text{NiDHBQ})} = 196,79 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{(\text{NiDHBQ})} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{(\text{NiDHBQ})} = n_{(\text{H}_2\text{DHBQ})} = n_{((\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = n_{(\text{NaOH})}$$

$$m_{(\text{NiDHBQ})} = n_{(\text{NiDHBQ})} \cdot M_{(\text{NiDHBQ})} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 196,79 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,9358 \text{ g}$$

$$M_{(\text{H}_2\text{DHBQ})} = 140,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{(\text{H}_2\text{DHBQ})} = n_{(\text{H}_2\text{DHBQ})} \cdot M_{(\text{H}_2\text{DHBQ})} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 140,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,802 \text{ g}$$

$$M_{((\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = 290,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{((CH_3COOH)_2Ni \cdot 6H_2O)} = n_{((CH_3COOH)_2Ni \cdot 6H_2O)} \cdot M_{((CH_3COOH)_2Ni \cdot 6H_2O)}$$

$$m_{((CH_3COOH)_2Ni \cdot 6H_2O)} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 290,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5,8162 \text{ g}$$

$$M_{(NaOH)} = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{(NaOH)} = 250 \text{ ml}$$

$$c_{(NaOH)} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$m_{(NaOH)} = V_{(NaOH)} \cdot c_{(NaOH)} \cdot M_{(NaOH)} = 0,25 \text{ l} \cdot 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \text{ g}$$

$M_{(NiDHBQ)}$ – molární hmotnost dihydroxybenzochinonu nikelantého;

$n_{(NiDHBQ)}$ – látkové množství dihydroxybenzochinonu nikelantého;

$m_{(NiDHBQ)}$ – hmotnost dihydroxybenzochinonu nikelantého;

$M_{(H_2DHBQ)}$ – molární hmotnost dihydroxybenzochinonu;

$n_{(H_2DHBQ)}$ – látkové množství dihydroxybenzochinonu;

$m_{(H_2DHBQ)}$ – hmotnost dihydroxybenzochinonu;

$M_{((CH_3COOH)_2Ni \cdot 6H_2O)}$ – molární hmotnost hexahydrátu octanu nikelnatého;

$n_{((CH_3COOH)_2Ni \cdot 6H_2O)}$ – látkové množství hexahydrátu octanu nikelnatého;

$m_{((CH_3COOH)_2Ni \cdot 6H_2O)}$ – hmotnost hexahydrátu octanu nikelnatého;

$M_{(NaOH)}$ – molární hmotnost hydroxidu sodného;

$n_{(NaOH)}$ – látkové množství hydroxidu sodného;

$m_{(NaOH)}$ – hmotnost hydroxidu sodného;

$V_{(NaOH)}$ – objem roztoku hydroxidu sodného

$c_{(NaOH)}$ – látková koncentrace roztoku hydroxidu sodného



Obrázek 4. Vlevo roztok $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Ni}$ a vpravo roztok Na_2DHBQ

2.2. Impregnace NiDHBQ na TiO_2

Záměrem bylo vytvoření směsí o daném procentuálním hmotnostním složení NiDHBQ ku TiO_2 5 %, 10 %, 15 % a 20 %. Navážená množství (viz tabulka 4) NiDHBQ a TiO_2 byla spolu smíchána v kádinkách. TiO_2 byl připraven metodou SOL-GEL. Bylo přidáno 50 ml redestilované vody. Kádinky byly vloženy do vodní lázně, která byla vytemperována na 70 °C, a bylo nastaveno míchání elektromagnetickými míchadly na 350 otáček/min. Kádinky byly přikryty hodinovými skličky a ponechány 2 hodiny míchat v lázních zahřátých na 70 °C. Voda ve vodních lázních byla dolévána tak, aby se lázeň příliš neochladila pod stanovenou teplotu. Po 2 hodinách byly hodinová sklička odkryta a voda v kádinkách byla vypařena. Po odpaření byly usazené směsi komplexu seškrábány z kádinek a převedeny do lékovek. Směsi byly později homogenizovány pomocí tloučku a třecí misky.

Tabulka 4: Navážená množství NiDHBQ a TiO_2 k přípravě směsí

% hmotnostní zastoupení NiDHBQ	hmotnost NiDHBQ [g]	hmotnost TiO_2 [g]
5 %	0,0515	0,9511
10 %	0,1016	0,9012
15 %	0,1518	0,8511
20 %	0,2018	0,8035

2.3. Kalcinace

Jednotlivé směsi NiDHBQ a TiO₂ byly vloženy do tavicích kelímků. Směsi byly zahřívány 4 hodiny při teplotě 150°C. Kelímky společně se svým obsahem byly poté ponechány zchladit.

2.4. Granulace

Jednotlivé směsi NiDHBQ a TiO₂, i čistý komplex NiDHBQ, a TiO₂ SOL-GEL byly granulovány mezi dvěma sítí velikosti 0,16–0,25 mm. Grana mezi sítí i práškový propad byly odděleně sbírány a vloženy do lékovek.

2.5. Infračervená spektroskopie NiDHBQ

Byly vytvořeny 3 vzorky ze zhruba 0,1 g 2,5-dihydroxy-1,4-benzochinonnikelnatého komplexu a 0,25 g bromidu draselného (KBr) (přesná množství viz tabulka 5). Směsi NiDHBQ a TiO₂, a čistý TiO₂ nebylo pro měření IČ spektroskopii potřeba ředit s KBr.

Tabulka 5: Navážená množství NiDHBQ a KBr

hmotnost NiDHBQ [g]	hmotnost KBr [g]
0,1004	0,2500
0,1018	0,2507
0,1042	0,2581

Měření infračervenou spektroskopii byla provedena u 3 vzorků s KBr a také u kalcinovaných směsí NiDHBQ a TiO₂, a čistého TiO₂. Měření byla provedena přístrojem Nicolet iS20 s rozlišením 4 cm⁻¹ a 128 snímky technikou DRIFTS. Byla zaznamenávána spektra v rozmezí 500–4500 cm⁻¹. Naměřená spektra byla následně upravena v programu Omnic a pak zpracována v programu Origin.

2.6. Ramanova spektroskopie

Měření Ramanovou spektrometrií byla provedena použitím spektrometru Nicolet DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific, USA), který je vybaven zdrojem monochromatického záření, laserem ND:YAG, o vlnové délce 532 nm. Síla laseru byla nastavena na hodnotu od 1mW do 10 mW. Vzorky, kterými byly vytvořené směsi NiDHBQ a TiO₂, samotný NiDHBQ a TiO₂, byly při měřeních umístěny do skleněných kyvet. Spektra byla snímána s 0,5 vteřinovou expozicí laseru s načtením 200x zaznamenána v rozmezí vlnočtů 50–3500 cm⁻¹. Naměřená spektra byla následně upravena v programu Omnic a pak zpracována v programu Origin.

