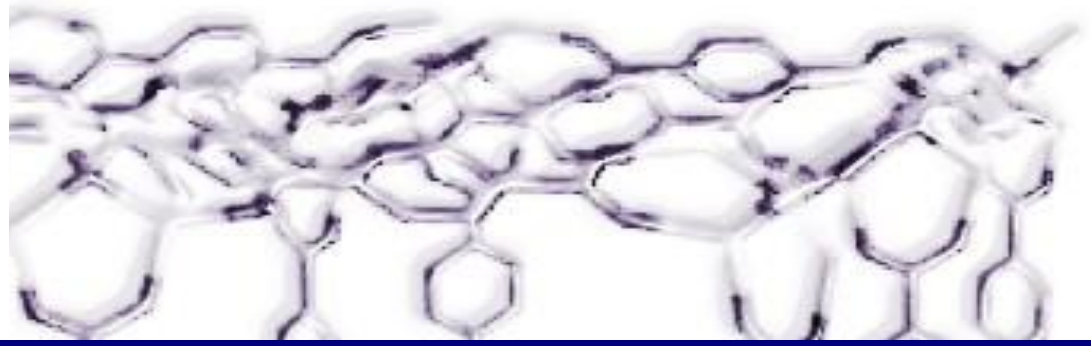
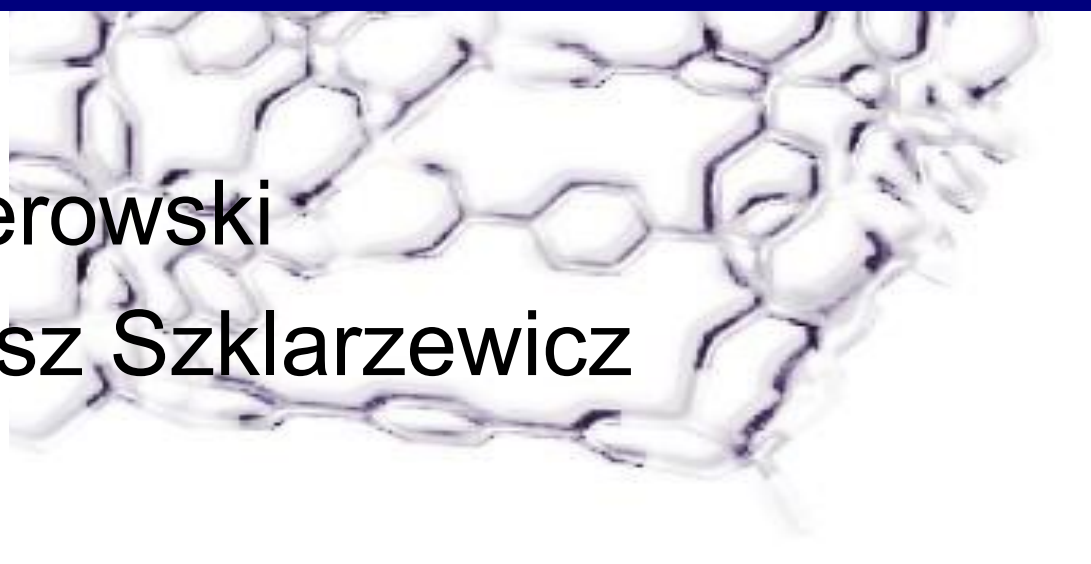


Zastosowanie związków kompleksowych metali bloku *d* w magazynowaniu paliw gazowych. Układy porowate

Piotr Zabierowski

Prof. Janusz Szklarzewicz



Plan prezentacji

- Krótki wstęp literaturowy
- Część eksperymentalna
  - Schemat działań
  - Wyniki przeprowadzonych analiz

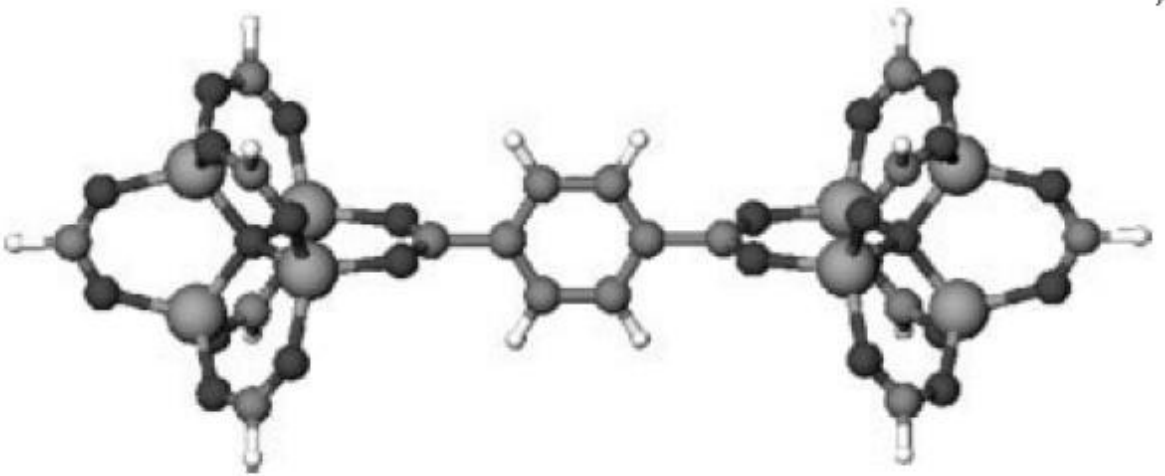
Porowate polimery koordynacyjne
(PCP – Porous Coordination Polymer)

- Inne nazwy:
  - MOF – sieć metaliczno-organiczna (Metal-Organic Framework)
  - MMOF – mikroporowata sieć metaliczno-organiczna (Microporous Metal-Organic Framework)
  - IRMOF – seria PCP w której analogi różnią ligandami (IsoReticular MOF)

Porowate polimery koordynacyjne

- Złożone z monomerów: nieorganiczno-organicznych
- W obrębie monomerów wyróżnić można
  - nieorganiczne jednostki budulcowe SBU
  - organiczne jednostki budulcowe w postaci mostkujących ligandów najczęściej O- i N-donorowych

Tafipolsky, Amirjalayer, and Schmid • Vol. 28, No. 7 • Journal of Computational Chemistry



Porowate polimery koordynacyjne

- W zależności od monomerów sieci metaliczno-organiczne przyjmują różne topologie
- W zależności od warunków syntezy wychodząc z tych samych substratów otrzymuje się różne produkty

