



Politechnika
Wroclawska

Wpływ metody syntezy na właściwości fizykochemiczne UiO-66(Ce)

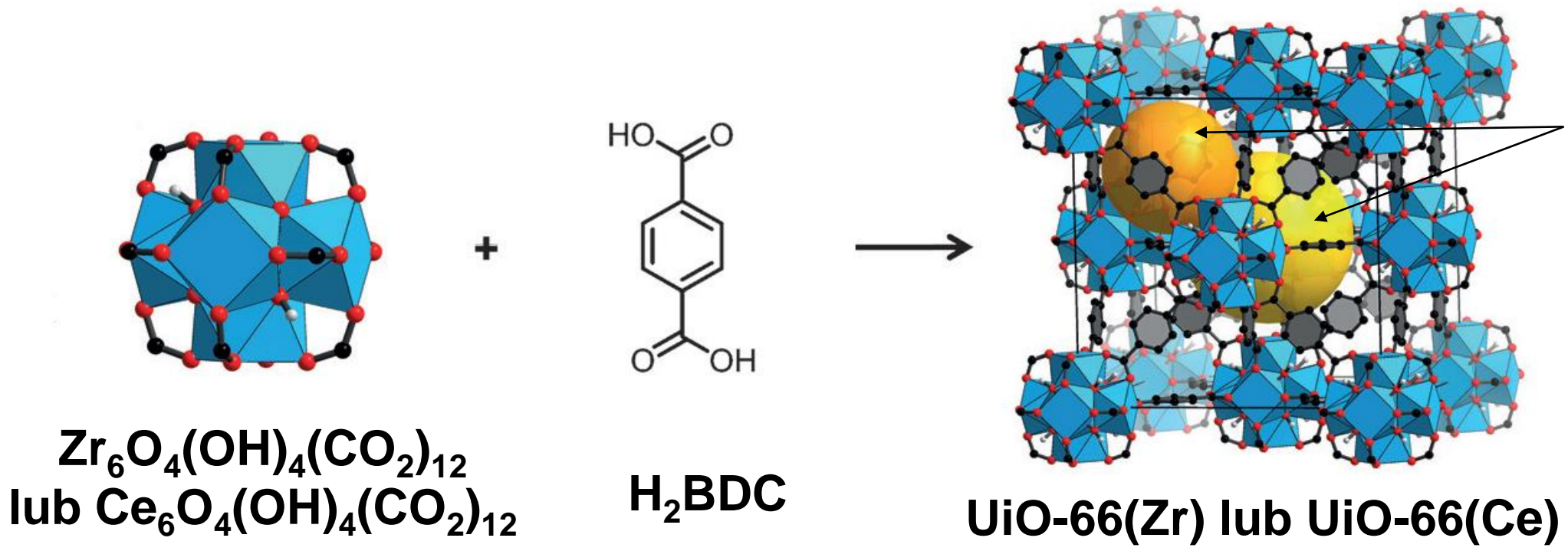
Impact of synthesis method on physicochemical properties of UiO-66(Ce)

M. Róziewicz, M. Stawowy, A. Łamacz

Katedra Chemii i Technologii Paliw, Politechnika Wroclawska, ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław

Wprowadzenie:

MOF – szkielety metalo-organiczne (ang. *metal-organic frameworks*) to nowoczesne drobnokrystaliczne materiały porowate, zbudowane z klastrow zawierających atomy metali oraz mostków organicznych. Charakteryzują je wysokie wartości powierzchni właściwej i szerokie możliwości modyfikacji oraz dostosowywania.