2.7. UV-VIS spektroskopie

Spektra difuzně reflexivní UV-vis spektroskopie směsí NiDHBQ a TiO₂ SOL-GEL, i čistého NiDHBQ a TiO₂ SOL-GEL byla měřena na přístroji GBS CINTRA 303 spektrofotometru (GBC Scientific Equipment, Austrálie), který je vybaven integrační koulí pokrytou tenkou vrstvou Spektralonu, který slouží jako referenční materiál. Materiály byly měřeny v křemenných kyvetách o tloušťce 2 a 5 mm. Měření probíhalo v rozmezí vlnových délek 190–900 nm (1,38 eV - 6,5 eV), s rychlostí skenování 100 nm/min se skenovacím krokem 1 nm a šířkou štěrbinou nastavenou na 2 nm. Získaná data závislosti reflektance na vlnové délce záření byla zpracována za účelem stanovení velikosti širě zakázaného pásu energií v programu Origin.

2.8. Termogravimetrie

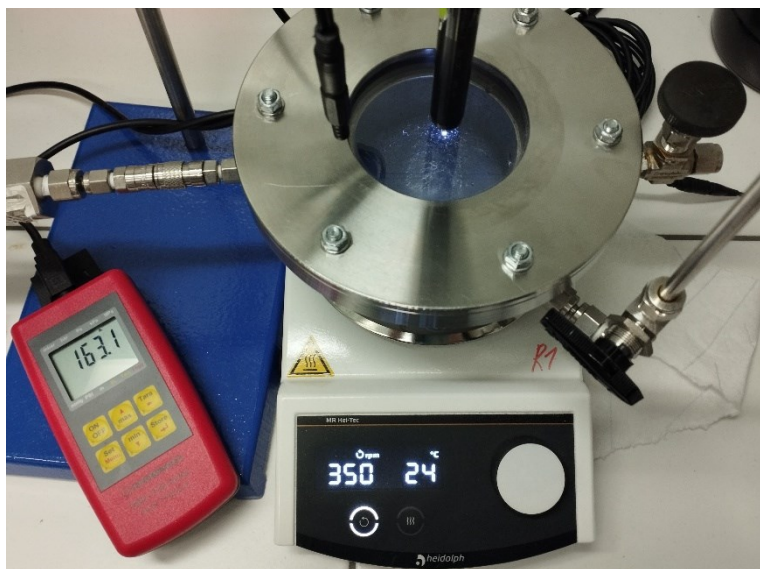
15% směs NiDHBQ a TiO₂ (8,08 mg), i čistý komplex NiDHBQ (9,13 mg), a TiO₂ SOL-GEL (7,56 mg) byly podrobeny termogravimetrickým měřením. Zároveň byla provedena i měření diferenční skenovací kalorimetrie. Měření byla provedena v simultánním termickém analyzátoru NETZSCH STA 449F5 s měřicím nástavcem TG-DSC s pomocí hliníkových kelímků o objemu 85 μ l v teplotním rozmezí 35–600 °C, při rychlosti ohřevu 5°C·min⁻¹. V analyzátoru byl průtok vzduchu 50 ml·min⁻¹ a průtok ochranného dusíku do vah byl 20 ml·min⁻¹. Kalibrace teploty a tepelného toku byla provedena pomocí tání čistých kovů.

2.9. Měření fotokatalytické aktivity u roztoku methanolu

Pro měření fotokatalytické aktivity byl použit fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu detekovaný množstvím vzniklého vodíku. Produkce vodíku byla měřena plynovou chromatografií. Reakce byla prováděna ve fotokatalytickém reaktoru z nerezové oceli s oknem z křemenného skla na jeho vrchu (viz obrázek 5). Do tohoto reaktoru bylo nalito 50 ml destilované vody a 50 ml methanolu. Bylo přidáno přibližně 0,1 g jednoho fotokatalyzátoru. Reaktor byl důkladně uzavřen a byl do něho zapojen tlakoměr. Reaktor byl vyplněn argonem po dobu zhruba 15 min, aby v reaktoru vznikla inertní atmosféra. Reaktor byl po vyplnění utěsněn a tlak uvnitř byl upraven zhruba na hodnotu 160 kPa. Roztok uvnitř byl míchán elektromagnetickým míchadlem a bylo na něho svíceno skrze křemenné sklo UV-LED lampou s optikou Parallel Beam (UV-LED Solo P, Opsytec Dr. XX) o výkonu 5 W a vlnové délce 365 nm (uspořádání fotokatalyzátoru, tlakoměru a lampy viz obrázek 5). Vždy po jedné hodině byl 5krát z reaktoru odebrán vzorek plynu nad reakční směsí, který byl analyzován. Odebírání bylo prováděno skrze septum s pomocí plynotěsné injekční stříkačky o objemu 1 ml a vzorky byly

ihned analyzovány v plynovém chromatografu (Agilent GC 7890B, USA) s teplotně vodivostním detektorem (TCD). Byl měřen obsah vodíku v odebraném plynném vzorku.

Měření byla provedena pro fotokatalyzátory, kterými byly granulované vzorky, tedy směsi NiDHBQ a TiO₂ s podílem NiDHBQ 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, čistý NiDHBQ a TiO₂ SOL-GEL.



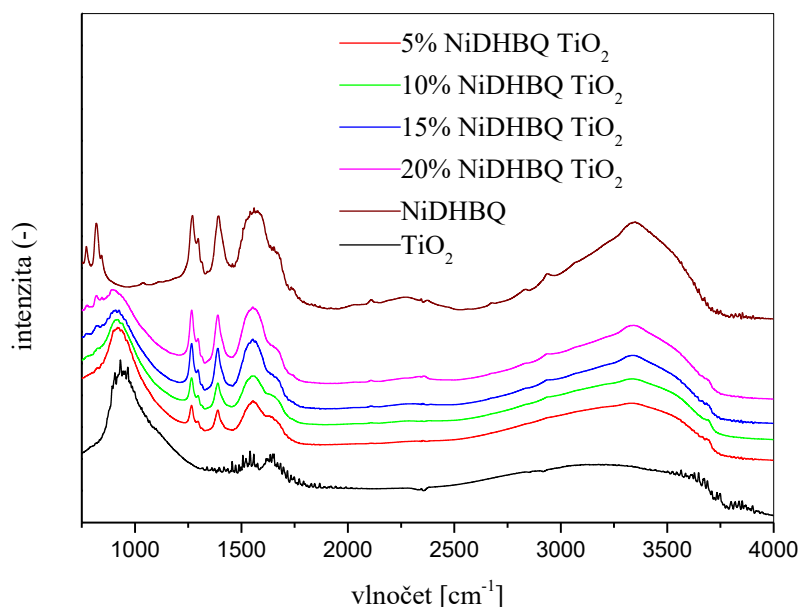
Obrázek 5: Fotoreaktor připravený pro měření fotokatalytické účinnosti

