



Politechnika  
Wroclawska

# Zdefektowane, funkcjonalne MOF - nowa strategia syntezy katalizatorów konwersji CO<sub>2</sub>

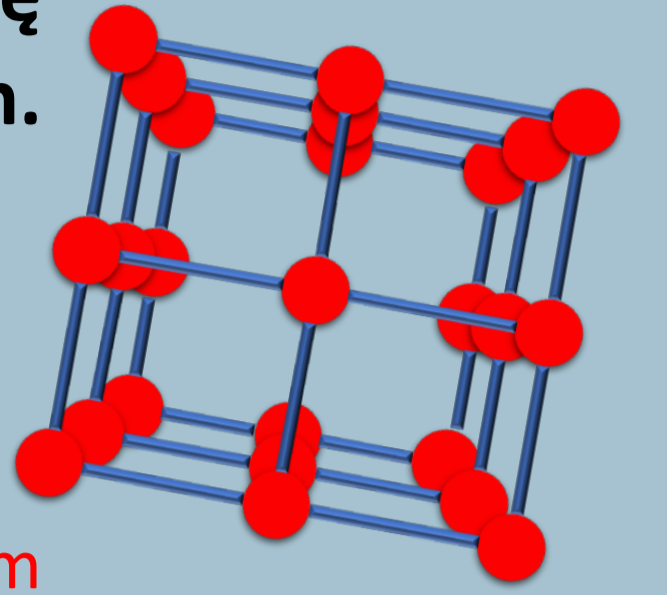
Paulina Jagódka, Ewelina Ksepko, Agata Łamacz

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

Szkielety metalo-organiczne składają się z węzłów metalicznych i linkerów organicznych.

Wśród ich najważniejszych cech można wyróżnić:

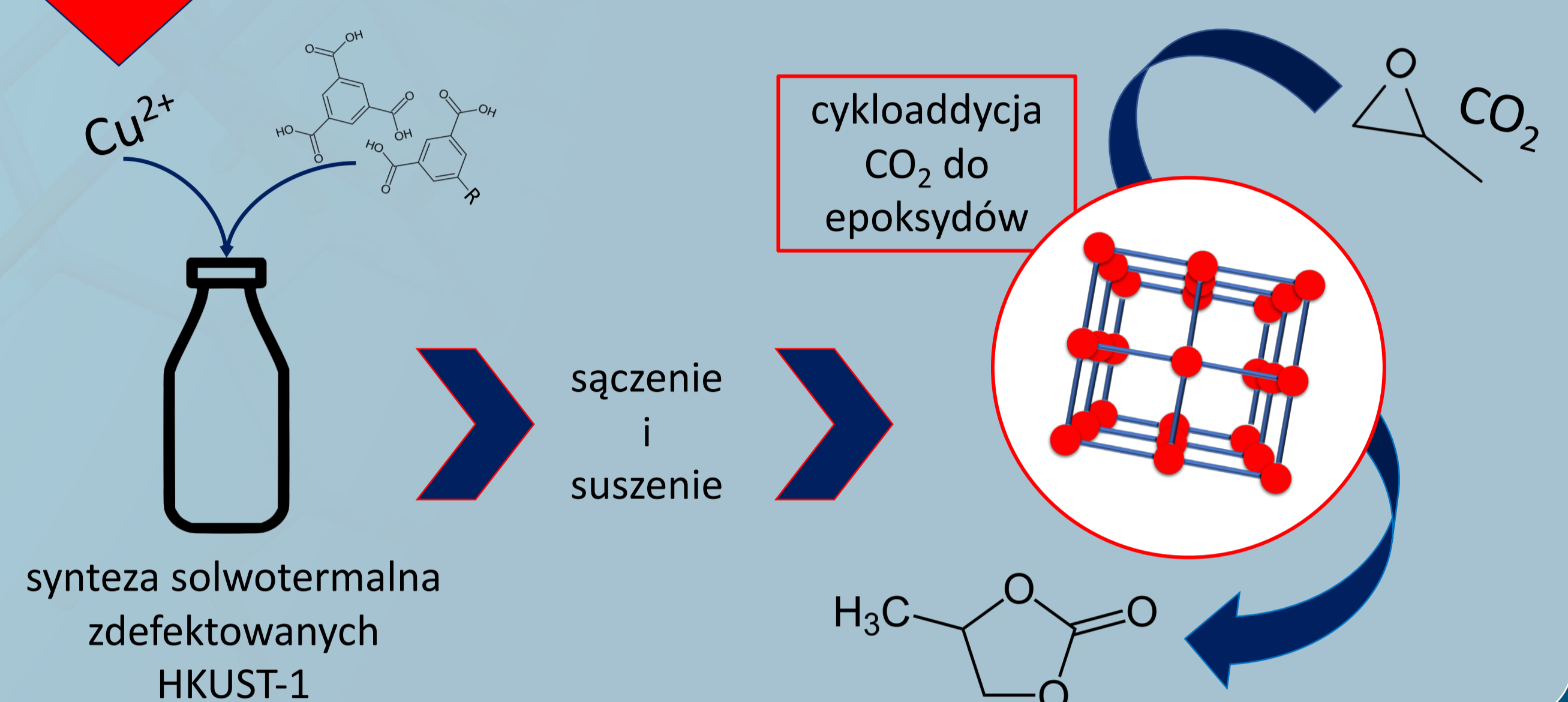
- ✓ Krystaliczną strukturę
- ✓ Rozwiniętą powierzchnię właściwą
- ✓ Trwałą porowatość
- ✓ **Możliwość wszechstronnej modyfikacji, w tym wprowadzania defektów strukturalnych [1, 2].**