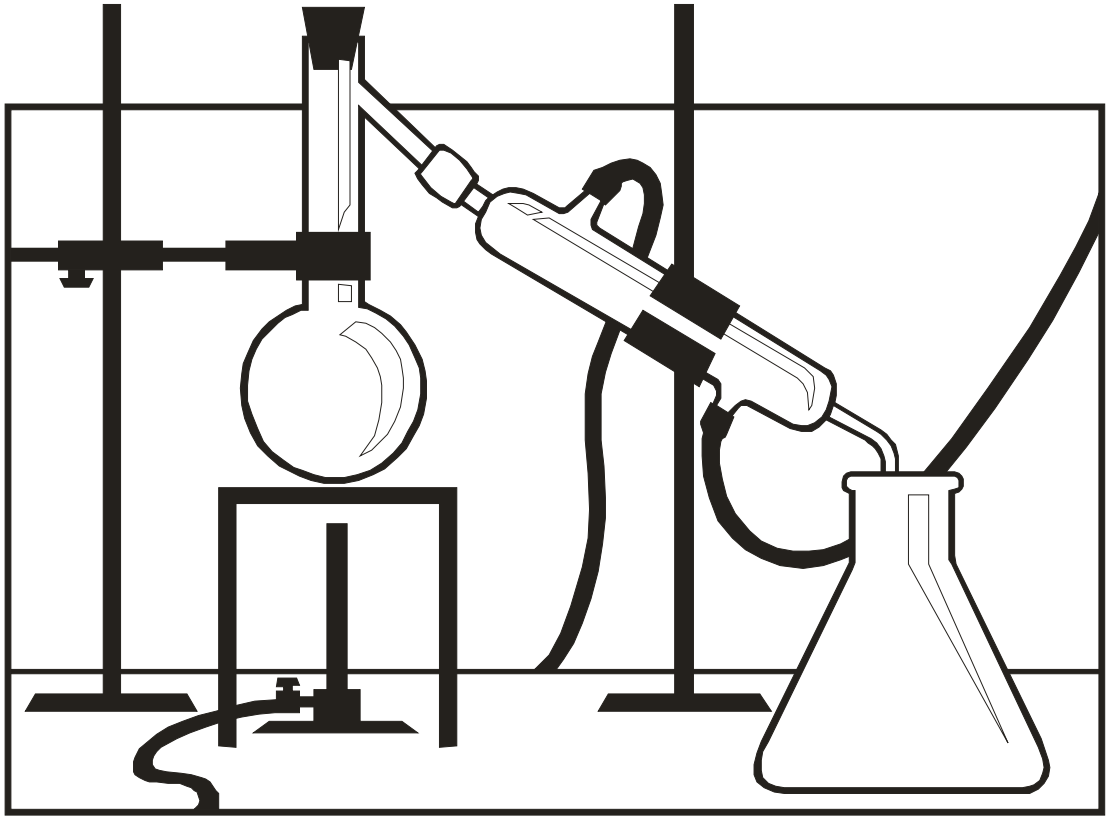
Porowate polimery koordynacyjne

- Bogactwo struktur
- Ciekawe właściwości
- Możliwość interkalacji porów

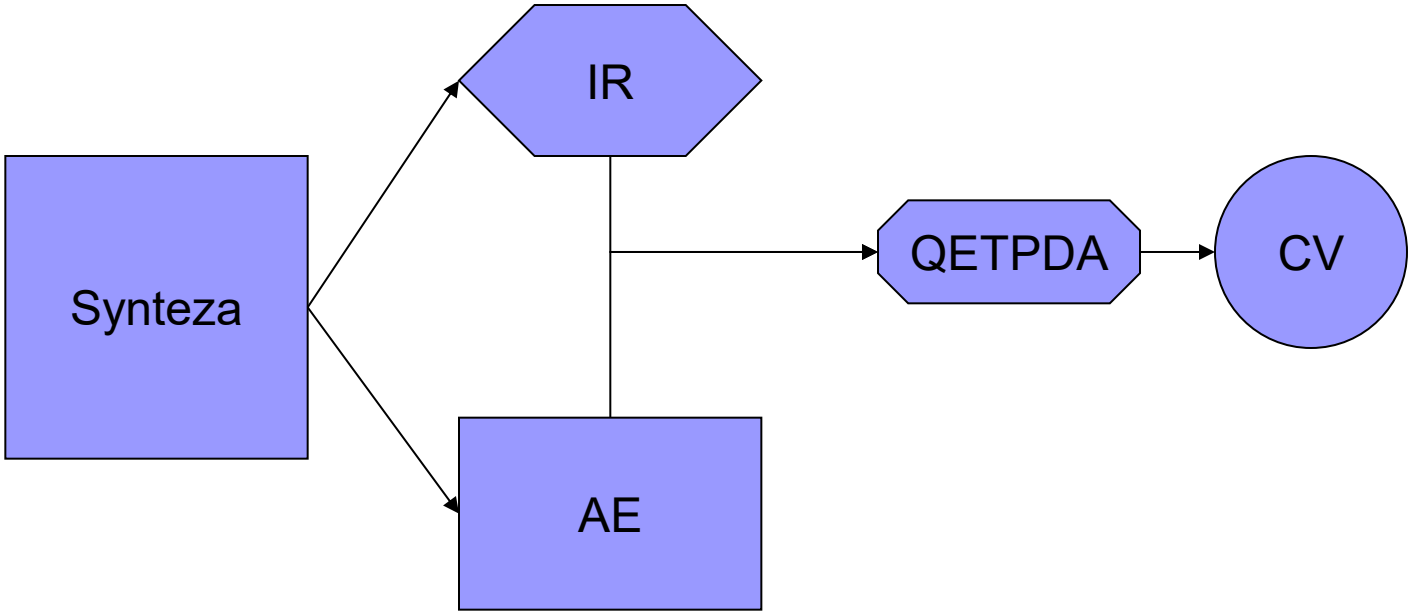
Cel pracy magisterskiej

Otrzymanie porowatych heterometalicznych polimerów koordynacyjnych i zbadanie ich właściwości sorpcyjnych