3. Výsledky

3.1. Infračervená spektroskopie

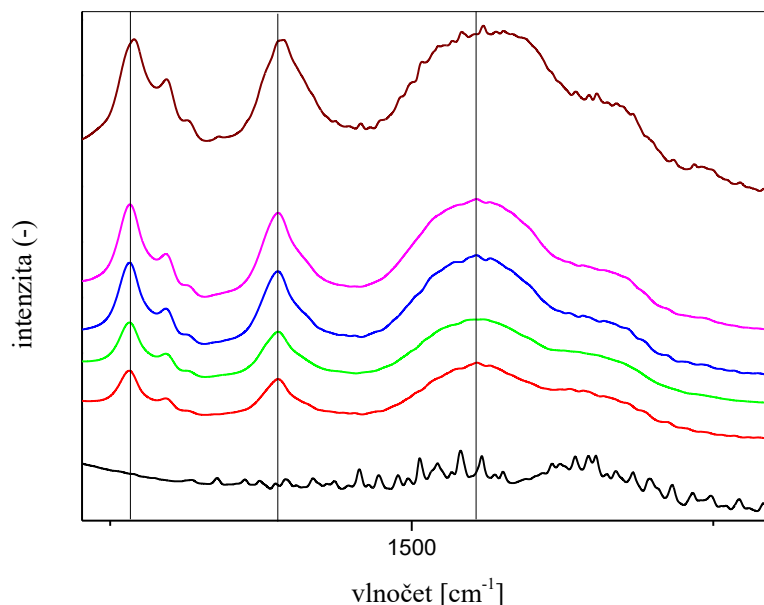
Z dat získaných z měření infračervenou spektroskopií byly vytvořeny grafy (viz obrázky 6 a 7).

Na obrázku 6 jsou IČ spektra komplexu NiDHBQ, TiO₂ a připravených směsí. Všechna spektra vykazují několik charakteristických absorpčních pásů. Absorpční pás s maximem okolo 830 recipročných centimetrů přísluší deformačním vibracím 1,2,4,5 tetrasubstituovaného benzenu. Absorpční pás s maximem okolo 975 cm⁻¹ odpovídá TiO₂. Absorpční pásy s maximy okolo 1270 cm⁻¹ a 1390 cm⁻¹ odpovídají kombinaci deformační vibrace OH a valenční vibrace CO. Absorpční pásy v rozmezí okolo 1575–1590 cm⁻¹ a 1590–1625 cm⁻¹ odpovídají valenčním vibracím aromatických sloučenin. Absorpční pás v rozmezí okolo 1590–1625 cm⁻¹ odpovídá molekulám, které nejsou středově symetrické. Z toho lze usoudit, že náš komplex není středově symetrický. Absorpční pás v rozmezí okolo 1600–1630 cm⁻¹ odpovídá deformačním vibracím krystalové vody. Absorpční pás v rozmezí okolo 3100–3600 cm⁻¹ odpovídá valenčním vibracím krystalové vody. [29] Širší absorpční pás v této oblasti odpovídá většímu množství vody navázané do komplexu.[17]



Obrázek 6: Infračervená spektra NiDHBQ, TiO₂ a připravených směsí v rozmezí vlnočtů 750 až 4000 cm⁻¹

Z obrázku 7 můžeme vidět, že absorpční pásy okolo 1270 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , $1575\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ a $1590\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$ jsou u směsí posunuty k nižším vlnočtům oproti čistému NiDHBQ. Změna polohy maxima příslušných absorpčních pásů potvrzuje, že komplex u NiDHBQ došlo k slabému navázání na matrici TiO_2 .

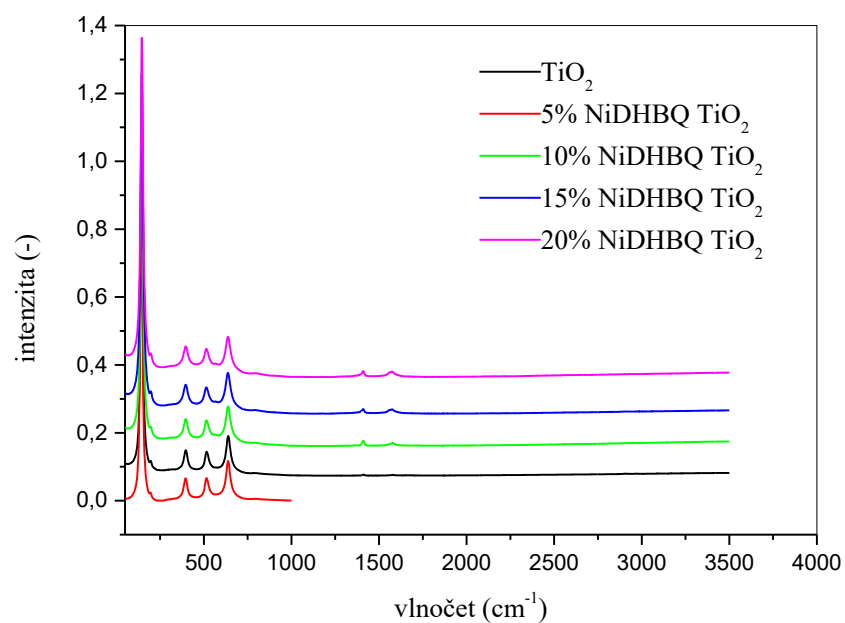


Obrázek 7: Čarami proložené absorpční pásy s maximy okolo 1270 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , $1575\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ a $1590\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$ (legenda viz obrázek 6)

3.2. Ramanova spektroskopie

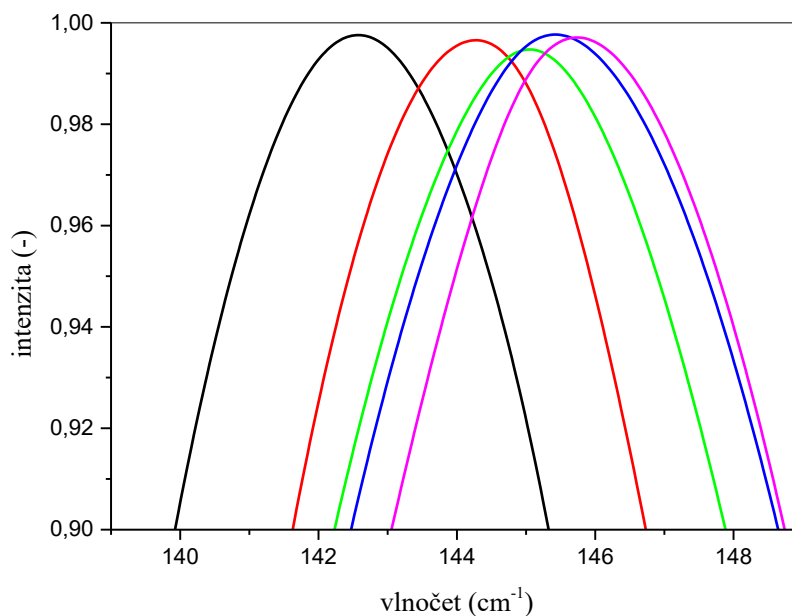
Z dat získaných z měření Ramanovou spektroskopií byly vytvořeny grafy (viz obrázky 8, 9 a 10).

