

# Synteza, charakterystyka oraz właściwości katalityczne szkieletów metaloorganicznych zawierających kationy ceru

## STRESZCZENIE

Motywację do podjęcia badań, których rezultaty opisano w niniejszej rozprawie, stanowiła potrzeba opracowania nowych materiałów, które umożliwiłyby zmniejszenie zagrożeń związanych z rosnącą emisją CO<sub>2</sub> do atmosfery. Do tego celu niezbędne są materiały, które pozwoliłyby na wychwyt tego gazu ze strumienia spalin (adsorbenty) a następnie jego utylizację (katalizatory) do masowych chemikaliów. Moje zainteresowanie wzbudziły materiały należące do grupy szkieletów metaloorganicznych (MOF).

Materiały te stanowią interesującą grupę materiałów krystalicznych, charakteryzującą się wyjątkowymi właściwościami teksturalnymi oraz niemal nieograniczoną możliwością wprowadzania różnego rodzaju modyfikacji prowadzących m.in. do polepszenia ich właściwości sorpcyjnych i katalitycznych. Obecność bardzo dobrze zdyspergowanych i wyeksponowanych centrów metalicznych w MOF oraz wysoka porowatość powodują, że materiały te są obiecującymi adsorbentami, sensorami i katalizatorami heterogenicznymi.

Celem pracy było zbadanie w jaki sposób modyfikacja (substytucja kationów Zr w strukturze kationami ceru; osadzanie ceru/miedzi na MOF) wybranych MOF o topologii UiO-66, MOF-808 oraz HKUST-1 wpływa na ich właściwości krystaliczne i teksturalne, morfologię, stabilność termiczną, zdolności sorpcyjne względem CO<sub>2</sub> oraz aktywność katalityczną w reakcjach uwodornienia CO<sub>2</sub> do metanolu. Dodatkowo określono również ich aktywność katalityczną w reakcji utleniania CO.

Dla osiągnięcia założonego celu, otrzymano serie materiałów o topologii UiO-66, MOF-808 i HKUST-1, które następnie poddano modyfikacjom składu chemicznego na drodze (i) częściowej lub całkowitej wymiany kationów cyrkonowych na cerowe w strukturach UiO-66 i MOF-808, oraz (ii) impregnacji solami miedzi oraz ceru odpowiednio struktur UiO-66/MOF-808 i HKUST-1. Właściwości fizykochemiczne zmodyfikowanych MOF scharakteryzowano metodami dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), niskotemperaturowej sorpcji N<sub>2</sub>, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej i termogravimetrii.

Stwierdzono m. in., że parametry syntezy modyfikowanych struktur UiO-66 i MOF-808 zawierających w klastrach zarówno cyrkon jak i cer w znacznym stopniu determinują właściwości krystaliczne, teksturalne i stabilność termiczną tych materiałów. Zaobserwowano również, że substytucja kationów cyrkonowych kationami cerowymi skutkuje wzrostem wydajności metanolu w reakcji uwodornienia CO<sub>2</sub> katalizowanej przez te materiały. Przeprowadzone przeze mnie badania struktur HKUST-1 i ich kompozytów z tlenkiem ceru wykazały też istotny wpływ metody syntezy na morfologię tych materiałów, ich skład chemiczny, stabilność termiczną oraz aktywność katalityczną w reakcji utleniania CO.

Wyniki przeprowadzonych badań pracy doktorskiej pogłębiają wiedzę dotyczącą syntezy oraz adsorpcyjnych i katalitycznych właściwości bimetalicznych i monometalicznych struktur o topologii UiO-66, MOF-808 i HKUST-1.