Przestrzenie międzystrukturalne:
luka tetraedryczna
luka oktaedryczna

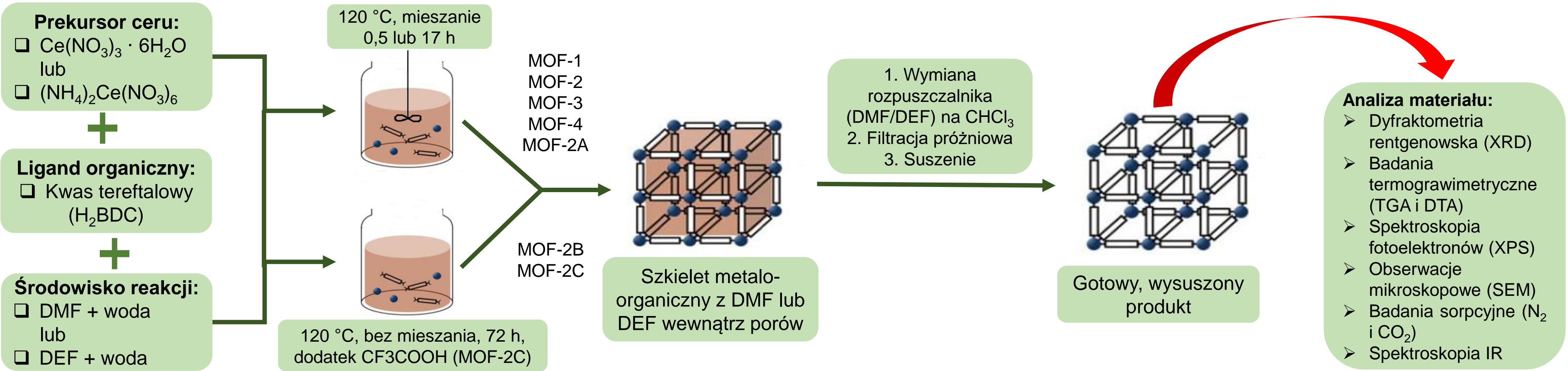
Zastosowanie MOF:

- separacja gazów i związków organicznych
 - magazynowanie gazów
 - katalizatory i nośniki katalizatorów
 - nośniki leków
 - powłoki antykorozyjne
 - sensory chemiczne
- główne
- perspektywiczne

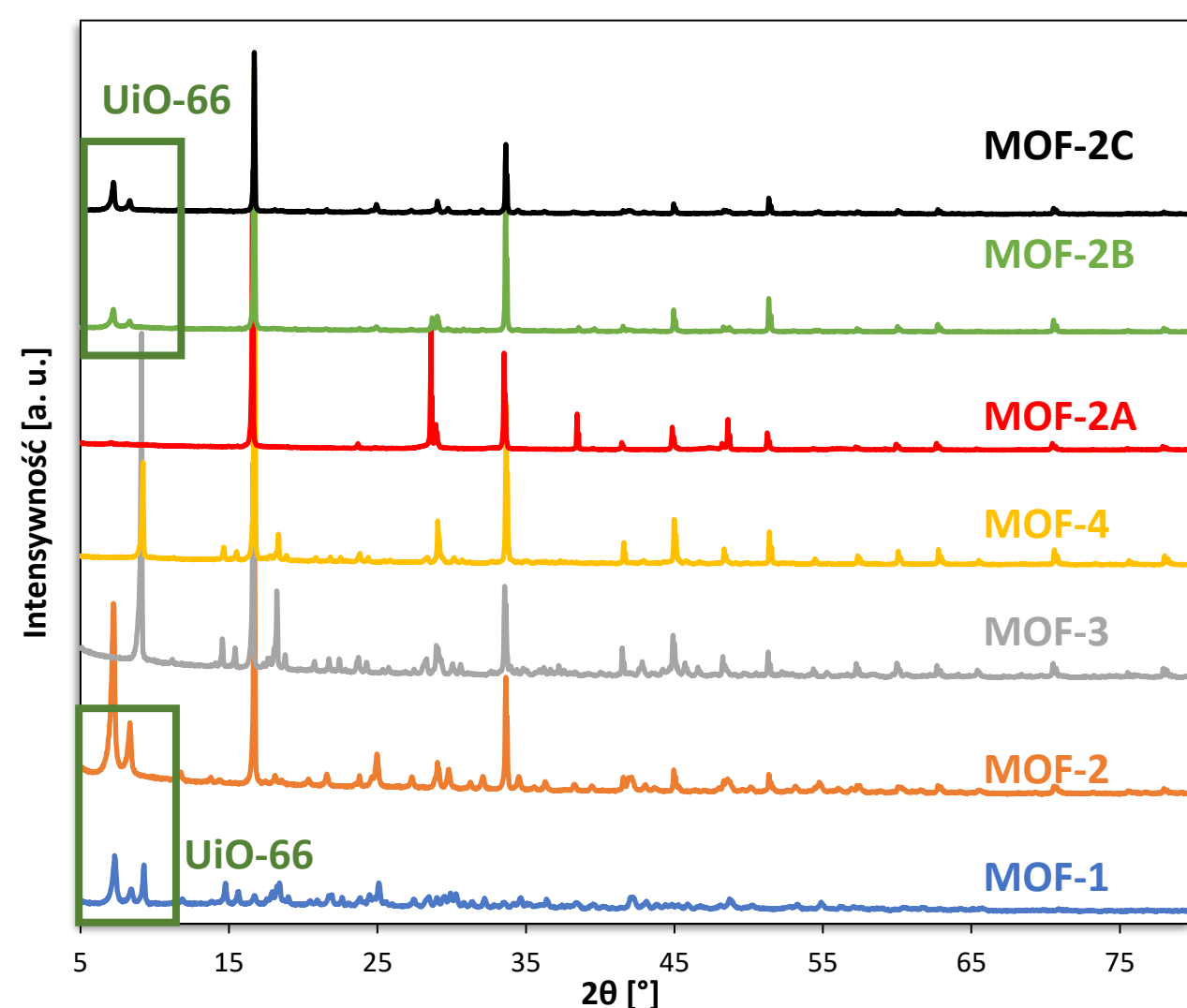
Cel badań:

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu parametrów syntezy UiO-66(Ce) na strukturę krystaliczną produktu, jego skład, morfologię oraz właściwości teksturalne.

Przeprowadzone badania:



Wyniki:

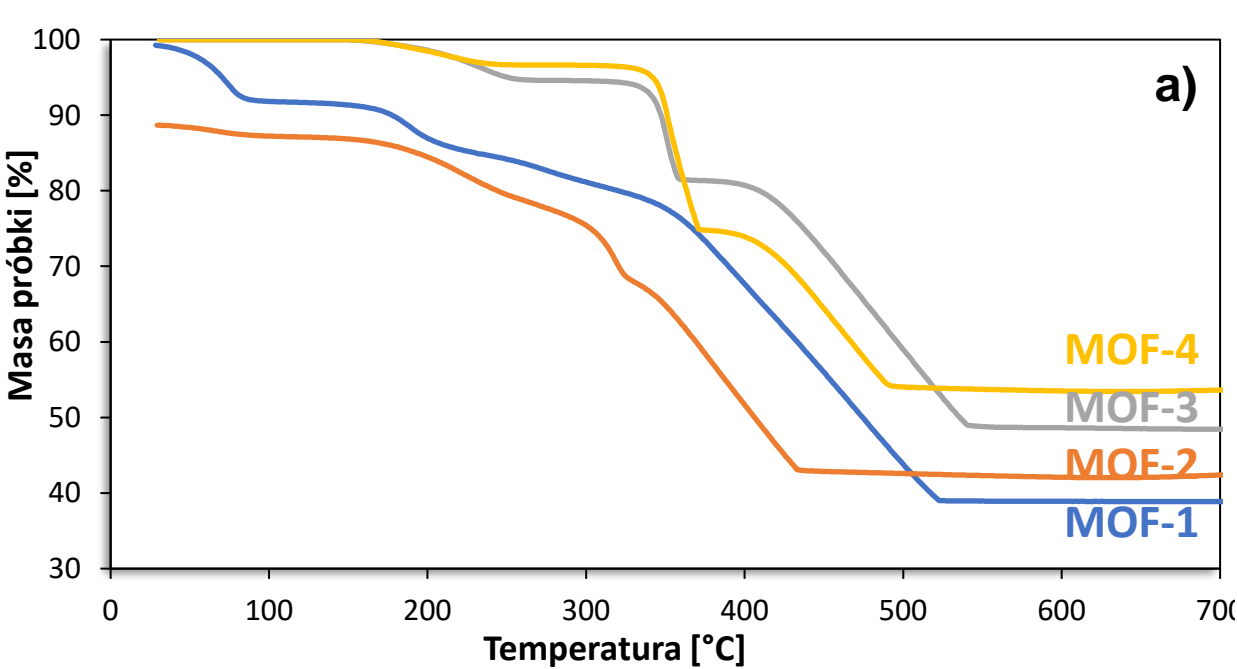


XRD:

- ❖ Wszystkie otrzymane próbki były krystaliczne, jednak nie wszystkie miały strukturę UiO-66, Refleksy przy ok. 7 i 12°, charakterystyczne dla UiO-66 występują w próbkach MOF-1 i MOF-2 oraz MOF-2C i MOF-2B.
- ❖ Obecność intensywnych refleksów przy ok. 16 i 34° świadczy o obecności mrowczanu ceru.