Na obrázku 8 jsou IČR spektra komplexu NiDHBQ, TiO_2 a připravených směsí. Všechna spektra vykazují několik charakteristických absorpčních pásů. Absorpční pásy s maximy okolo 145 , 396 , 515 a 639 cm^{-1} přísluší valenčním vibracím TiO_2 v krystalové struktuře anatasu.[30]



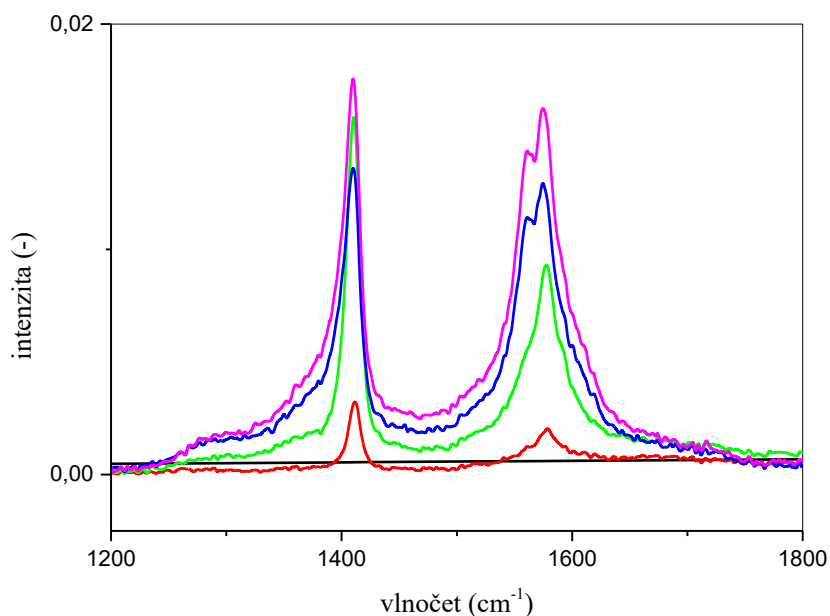
Obrázek 8: Ramanova spektra NiDHBQ, TiO₂ a připravených směsí

Z obrázku 9 lze pozorovat, že u směsí TiO₂ a DHBQ došlo k posunu maxima absorpčního pásu od vlnočtu 142 cm⁻¹ k vyšším vlnočtům, a to až k 146 cm⁻¹. To nasvědčuje navázání komplexu NiDHBQ na TiO₂ ve směsích.



Obrázek 9: Maxima absorpčních pásů v rozsahu 135–150 cm⁻¹ Ramanových spekter

Na obrázku 10 lze pozorovat spektra v rozsahu $1200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. Absorpční pás s maximem okolo 1410 cm^{-1} přísluší valenčním vibračním vazeb C-C. Absorpční pás s maximem okolo 1575 cm^{-1} přísluší valenčním vibračním vazeb C-O vazeb. Tyto vazby přísluší struktuře NiDBHQ.[31]

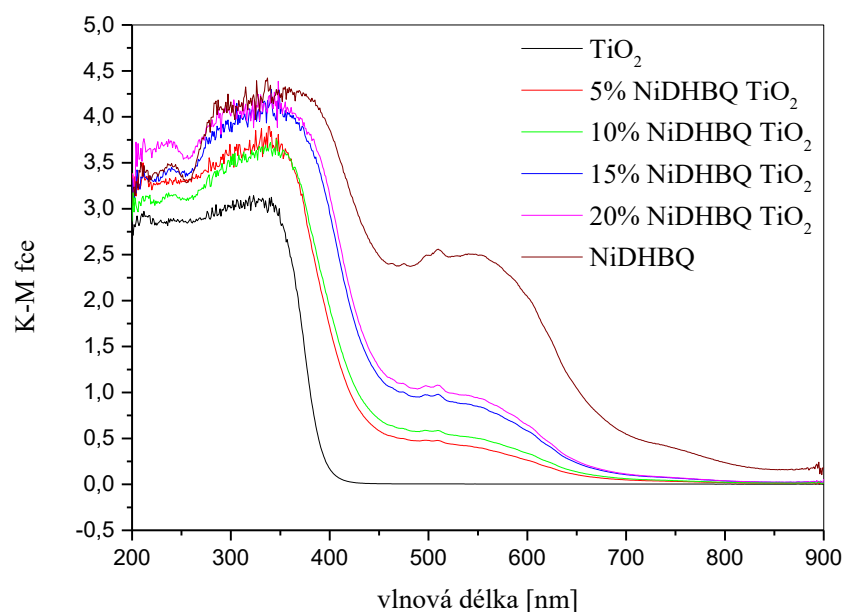


Obrázek 10: Absorpční pásy v rozsahu $1200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ Ramanových spekter

3.3. UV-VIS spektroskopie

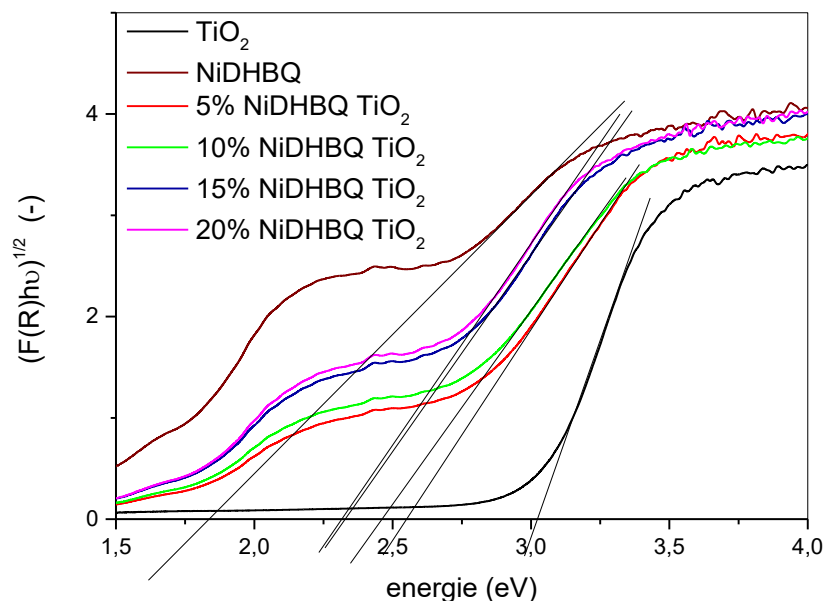
Bylo měřeno reflexní spektrum pomocí UV-VIS měření. Toto reflexní spektrum bylo pomocí Kabelka-Munkovy funkce přepočítáno na absorpční spektrum (rovnice k výpočtu viz 1.3.3. Difuzně reflexní UV-VIS spektroskopie).