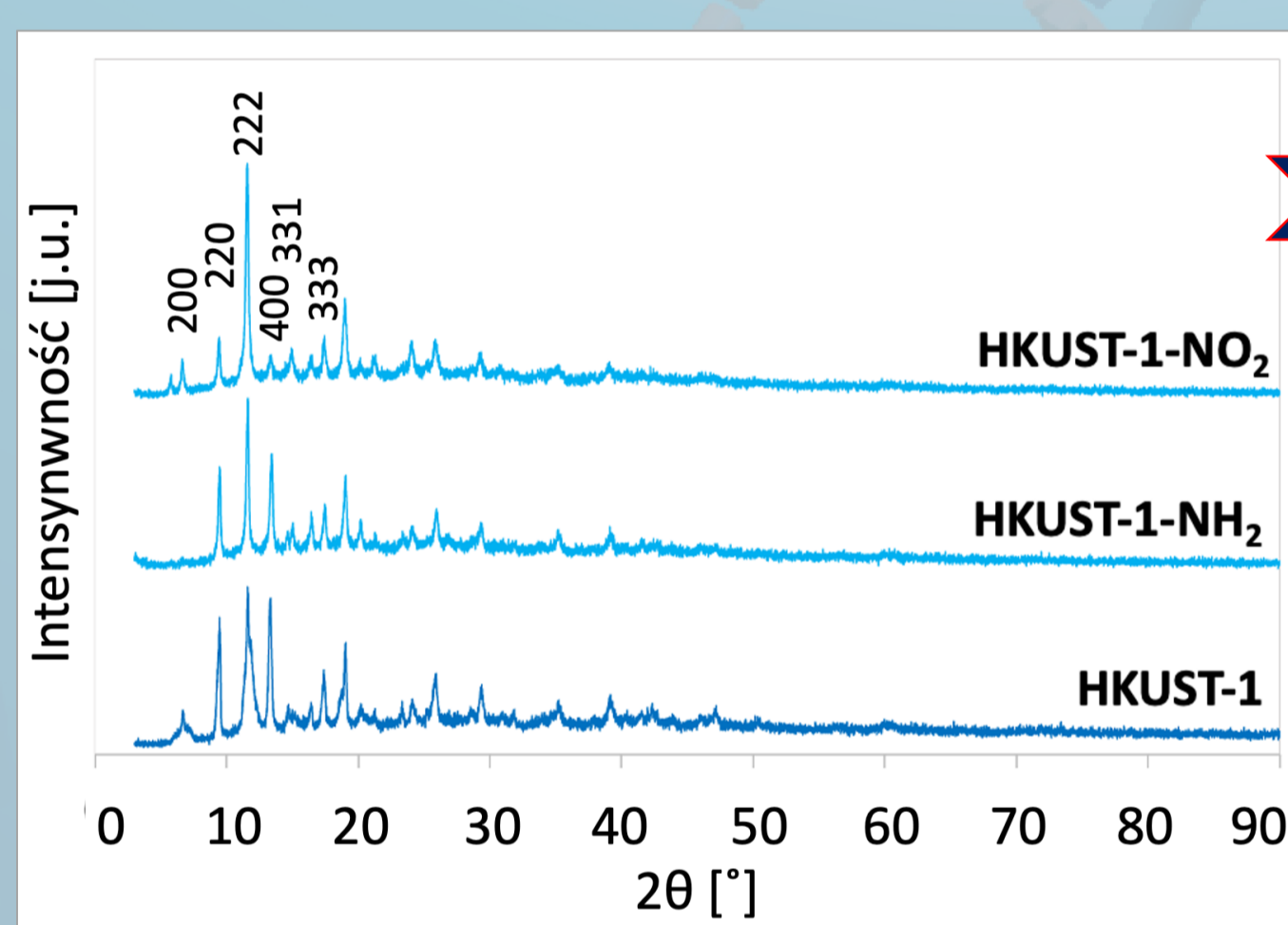
## CEL BADAŃ

Zbadanie wpływu wprowadzonych zdefektowanych linkerów na aktywność katalityczną modyfikowanych MOF o topologii HKUST-1.