Część eksperymentalna



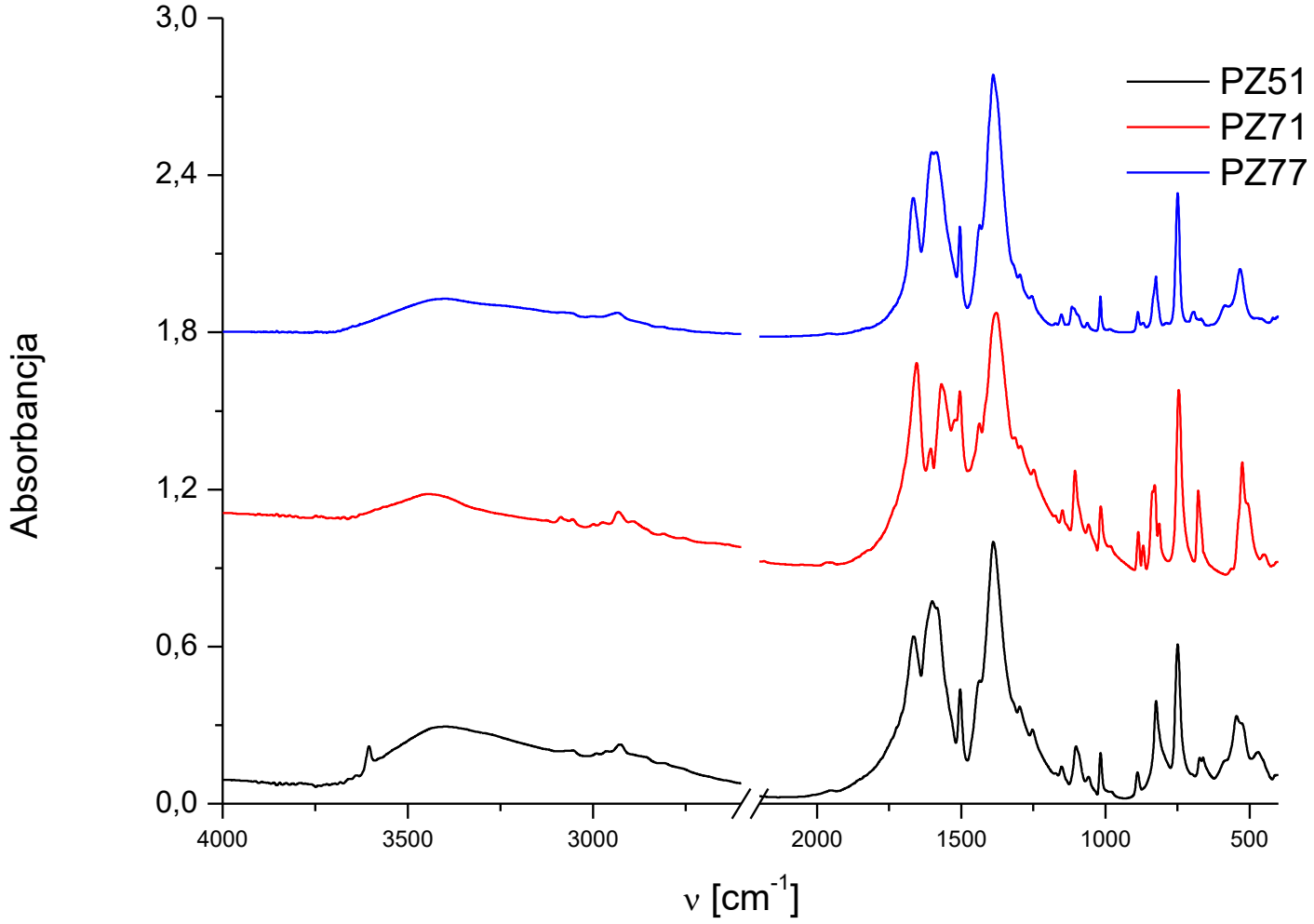
Schemat pracy badawczej



Rezultaty syntez

- Otrzymano w wyniku syntez solwotermalnych między innymi
  - Porowaty tereftalan cynku(II) (SSA=693 m^2/g, V_p=0,32 cm^3/g – adsorpcja N_2)
  - Tereftalan kadmu(II)
  - Porowaty tereftalan kadmowo-cynkowy