Byl vytvořen graf absorpčního spektra (viz obrázek 11).



Obrázek 11: Spektrum UV-VIS měření pro analýzu NiDHBQ, TiO₂ a připravených směsí

Vlnočet byl nejprve přepočítán na energii (rovnice k výpočtu viz 1.1.1. Princip fotokatalýzy), a poté byla převedena jednotka energie z Joule na eV ($1 \text{ J} = 6,241509 \cdot 10^{18} \text{ eV}$). Byl vytvořen graf závislosti energie absorbovaného světla na Kubelka-Munkově funkci. Tento graf byl použit ke stanovení hodnoty šířky zakázaného pásu podle Taucovy metody proložením lineární části funkcí přímkou (viz obrázek 12). Z grafu lze vyzorovat, že přidání NiDHBQ zmenšilo šířku zakázaného pásu TiO₂. Směsi o složení 5 a 10 %, a 15 a 20 % měly vzájemně podobné hodnoty těchto energií.



Obrázek 12: Závislost energie záření na Kubelka-Munkově funkci s proložením přímkami pomocí Taucovy metody pro odečet šíře zakázaného pásu

Hodnoty šírek zakázaných pásů odečtené podle Taucovy metody z obrázku 12 pro jednotlivé vzorky jsou zapsány v tabulce 6.

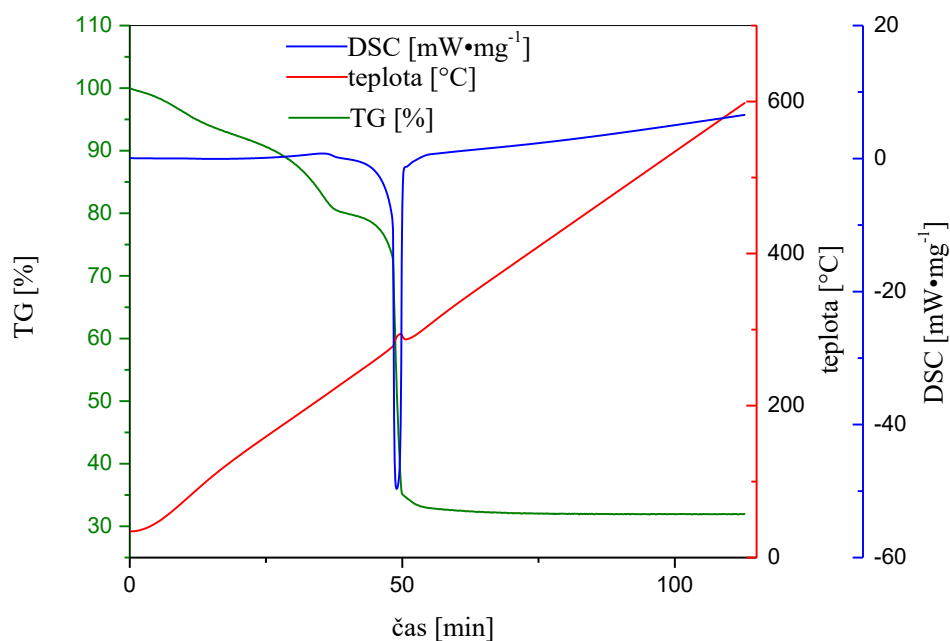
Tabulka 6: Hodnoty šírek zakázaných pásů pro jednotlivé vzorky

vzorek	šířka zakázaného pásu [eV]
NiDHBQ	1,841
5% DHBQ na TiO ₂	2,312
10% DHBQ na TiO ₂	2,324
15% DHBQ na TiO ₂	2,440
20% DHBQ na TiO ₂	2,531
TiO ₂	3,017

3.4. Termogravimetrie

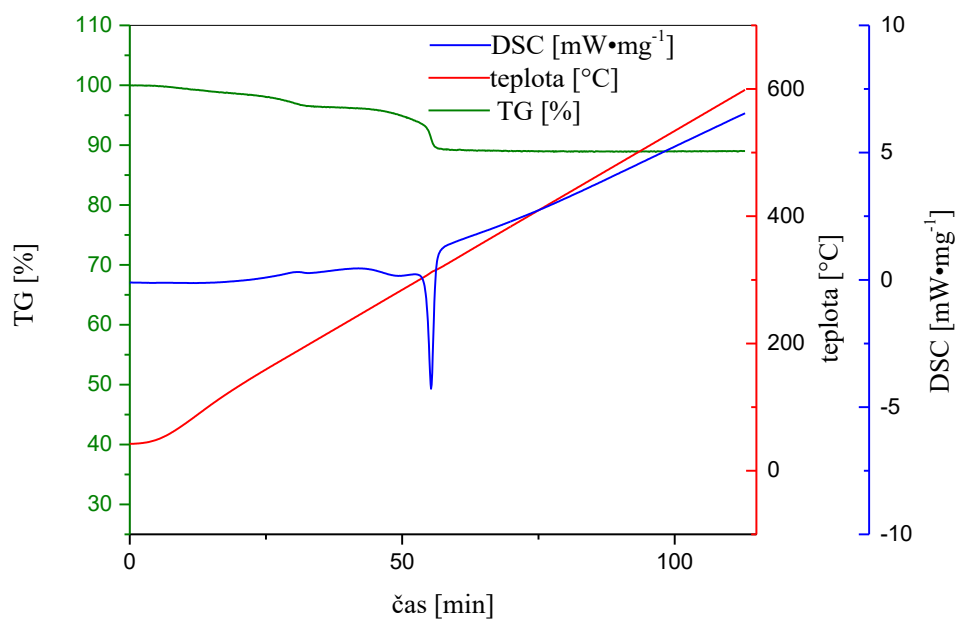
Byly změřeny termogravimetrické křivky, které jsou na obrázcích 13, 14 a 15.