## PLAN BADAŃ

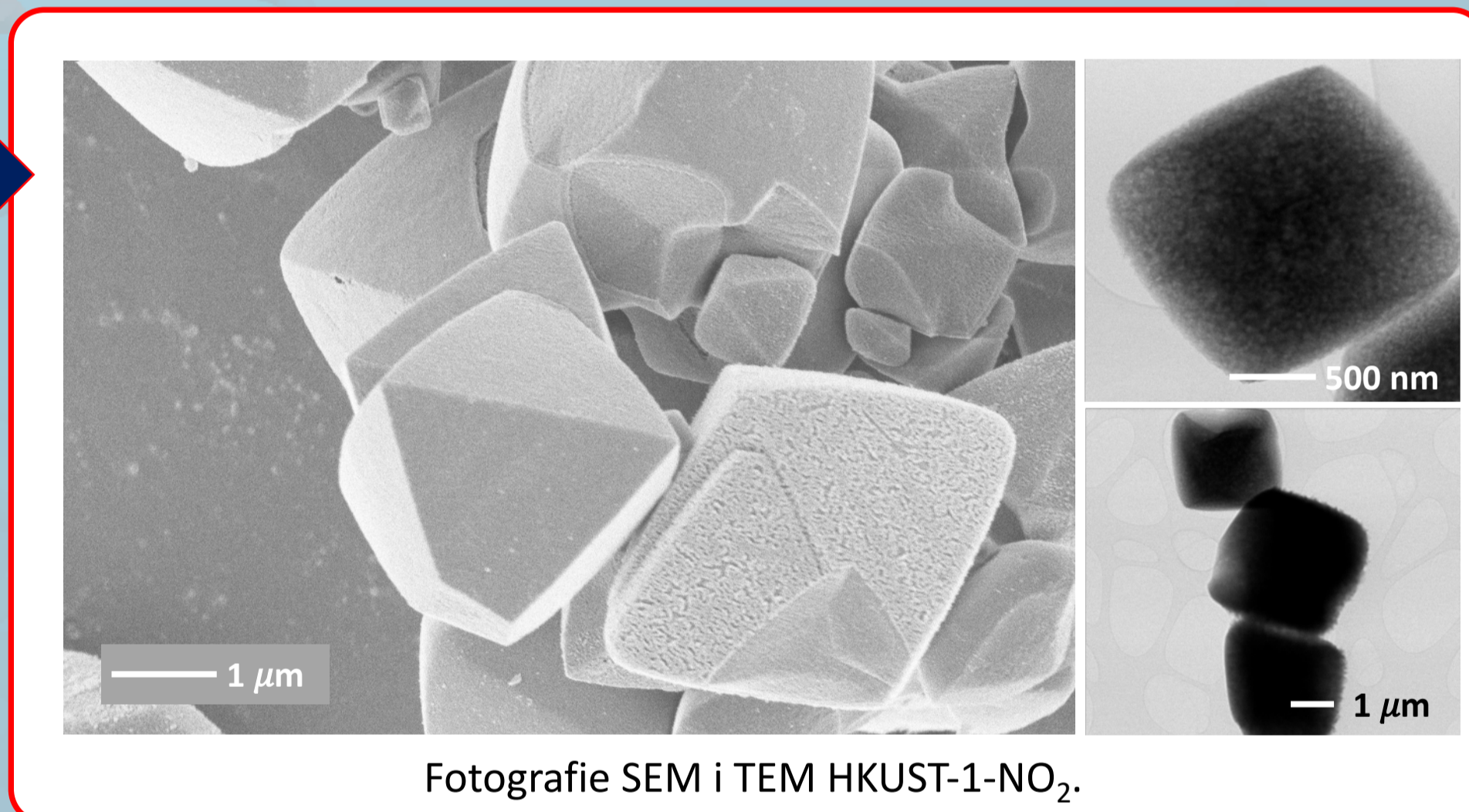


## STRUKTURA KRystaliczna I MORFOLOGIA

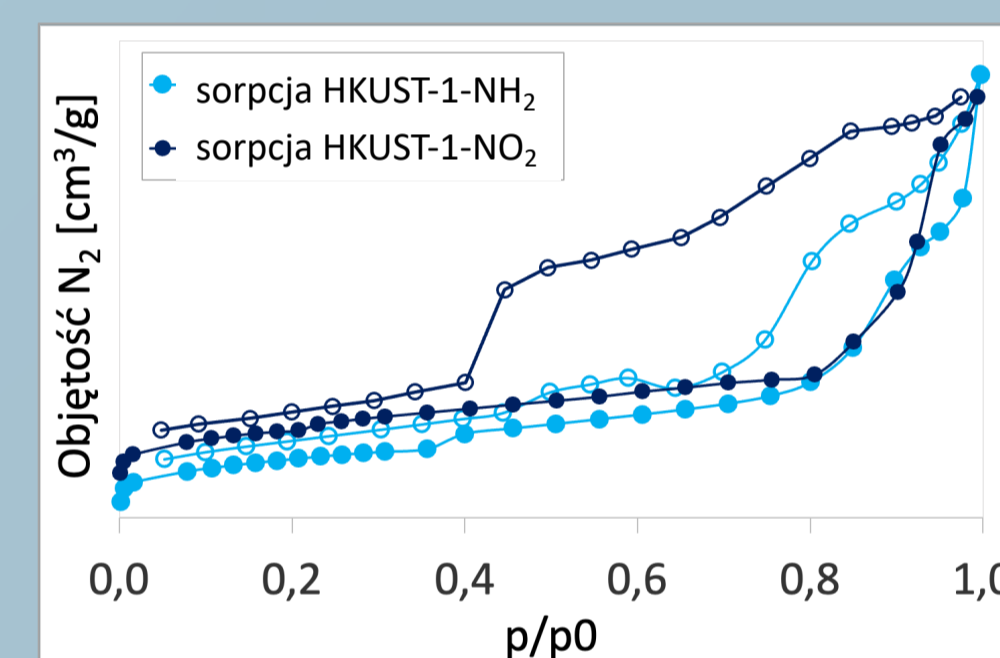


Dyfraktogramy zdefektowanych HKUST-1.

- ✓ Otrzymane materiały mają strukturę krystaliczną i morfologię typową dla HKUST-1.