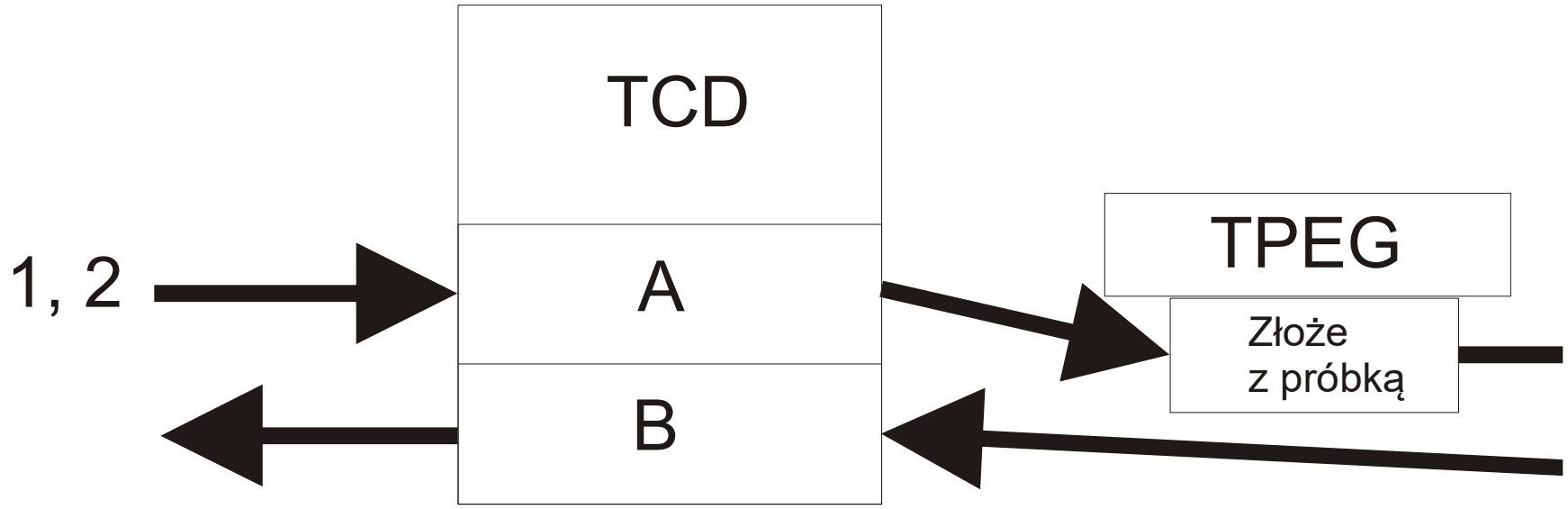
Widma w podczerwieni



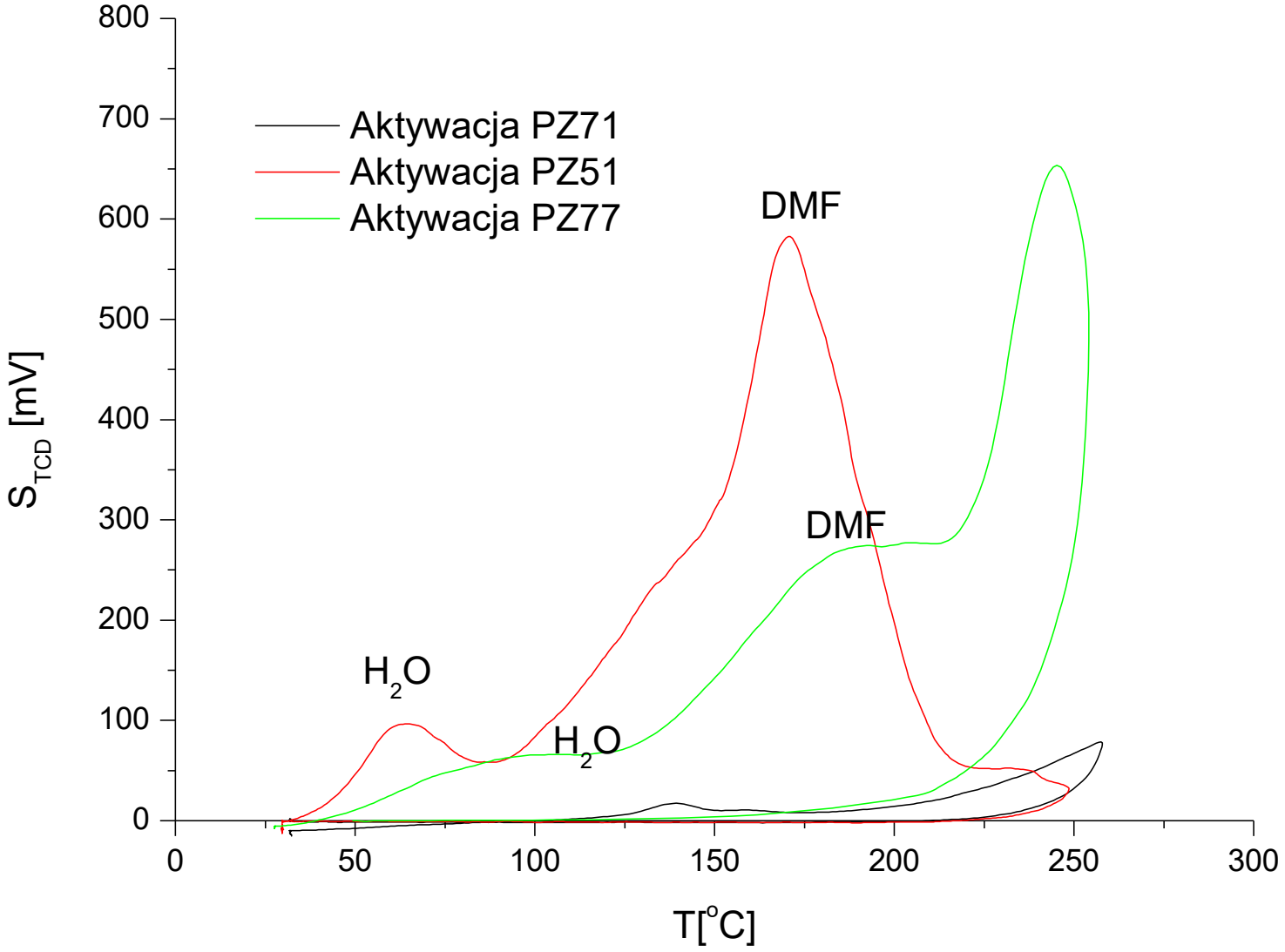
Metoda temperaturowo-programowanej quasi równowagowej termodesorpcji QETPD (opracowana przez doc. Wacława Makowskiego)

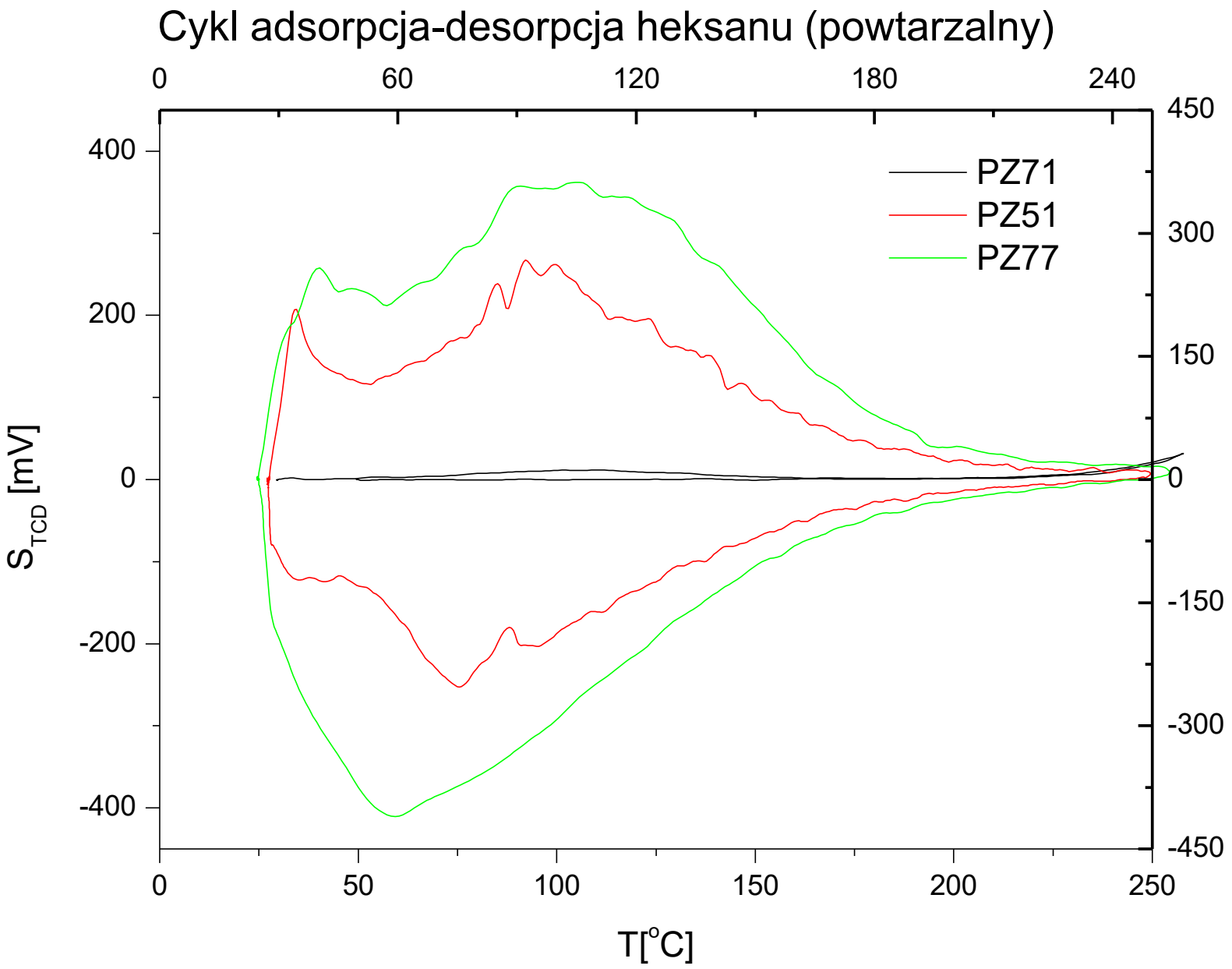
- Zalety:
  - Niski koszt aparatury
  - Stosunkowo krótki czas pomiaru w porównaniu do adsorpcji N_2
  - Do pomiarów potrzebna jest niewielka ilość próbki – 5-10 mg
  - Można wyznaczyć objętości mikro- i mezoporów