Čistý NiDHBQ postupně značně ztrácel hmotnost se zvyšující se teplotou, což lze vysvětlit ztrátou vody zabudované do krystalické struktury komplexu. Při teplotách nad 280 °C začal komplex hořet. Při hoření se uvolnilo velké množství tepla a komplex značně ztratil hmotnost a pravděpodobně se všechen přeměnil na popel (měření viz obrázek 13).



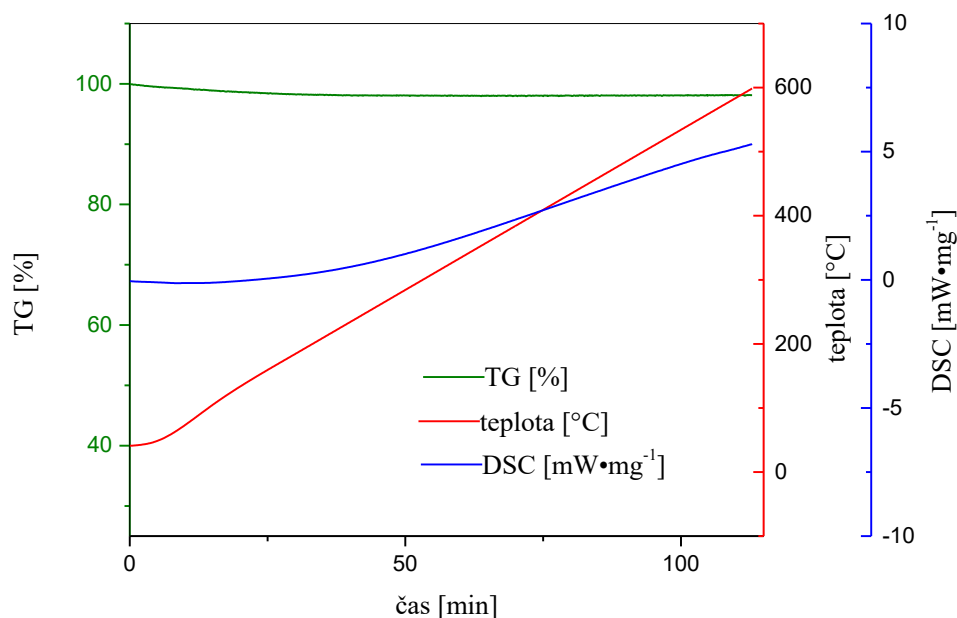
Obrázek 13: Termogravimetrické měření NiDHBQ

15% směs NiDHBQ a TiO₂ ztrácela menší množství vody se zvyšující se teplotou. Směs začala hořet při teplotách nad 300 °C, ale neměla tak velkou výhřevnost jako čistý NiDHBQ (měření viz obrázek 14). Při porovnání teploty, kdy začala hořet směs NiDHBQ a TiO₂ s teplotou, kdy začal hořet čistý NiDHBQ lze dospět k závěru, že směs je více tepelně stabilní.



Obrázek 14: Termogravimetrické měření 15% směsi NiDHBQ a TiO₂

Hmotnost čistého TiO₂ ubývala se vzrůstající teplotou pouze mírně. To nasvědčuje tomu, že obsahoval velmi malé množství vody. TiO₂, který jsme použili (anatas), je tepelně stabilní (měření viz obrázek 15).



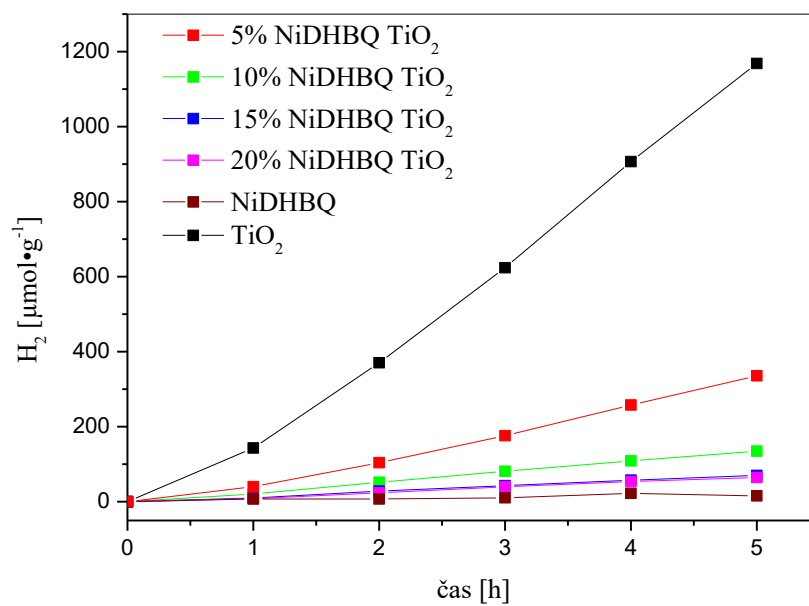
Obrázek 15: Termogravimetrické měření TiO₂

3.5. Měření fotokatalytické aktivity u roztoku methanolu

Byla změřena fotokatalytická produkce vodíku rozkladem vodného roztoku methanolu s využitím vzorků směsí NiDHBQ a TiO₂ s podílem NiDHBQ 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, čistého NiDHBQ a TiO₂ SOL-GEL. Množství produkce vodíku bylo měřeno v μmol na g fotokatalyzátoru. Výsledky zobrazuje obrázek 16.

Po 5 hodinách bylo vytvořeno $336 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ vodíku při použití 5% směsi NiDHBQ a TiO₂, $135 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ vodíku při použití 10% směsi NiDHBQ TiO₂, $70 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ vodíku při použití 15% směsi NiDHBQ TiO₂, $64 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ vodíku při použití 20% směsi NiDHBQ TiO₂, $16 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ vodíku při použití čistého NiDHBQ a $1168 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ vodíku při použití TiO₂.

Z měření fotokatalytické produkce vodíku bylo zjištěno, že čistý TiO₂ SOL-GEL má výrazně vyšší výtěžky vyvíjeného H₂, než mají směsi TiO₂ SOL-GEL s námi připraveným NiDHBQ a čistý NiDHBQ. Zaznamenaná hodnota vyvíjeného vodíku čistým NiDHBQ byla velmi nízká.



Obrázek 16: Měření fotokatalytické aktivity NiDHBQ, TiO₂ a připravených směsí pro vývoj vodíku rozkladem vody ve vodném roztoku methanolu

Závěr

V této bakalářské práci jsem se zabýval přípravou komplexu 1,4-dihydroxy-2,5-benzochinonu niklu, analýzou jeho struktury a fotokatalytickou aktivitou vodného roztoku methanolu.