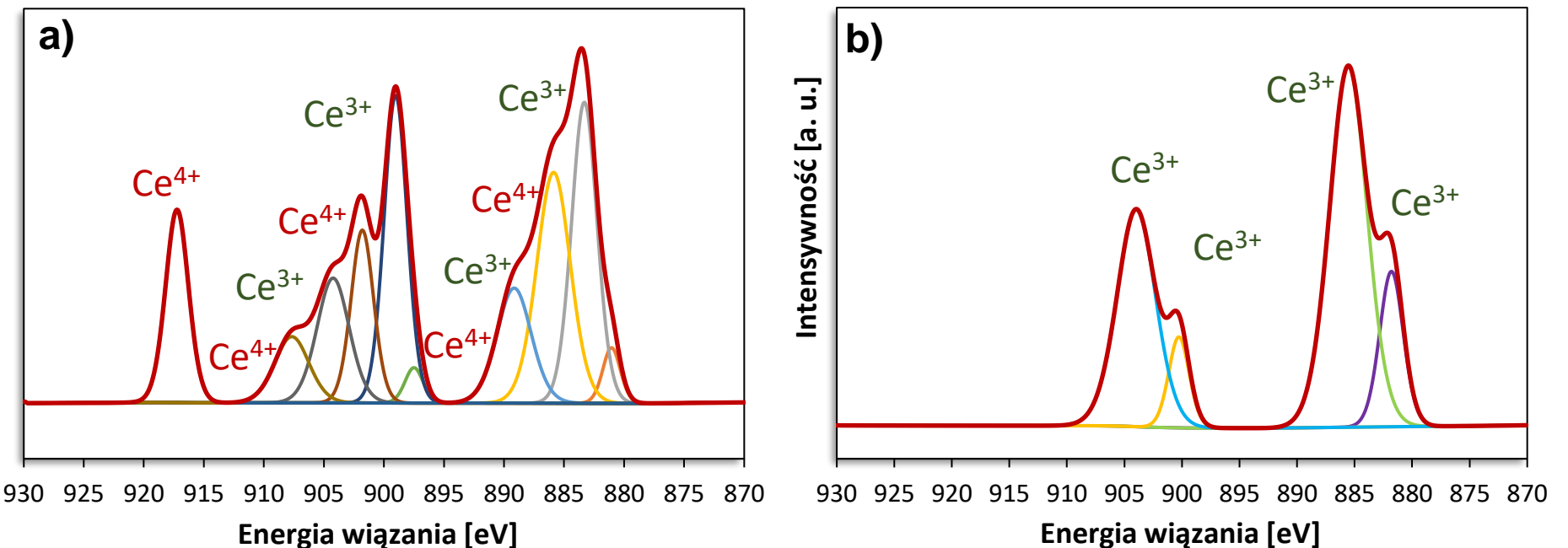
TGA i DTA w atmosferze powietrza:

- ❖ Niskotemperaturowe ubytki masy próbek odpowiadają usunięciu rozpuszczalnika ($CHCl_3$ i DMF/DEF) z porów UiO-66 (próbki MOF-1 i MOF-2).
- ❖ Ubytek masy od 300°C jest wynikiem degradacji termicznej linkera H_2BDC .
- ❖ UiO-66(Ce) (próbki MOF-1 i MOF-2) są stabilne termicznie do ok. 300°C.



Wnioski:

- Badania wykazały, że uzyskanie homogenicznego materiału UiO-66(Ce) o dobrych właściwościach teksturalnych jest możliwe na drodze syntezy solwotermalnej w DMF prowadzonej w warunkach ciągłego mieszania.
- Ze względu na tworzenie się niepożądanego mrowczanu ceru, wymagane jest aby synteza UiO-66(Ce) była krótka (ok. 0.5h).
- Najlepszym prekursorem ceru jest $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Zastosowanie azotanu ceru skutkuje krystalizacją mrowczanu ceru.
- Wyniki adsorpcji CO_2 są porównywalne z wartościami literaturowymi dla podobnych materiałów, co zachęca do kontynuacji badań w kierunku adsorpcji i konwersji CO_2 .