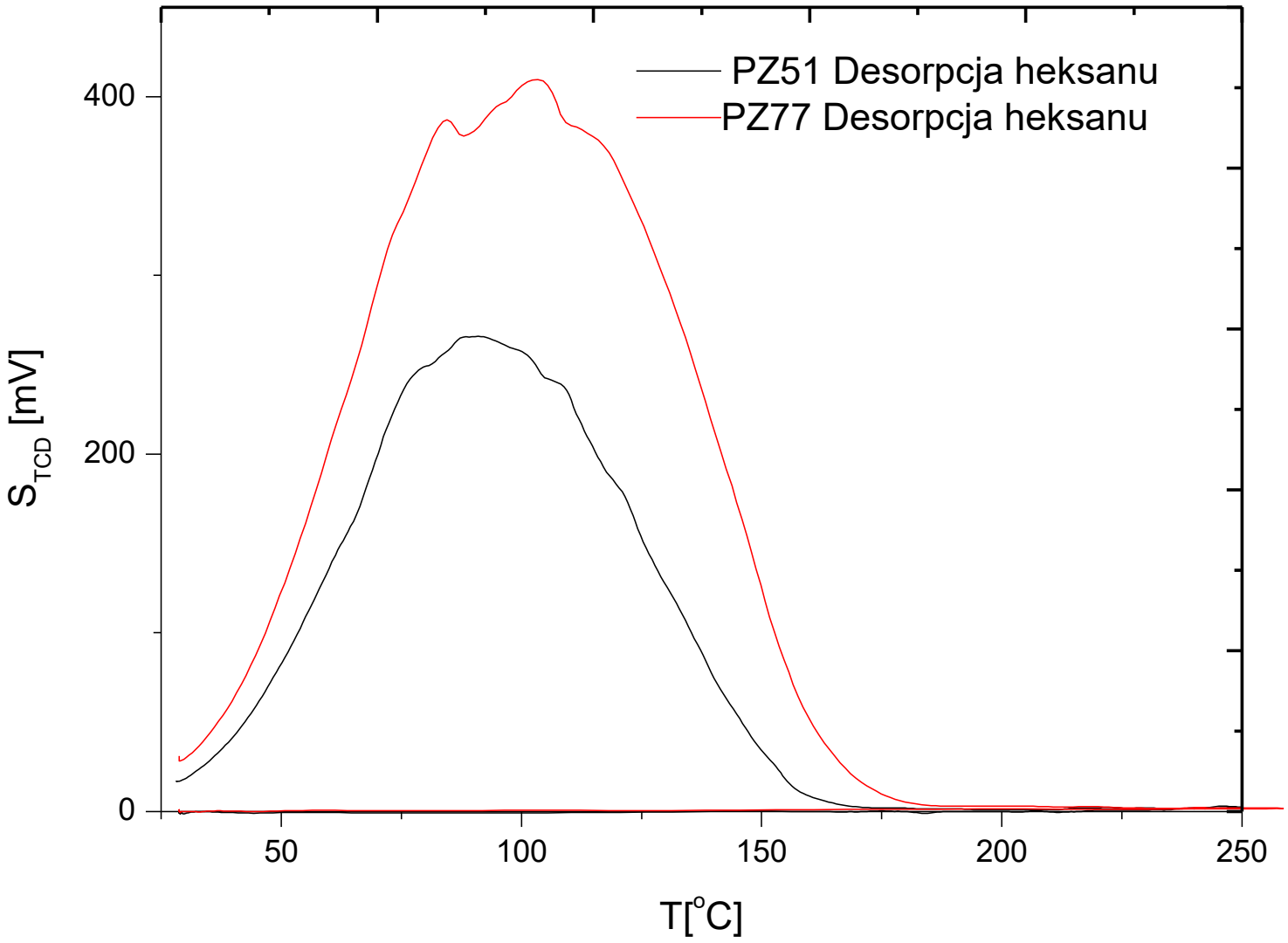
Schemat działania aparatury QE-TPDA



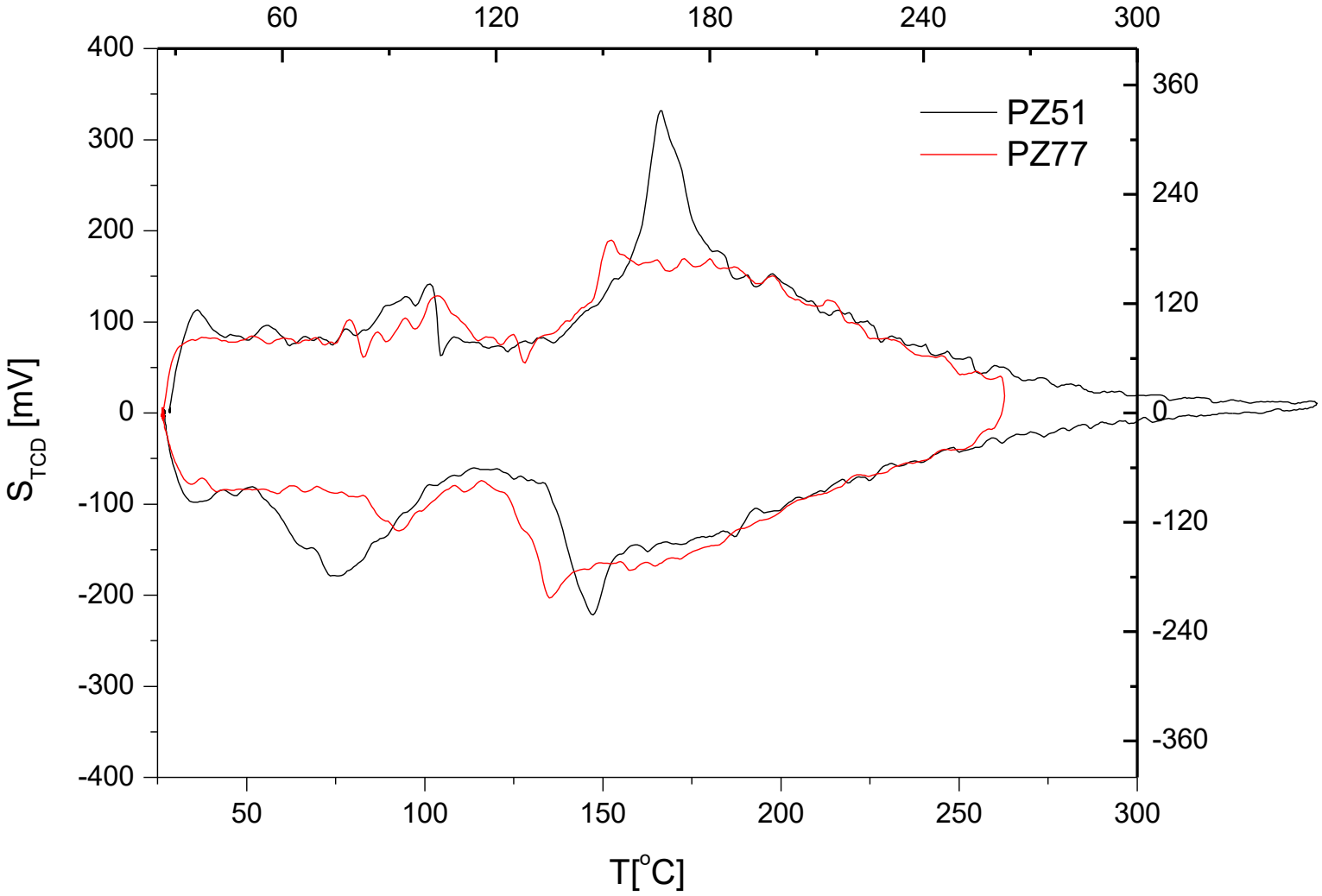
1 – wariant aktywacyjno-desorpcyjny w czystym helu
2 – wariant adsorpcyjny w strumieniu helu z parami węglowodoru