## WŁAŚCIWOŚCI TEKSTURALNE



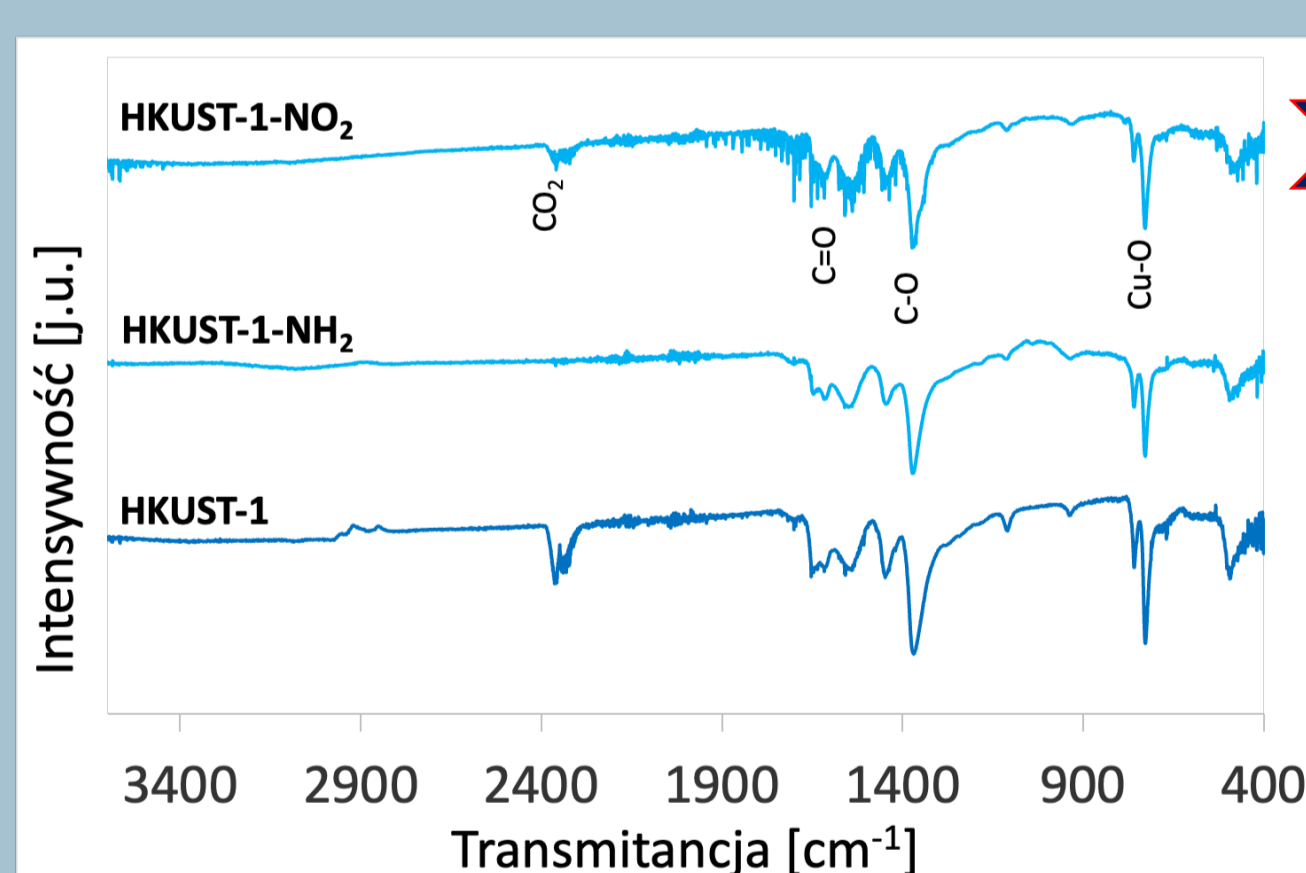
Izotermy adsorpcji-desorpcji N<sub>2</sub> dla zdefektowanych HKUST-1.

- ✓ Obecność zdefektowanych linkerów powoduje duży spadek wielkości powierzchni właściwej.
- ✓ Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu dla zdefektowanych HKUST-1 są izotermami typu IV, charakterystycznymi dla materiałów mezoporowatych.
- ✓ Dla obu zdefektowanych próbek obserwuje się obecność pętli histerezy, świadczącej o utrudnionej desorpcji azotu. Może być to spowodowane występowaniem w materiałach porów o butelkowatym kształcie, a także obecnością grup funkcyjnych -NH<sub>2</sub> i -NO<sub>2</sub>.