Syntéza komplexu zvolenou metodou přípravy proběhla úspěšně, což potvrzují výsledky měření IČ a Ramanovy spektroskopie. Bylo zjištěno, že komplex do své krystalické struktury váže vodu, kterou lze částečně odstranit kalcinací. My jsme zvolili 150 °C jako teplotu kalcinace. Teplota kalcinace musí být volena s ohledem na to, že komplex může hořet při teplotách vyšších než 280 °C.

Výtěžky vyvíjeného vodíku s pomocí komplexu NiDHBQ naneseného na TiO₂ metodou fotokatalýzy roztoku methanolu nebyly výrazné. Směs není fotokatalyticky aktivní vzhledem k redukci, při které vzniká vodík, a proto nebude možné tento komplex tímto způsobem využít, tak jako je možné využít některé jiné komplexy.

Z výsledků UV-VIS měření a následné aplikace Taucovy metody je možné dedukovat, že nižší hodnota energie zakázaného pásu u TiO₂ ve směsích s NiDHBQ by mohla souviset s nižším výtěžkem vodíku. Je pravděpodobné, že došlo k posunu hodnoty redukčního potenciálu elektronu ve vodivostním pásu kompozitních materiálů, a proto materiály nejsou fotokatalyticky aktivní při zvolené reakci. Tento předpoklad však nelze experimentálně ověřit. NiDHBQ komplex by mohl ale být studován z hlediska jiných fotokatalytických reakcí než je vyvíjení vodíku z vodného roztoku methanolu. Takovou jinou fotokatalytickou reakcí by mohla být fotokatalytická oxidace. Také by mohly být studovány jeho elektrické vlastnosti.

Seznam použité literatury

1. RĂILEANU, Mălina; CRIȘAN, Maria; DRĂGAN, Nicolae; CRIȘAN, D.; GALTAYRIES, Anouk; BRĂILEANU, Ana; IANCULESCU, Adelina; TEODORESCU, Valentin Serban; NITOI, Ines; ANASTASESCU, Mihai. Sol–gel doped TiO₂ nanomaterials: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. **2009**, 51 (3), 315–329 [cit. 8. 6. 2023]. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-009-2017-z
2. SCARPELLI, Francesca; MASTROPIETRO, Teresa F.; POERIO, Teresa; GODBERT, Nicolas. Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art. v: YANG, Dongfang, ed. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment* [online]. InTech, **2018**, [cit. 11. 6. 2023]. ISBN 978-1-78923-326-1. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.74244
3. IDREES, Faryal; DILLERT, Ralf; BAHNEMANN, Detlef; BUTT, Faheem; TAHIR, Muhammad. Supplementary Materials: In-Situ Synthesis of Nb₂O₅/g-C₃N₄ Heterostructures as Highly Efficient Photocatalysts for Molecular H₂ Evolution under Solar Illumination. *Catalysts* [online]. **2019**, 9 (2) [cit. 11. 6. 2023]. ISSN 2073–4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal9020169
4. COSTANTINO, Federica; KAMAT, Prashant V. Do Sacrificial Donors Donate H₂ in Photocatalysis?. *ACS Energy Letters* [online]. **2022**, 7 (1), 242–246 [cit. 11. 7. 2023]. ISSN 2380-8195. Dostupné z: doi:10.1021/acsenergylett.1c02487
5. SAMSUDIN, Emy Marlina a Sharifah Bee ABD HAMID. Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO₂ photocatalyst. *Applied Surface Science* [online]. **2017**, 391, 326–336 [cit. 10. 7. 2023]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.07.007
6. LI, Lan; WANG, Xu-Sheng; LIU, Tian-Fu; YE, Jinhua. Titanium-Based MOF Materials: From Crystal Engineering to Photocatalysis. *Small Methods* [online]. **2020**, 4 (12) [cit. 12. 7. 2023]. ISSN 2366-9608. Dostupné z: doi:10.1002/smt.202000486
7. KON, Kazuki; UCHIDA, Kaiji; FUKU, Kentaro; YAMANAKA, Shuntaro; WU, Bin; YAMAZUI, Daiki; IGUCHI, Hiroaki; KOBAYASHI, Hiroaki; GAMBE, Yoshiyuki; HONMA, Itaru; TAKAISHI, Shinya. Electron-Conductive Metal–Organic Framework, Fe(dhbq)(dhbq = 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinone): Coexistence of Microporosity and Solid-State Redox Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. **2021**, 13 (32), 38188–38193 [cit. 20. 6. 2023]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.1c06571

8. MESHARAM, Anjali A.; AASHISH MOSES, K.; BARAL, Saroj S.; SONTAKKE, Sharad M. Hydrogen production from water splitting of real-time industry effluent using novel photocatalyst. *Advanced Powder Technology* [online]. **2022**, 33 (3) [cit. 20. 6. 2023]. ISSN 09218831. Dostupné z: doi:10.1016/j.appt.2022.103488
9. KAMPOURI, Stavroula; IRELAND, Christopher P.; VALIZADEH, Bardiya; OVEISI, Emad; SCHOUWINK, Pascal A.; MENSI, Mounir; STYLIANOU, Kyriakos C. Mixed-Phase MOF-Derived Titanium Dioxide for Photocatalytic Hydrogen Evolution: The Impact of the Templated Morphology. *ACS Applied Energy Materials* [online]. **2018**, 1 (11), 6541–6548 [cit. 20. 6. 2023]. ISSN 2574-0962. Dostupné z: doi:10.1021/acsaem.8b01445
10. HOSOYA, Takashi; FRENCH, Alfred; ROSENAU, Thomas. Chemistry of 2,5-dihydroxy-[1,4]-benzoquinone, a Key Chromophore in Aged Cellulosics. *Mini-Reviews in Organic Chemistry* [online]. **2013**, 10 (3), 309–315 [cit. 7. 6. 2023]. ISSN 1570193X. Dostupné z: doi:10.2174/1570193X11310030009
11. ALGHANMI, Reem M.; SOLIMAN, Saied M.; BASHA, Maram T.; HABEEB, Moustafa M. Electronic spectral studies and DFT computational analysis of hydrogen bonded charge transfer complexes between chloranilic acid and 2,5-dihydroxy-p-benzoquinone with 2-amino-4-methylbenzothiazole in methanol. *Journal of Molecular Liquids* [online]. **2018**, 256, 433–444 [cit. 18. 6. 2023]. ISSN 01677322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2018.02.056
12. SŮRA, Roland; ANTALÍK, Marián. Determination of proton dissociation constants (pKa) of hydroxyl groups of 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ) by UV–Vis, fluorescence and ATR-FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2022**, 271. [cit. 7. 6. 2023]. ISSN 13861425. Dostupné z: doi:10.1016/j.saa.2022.120863
13. BOOTA, Muhammad; CHEN, Chi; VAN AKEN, Katherine L.; JIANG, Jianjun; GOGOTSI, Yury. Organic-inorganic all-pseudocapacitive asymmetric energy storage devices. *Nano Energy* [online]. **2019**, 65 [cit. 20. 6. 2023]. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2019.104022
14. ZHU, Zhiqiang; LI, Hao; LIANG, Jing; TAO, Zhanliang; CHEN, Jun. The disodium salt of 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone as anode material for rechargeable sodium ion batteries. *Chemical Communications* [online]. **2015**, 51 (8), 1446–1448 [cit. 20. 6. 2023]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/C4CC08220F