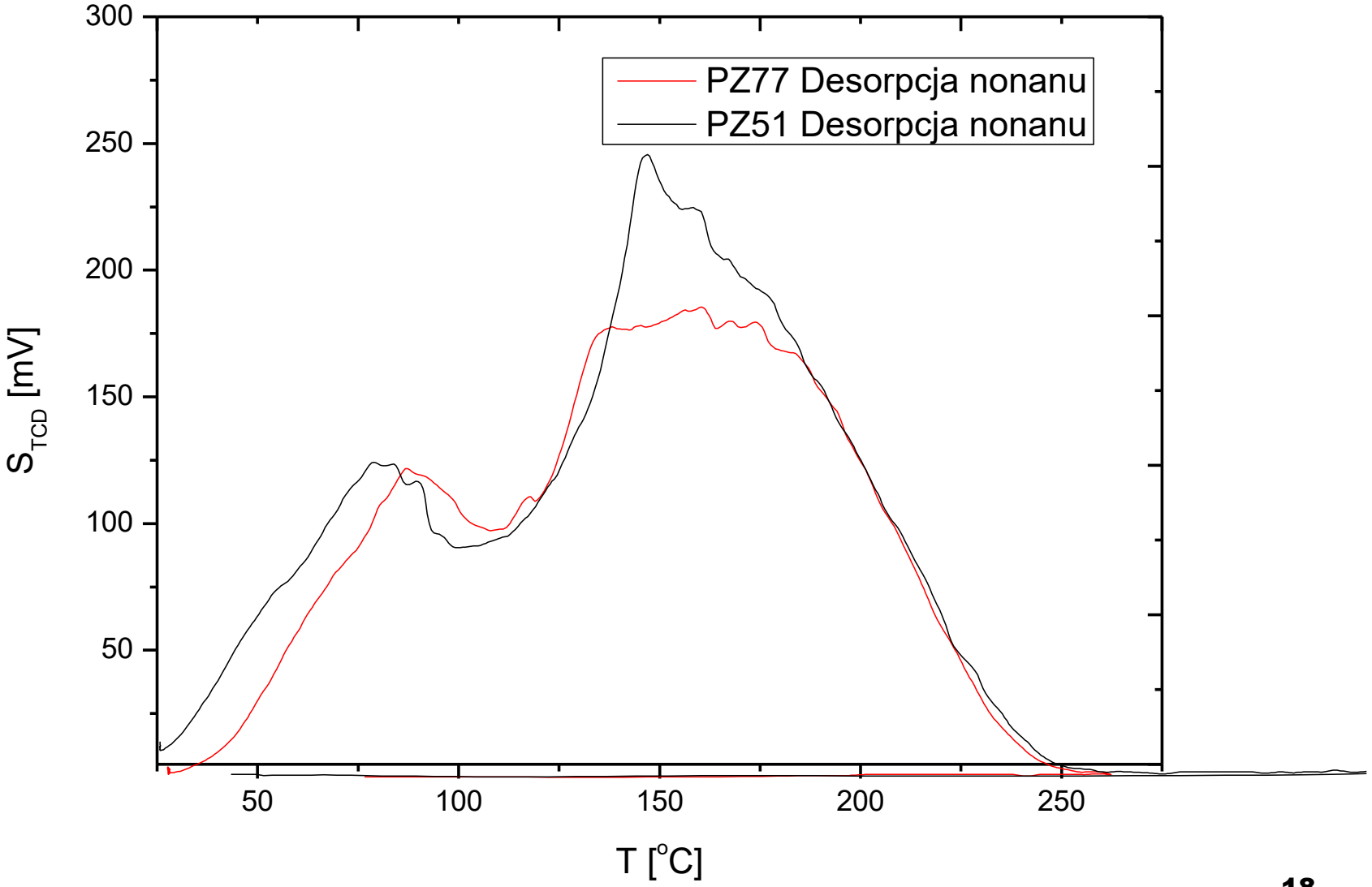

Aktywacja PZ71
Aktywacja PZ51
Aktywacja PZ77
DMF
DMF
H2O
H2O
S TCD [mV]
T[°C]
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
50
100
150
200
250
300


Cykl adsorpcja-desorpcja heksanu (powtarzalny)
PZ71
PZ51
PZ77
S_TCD [mV]
T[°C]
0
60
120
180
240
400
200
0
-200
-400
450
300
150
0
-150
-300
-450
0
50
100
150
200
250


PZ51 Desorpcja heksanu
PZ77 Desorpcja heksanu
400
200
0
S_{TCD} [mV]
50
100
150
200
250
T[°C]

Cykl adsorpcja-desorpcja nonanu (powtarzalny)




PZ77 Desorpcja nonanu
PZ51 Desorpcja nonanu
S_{TCD} [mV]
T [°C]
300
250
200
150
100
50
50
100
150
200
250