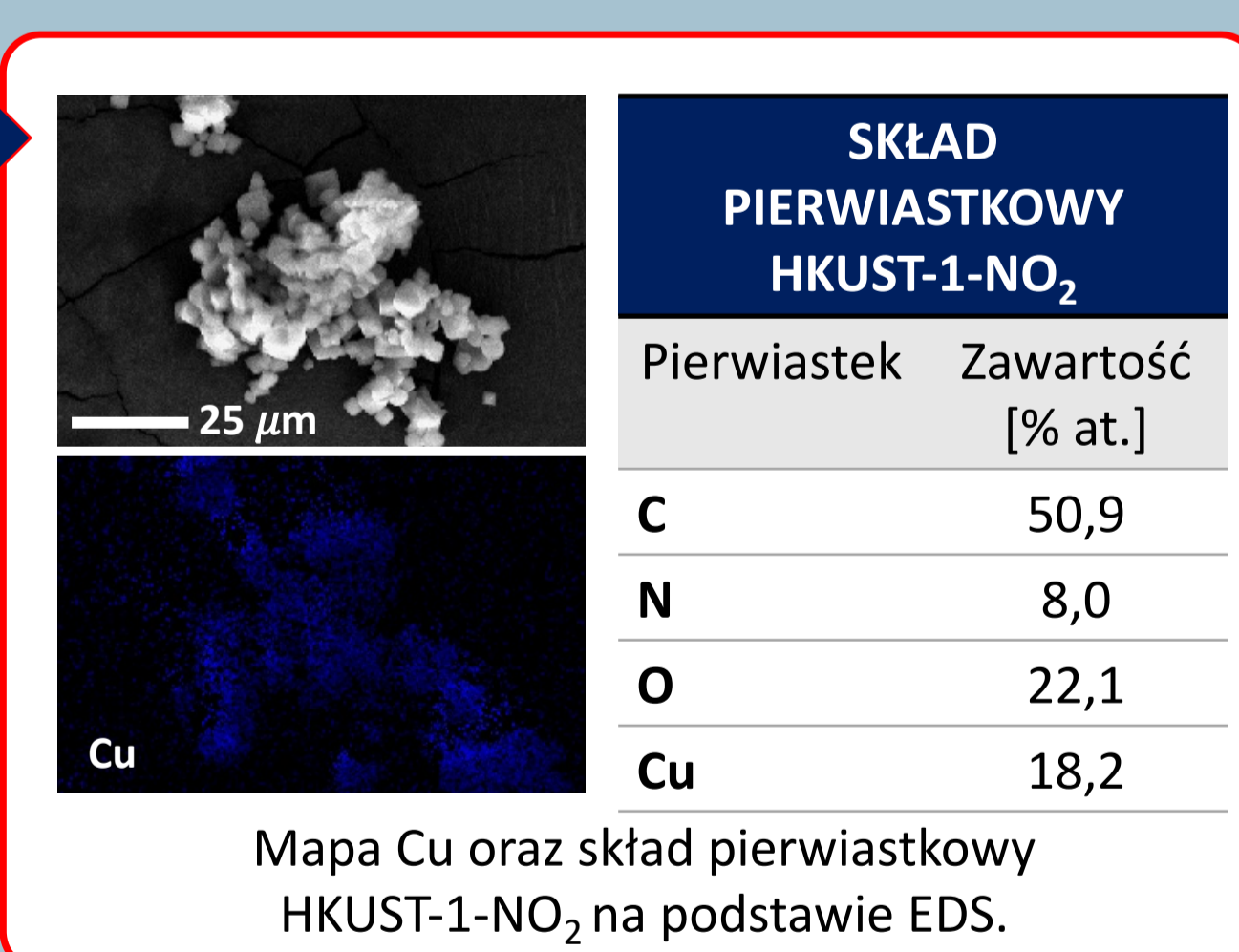
## POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA BET

Nazwa próbki	Powierzchnia [m <sup>2</sup> /g]
HKUST-1	1003
HKUST-1-NH <sub>2</sub>	243
HKUST-1-NO <sub>2</sub>	288