15. FRANK, Robert L.; CLARK, George R.; COKER, James N. Metallic Complexes of 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinones. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **1950**, 72 (4), 1827–1829 [cit. 8. 6. 2023]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja01160a122
16. MOSTAFA, Sahar I. Complexes of 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone and chloranilic acid with second and third row transition elements. *Transition Metal Chemistry* [online]. **1999**, 24 (3), 306–310 [cit. 8. 6. 2023]. ISSN 03404285. Dostupné z: doi:10.1023/A:1006944124791
17. BOTTEI, R.S.; FANGMAN, J.T. Thermal and spectral study of some divalent metal chelates of 2,5-dihydroxy-p-benzoquinone. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* [online]. **1966**, 28 (5), 1259–1264 [cit. 8. 6. 2023]. ISSN 00221902. Dostupné z: doi:10.1016/0022-1902(66)80452-9
18. NIELSON, Kevin V.; ZHANG, Liping; ZHANG, Qiang; LIU, T. Leo. A Strategic High Yield Synthesis of 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinone Based MOFs. *Inorganic Chemistry* [online]. **2019**, 58 (16), 10756–10760 [cit. 20. 6. 2023]. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/acs.inorgchem.9b00903
19. TROFIMOVA, O. Yu.; ERSHOVA, I. V.; MALEEVA, A. V.; YAKUSHEV, I. A.; DOROVATOVSKII, P. V.; AISIN, R. R.; PISKUNOV, A. V. Metal–Organic Frameworks of Magnesium Based on 2,5-Dihydroxy-3,6-di-tert-butyl-para-benzoquinone. *Russian Journal of Coordination Chemistry* [online]. **2021**, 47 (9), 610–619 [cit. 20. 6. 2023]. ISSN 1070-3284. Dostupné z: doi:10.1134/S1070328421090086
20. YAMADA, Teppei; MORIKAWA, Shota; KITAGAWA, Hiroshi. Structures and Proton Conductivity of One-Dimensional M(dhbq)·nH₂O (M = Mg, Mn, Co, Ni, and Zn, H₂(dhbq) = 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinone) Promoted by Connected Hydrogen-Bond Networks with Absorbed Water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [online]. **2010**, 83 (1), 42–48 [cit. 20. 6. 2023]. ISSN 0009-2673. Dostupné z: doi:10.1246/bcsj.20090216
21. ZIEBEL, Michael E.; DARAGO, Lucy E.; LONG, Jeffrey R. Control of Electronic Structure and Conductivity in Two-Dimensional Metal–Semiquinoid Frameworks of Titanium, Vanadium, and Chromium. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **2018**, 140 (8), 3040–3051 [cit. 18. 6. 2023]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.7b13510

22. ZIEBEL, Michael E.; ONDRY, Justin C.; LONG, Jeffrey R. Two-dimensional, conductive niobium and molybdenum metal–organic frameworks. *Chemical Science* [online]. **2020**, *11* (26), 6690–6700 [cit. 18. 6. 2023]. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/D0SC02515A
23. DECURTINS, S.; SCHMALLE, H. W.; SCHNEUWLY, P.; ZHENG, L. M. Two 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinone-O,O'-Containing Mononuclear Complexes: [Cu(C₆H₂O₄)(C₈H₆N₄)(H₂O)].5H₂O and [Ni(C₆H₂O₄)(C₁₂H₁₂N₂)₂].H₂O (C₈H₆N₄ = 2,2'-Bipyrimidine, C₁₂H₁₂N₂ = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine). *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* [online]. **1996**, *52* (3), 561–566 [cit. 8. 6. 2023]. ISSN 01082701. Dostupné z: doi:10.1107/S0108270195010298
24. MORAVEC, Zdeněk. *is.muni.cz: Infračervená spektroskopie* [Online]. Masarykova univerzita 2017 [cit. 10. 6. 2023]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/sci/podzim2017/C5060/MCHV-Moravec-IR.pdf>
25. BECHEROVÁ, Lucia; DENDISOVÁ, Marcela; ČLUPEK, Martin; ŠVECOVÁ, Marie. *old.vscht.cz: RAMANOVA SPEKROMETRIE* [Online]. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze 2014 [cit. 10. 6. 2023]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
26. MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2018**, *9* (23), 6814–6817. [cit. 8. 6. 2023]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcelett.8b02892
27. ŠTARHA, Pavel; TRÁVNÍČEK, Zdeněk. *prf.upol.cz: Termická analýza* [Online]. Univerzita Palackého v Olomouci 2011 [cit. 10. 6. 2023]. Dostupné z: https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/katedry/afc/Studijni_materialy/Termicka_analyza.pdf
28. BARTOŠ, Martin; EISNER, Aleš; ŠRÁMKOVÁ, Jitka. *Analytická chemie*. vydání druhé upravené. redaktor ADAM, martin. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2018. 208 s. ISBN 978-80-7560-188-9
29. KANIA, Patrik. <https://uanlch.vscht.cz/>: *Infračervená spektroskopie* [Online]. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze 2012 [cit. 30. 6. 2023]. Dostupné z: <https://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0012437/0007~~M9f1dAYA.pdf?redirected>
30. ŠĆEPANOVIĆ, Maja; GRUJIĆ-BROJČIN, Mirjana; DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z. D.; POPOVIĆ, Zoran V. Characterization of anatase TiO₂ nanopowder by variable-

- temperature Raman spectroscopy. *Science of Sintering* [online]. **2009**, *41* (1), 67–73 [cit. 10. 7. 2023]. ISSN 0350-820X. Dostupné z: doi:10.2298/SOS0901067S
31. LIU, Lujia; DEGAYNER, Jordan A.; SUN, Lei; ZEE, David Z.; HARRIS, T. David. Reversible redox switching of magnetic order and electrical conductivity in a 2D manganese benzoquinoid framework. *Chemical Science* [online]. **2019**, *10* (17), 4652–4661 [cit. 8. 6. 2023]. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/C9SC00606K