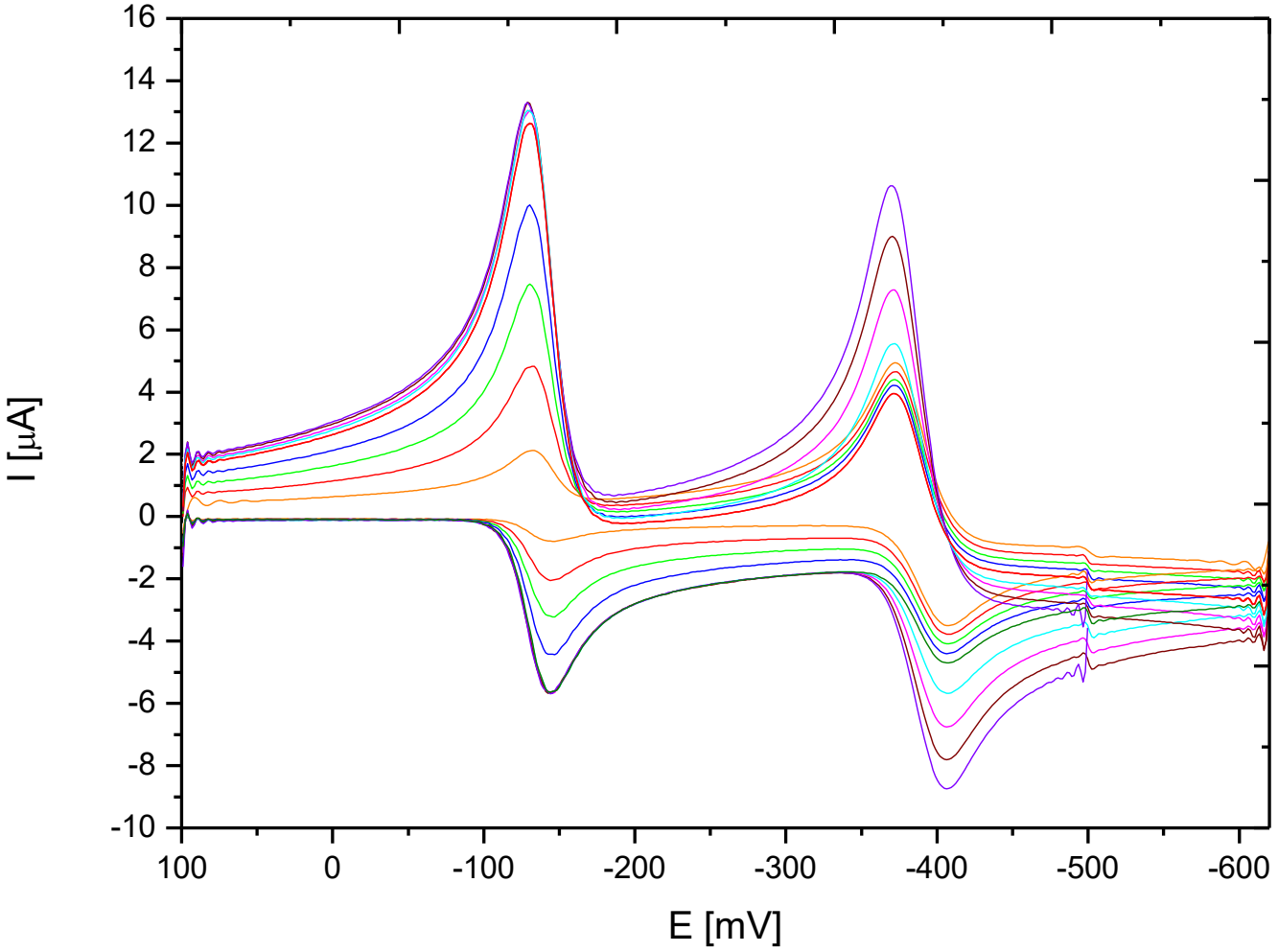
QE-TPD - wyniki

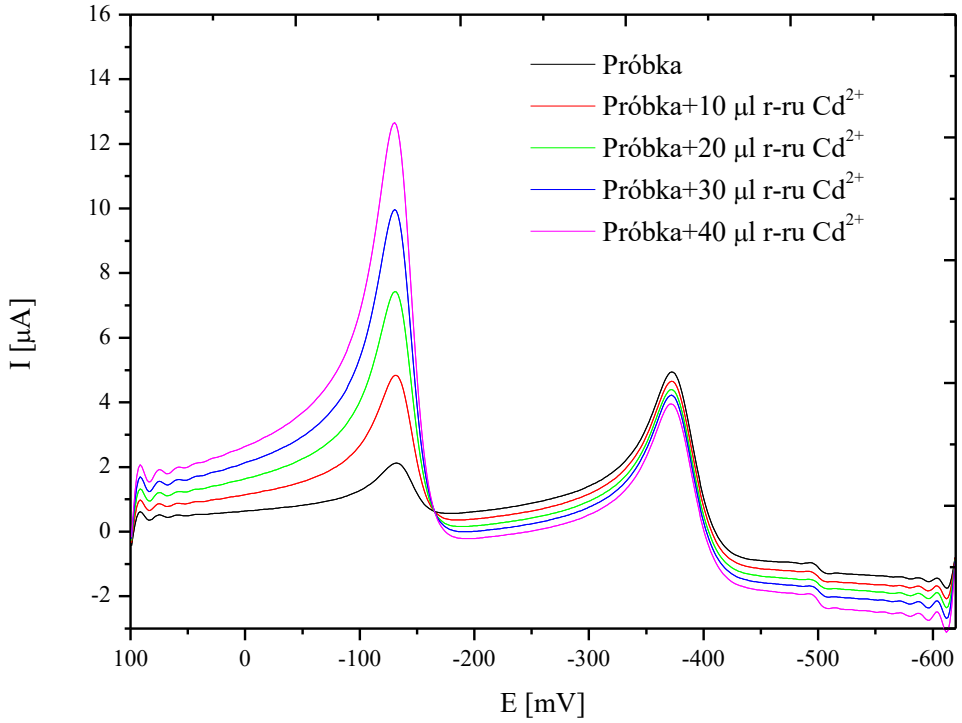
- Objętości porów [cm^3/g]:
  - Heksan
    - PZ51 – 0,136
    - PZ77 – 0,134
    - PZ88=PZ77 – 0,140
  - Nonan
    - PZ51 – 0,175
    - PZ77 – 0,140
    - PZ88=PZ77 – 0,174

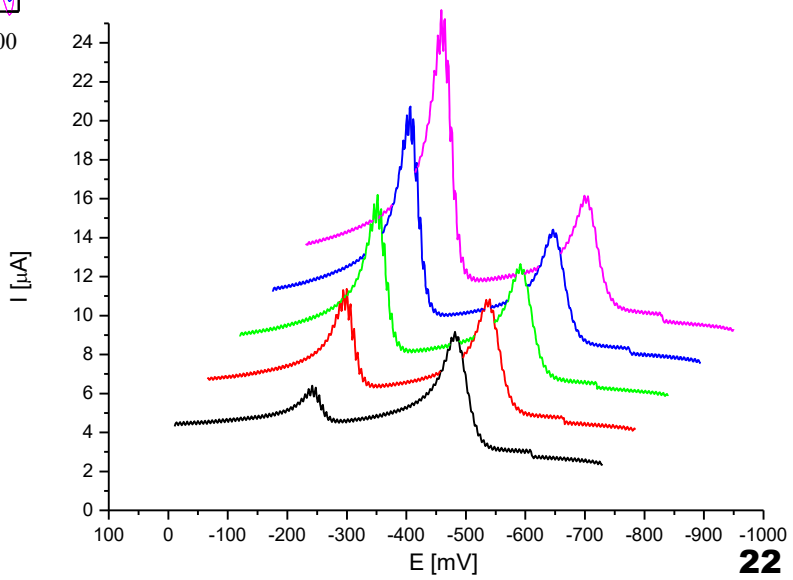
Wyznaczanie ilości Zn i Cd w tereftalanie cynkowo-kadmowym metodą wielokrotnego dodatku wzorca z woltamperometryczną detekcją sygnału

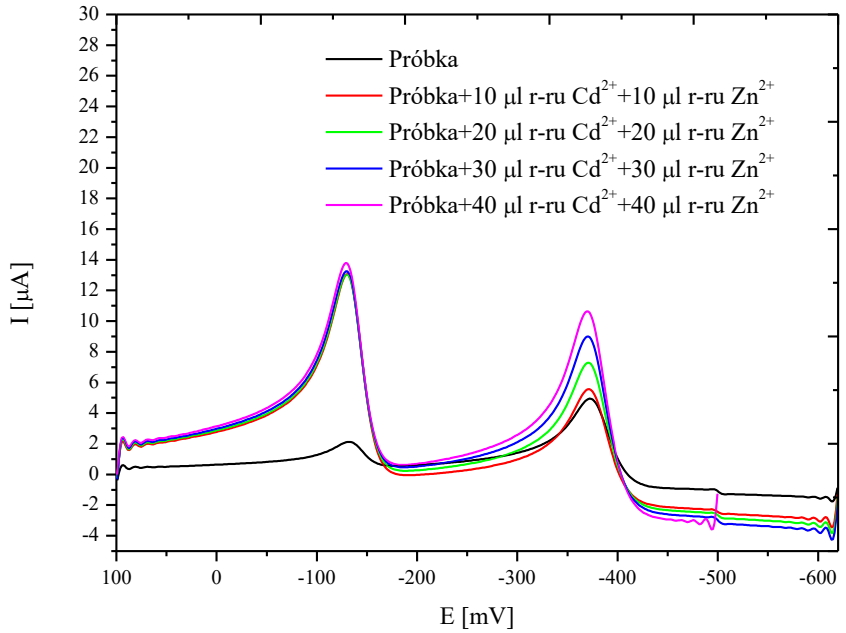
- Schemat postępowania
  - Mineralizacja:
    - stapianie z KNO_3
    - rozpuszczanie w stężonym HNO_3
    - rozcieńczanie i zobojętnianie roztworu próbki KOH do pH~4,5
  - Oznaczenie
    - pomiar sygnału dla znanej objętości roztworu próbki
    - wielokrotny dodatek wzorcowego roztworu metalu i pomiar sygnału
    - sporządzenie prostej kalibracyjnej i wyznaczenie stężenia początkowego poprzez ekstrapolację