## SKŁAD CHEMICZNY



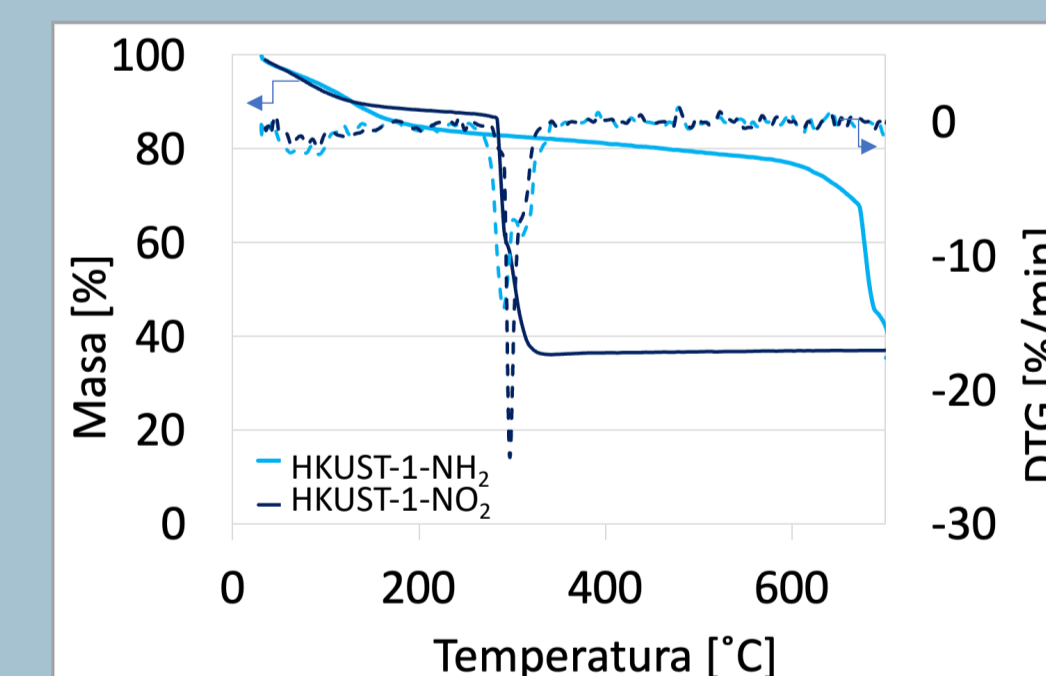
Widma IR dla HKUST-1 zdefektowanych HKUST-1.



Mapa Cu oraz skład pierwiastkowy HKUST-1-NO<sub>2</sub> na podstawie EDS.

- ✓ IR przedstawia pasma charakterystyczne dla wiązań obecnych w cząsteczkach linkera i węzłach metalicznych.
- ✓ Obecność pasma od wiązania C=O potwierdza obecność nieskoordynowanych cząsteczek linkerów.