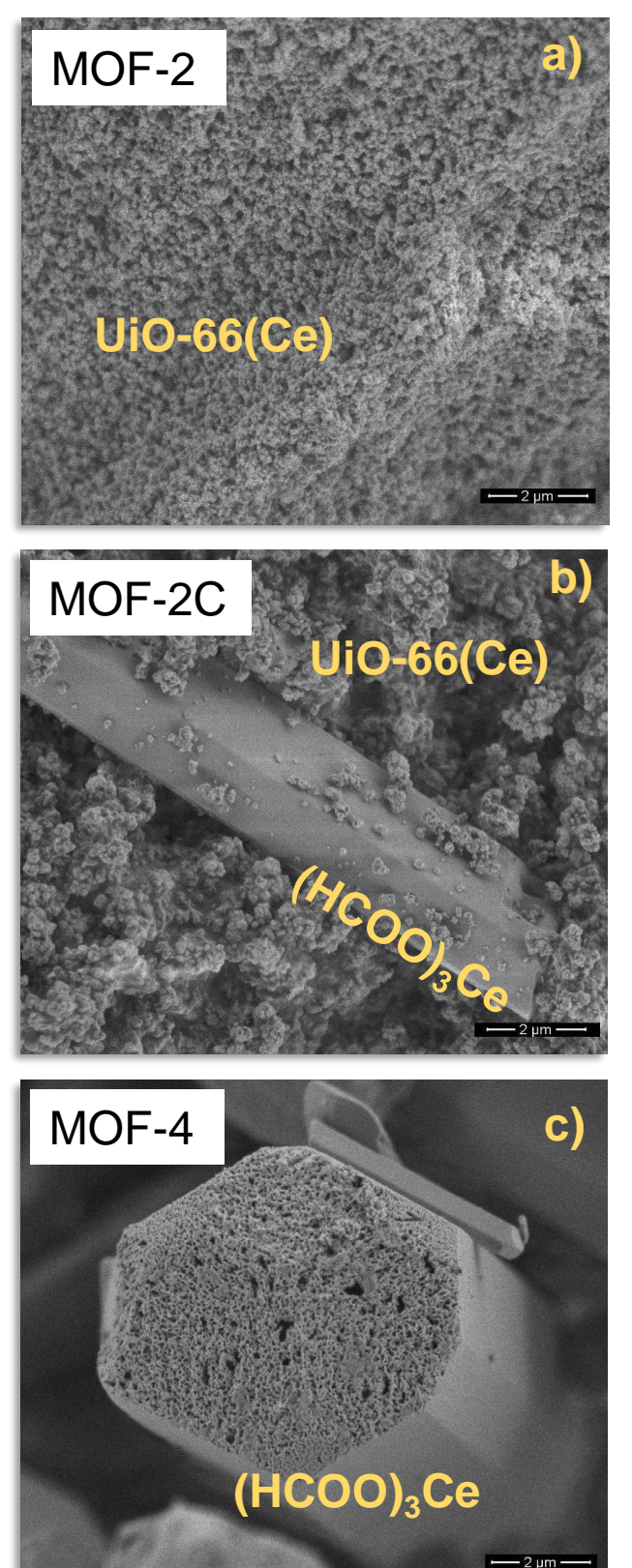
Rys.3. XPS dla próbek otrzymanych z $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (a) i $Ce(NO_3)_3$ (b).

XPS:

- ❖ W próbkach zawierających UiO-66(Ce) (Rys. 3a) – tj. otrzymanych z $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ – wykryto cer na obu stopniach utlenienia. Kationy Ce^{4+} występują w nasyconych klastrach metalicznych, natomiast obecność Ce^{3+} jest wynikiem (i) tworzenia się defektów strukturalnych w UiO-66 (pożądane ze względu na właściwości katalityczne i adsorpcyjne tego materiału) oraz (ii) tworzenia się mrowczanu ceru (III) (niepożądane).
- ❖ W próbkach MOF-3 i 4 – otrzymanych z azotanu ceru - (Rys.3b) cer występuje jedynie w formie Ce^{3+} ponieważ zamiast MOF otrzymano głównie kryształy mrowczanu ceru.

Tab.1. Wyniki badań sorpcyjnych otrzymanych MOF.

Próbka	S_{BET} [m ² /g]	Średnica porów [nm]	Adsorpcja CO_2 [mmol/g]
MOF-1	354	6,1	0,97
MOF-2	606	4,8	1,68
MOF-3	0	-	-
MOF-4	2	-	-
MOF-2A	17	b. d.	b. d.
MOF-2B	98	b. d.	b. d.
MOF-2C	284	b. d.	b. d.



Rys.4. SEM próbek otrzymanych w syntezie z $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$: MOF-2 (a), MOF-2C (b) oraz z $Ce(NO_3)_3$: MOF4 (c).