- ✓ Na podstawie EDS potwierdzono obecność cząsteczek linkerów z grupami -NO<sub>2</sub>.

## STABILNOŚĆ TERMICZNA



Krzywe TG i DTG dla zdefektowanych HKUST-1.

## STABILNOŚĆ TERMICZNA W POWIETRZU

Nazwa próbki	T rozkładu [°C]
HKUST-1	300
HKUST-1-NH <sub>2</sub>	273
HKUST-1-NO <sub>2</sub>	278

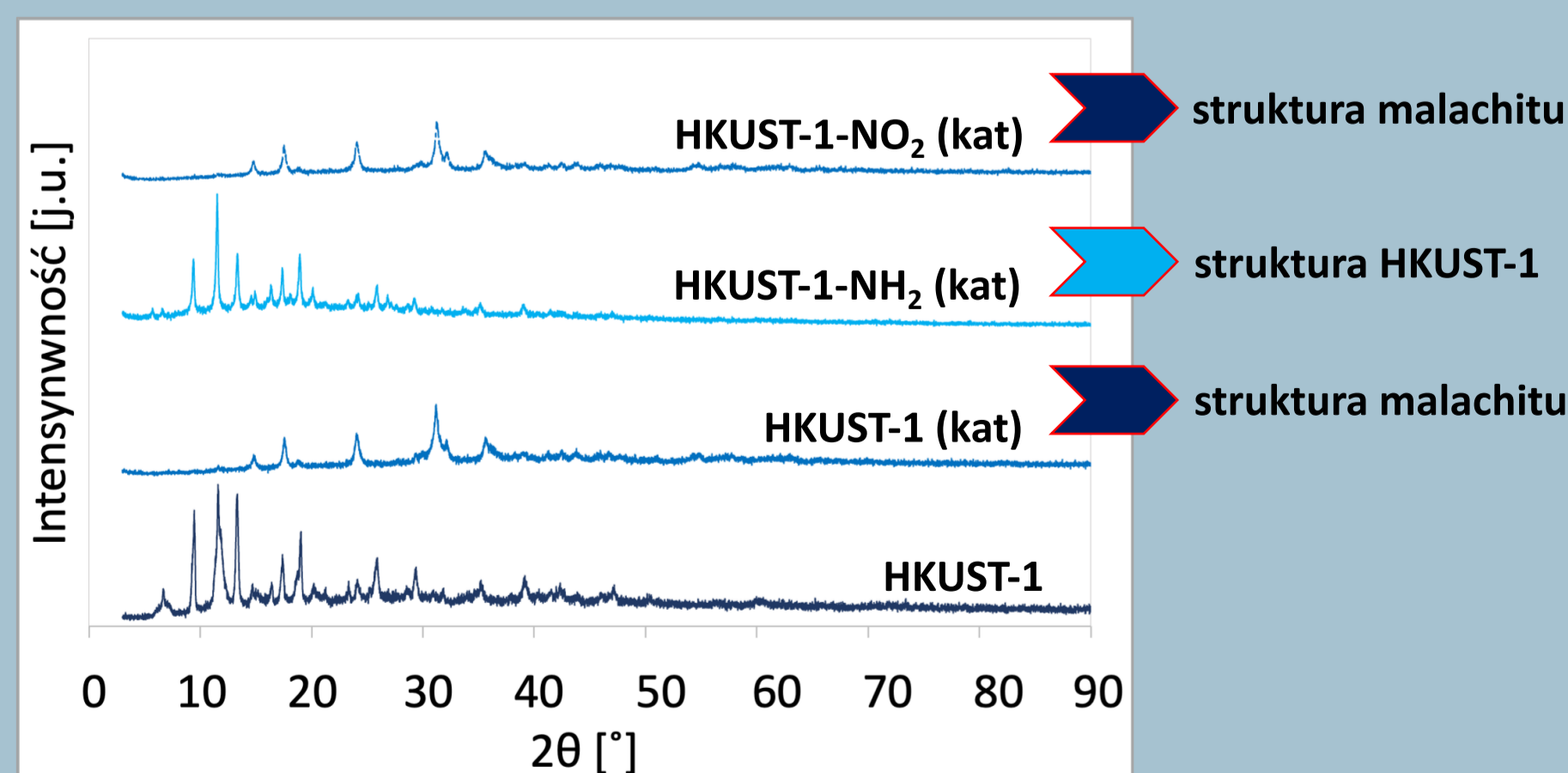
- ✓ Obecność zdefektowanych cząsteczek linkerów w HKUST-1 nieznacznie zmniejsza odporność termiczną materiału.

## BADANIE AKTYWNOŚCI KATALITYCZNEJ

### REAKCJA CYKLOADDYCJI CO<sub>2</sub> DO TLENKU PROPYLENU

Nazwa próbki	Wydajność do węgla propylenu [%]	Zachowanie struktury MOF
HKUST-1	-	NIE
HKUST-1-NH <sub>2</sub>	76,8	TAK
HKUST-1-NO <sub>2</sub>	-	NIE

Tlenek propylenu: 18 mmol, TBABr: 0,9 mmol, katalizator: 50 mg; T = 70 °C, p = 5 bar, t = 7 h



Dyfraktogramy katalizatorów po reakcji katalitycznej.

- ✓ Po testach katalitycznych tylko HKUST-1-NH<sub>2</sub> zachował strukturę krystaliczną odpowiadającą HKUST-1.

## WNIOSKI I PERSPEKTYWY

- ✓ Wszystkie otrzymane materiały mają strukturę krystaliczną i morfologię typową dla HKUST-1.
- ✓ W materiałach obecne są cząsteczki linkerów z grupami funkcyjnymi.
- ✓ MOF zawierające cząsteczki linkerów z grupami funkcyjnymi -NO<sub>2</sub> i -NH<sub>2</sub> charakteryzują się znacznie mniejszymi powierzchniami właściwymi niż HKUST-1, co jest spowodowane obecnością defektów w sieci krystalicznej.
- ✓ Zarówno HKUST-1-NH<sub>2</sub> jak i HKUST-1-NO<sub>2</sub> są materiałami mezoporowatymi. Ponadto zaobserwowano utrudnioną desorpcję N<sub>2</sub>, co może wynikać z obecności porów o butelkowatym kształcie, a także grup funkcyjnych -NH<sub>2</sub> i -NO<sub>2</sub>.
- ✓ HKUST-1-NH<sub>2</sub> zachował stabilność struktury po testach katalitycznych cykloaddycji CO<sub>2</sub> do tlenku propylenu prowadzonych w T = 70 °C, p = 5 bar, t = 7 h.
- ✓ Po dopasowaniu warunków reakcji cykloaddycji CO<sub>2</sub> do epoksydów możliwe będzie zbadanie wpływu obecności grup funkcyjnych na aktywność HKUST-1.