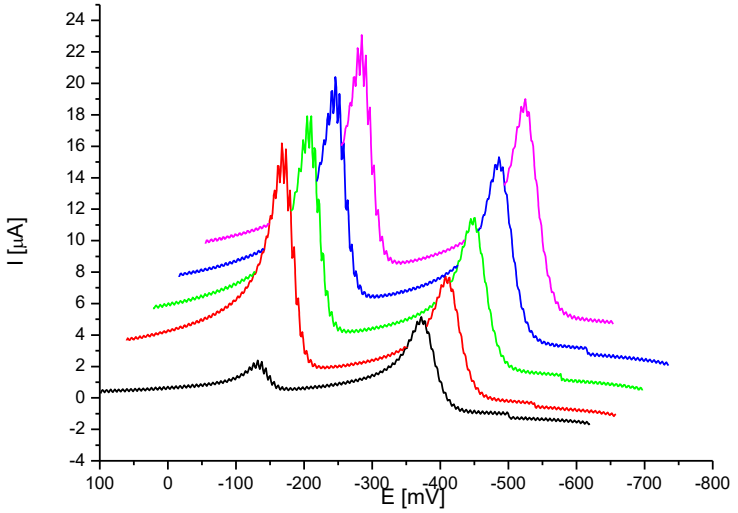
Oznaczanie cynku i kadmu metodą cyklicznej woltamperometrii z użyciem kapiącej elektrody rtęciowej




Próbka
Próbka+10 µl r-ru Cd2+
Próbka+20 µl r-ru Cd2+
Próbka+30 µl r-ru Cd2+
Próbka+40 µl r-ru Cd2+
I [µA]
E [mV]


I [µA]
E [mV]


Próbka
Próbka+10 µl r-ru Cd2+ +10 µl r-ru Zn2+
Próbka+20 µl r-ru Cd2+ +20 µl r-ru Zn2+
Próbka+30 µl r-ru Cd2+ +30 µl r-ru Zn2+
Próbka+40 µl r-ru Cd2+ +40 µl r-ru Zn2+
I [µA]
E [mV]


I [µA]
E [mV]

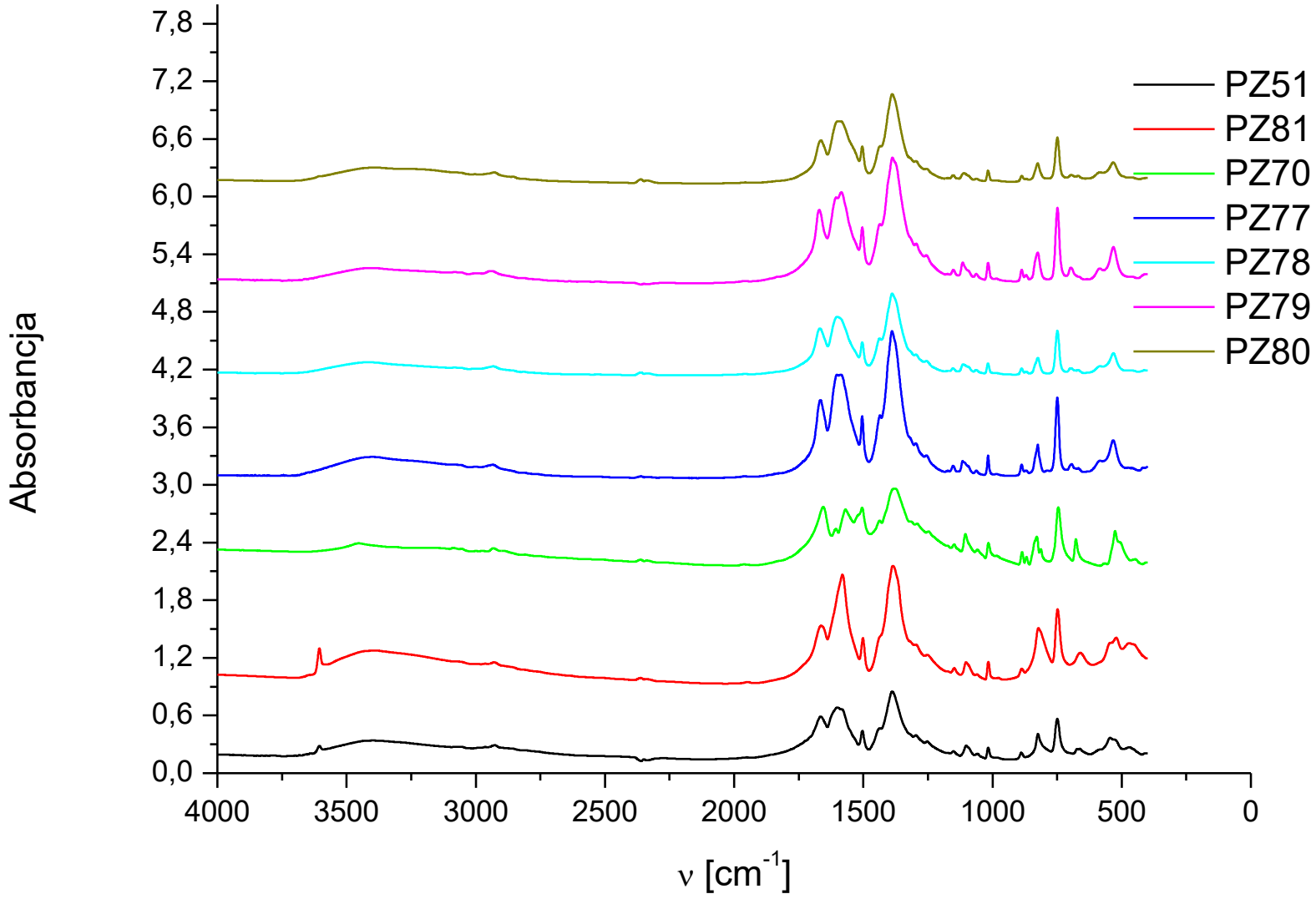
Cykliczna woltamperometria - wyniki

- Ilość Cd w próbce: 5,5 % masowych
- Ilość Zn w próbce: 16,9 % masowych
- Na 1 Cd przypada 5 Zn
- Analiza Elementarna (% C/H/N): 39,87/3,99/3,00
- Wyniki są komplementarne: $CdZn_5(BDC)_6$*4DMF

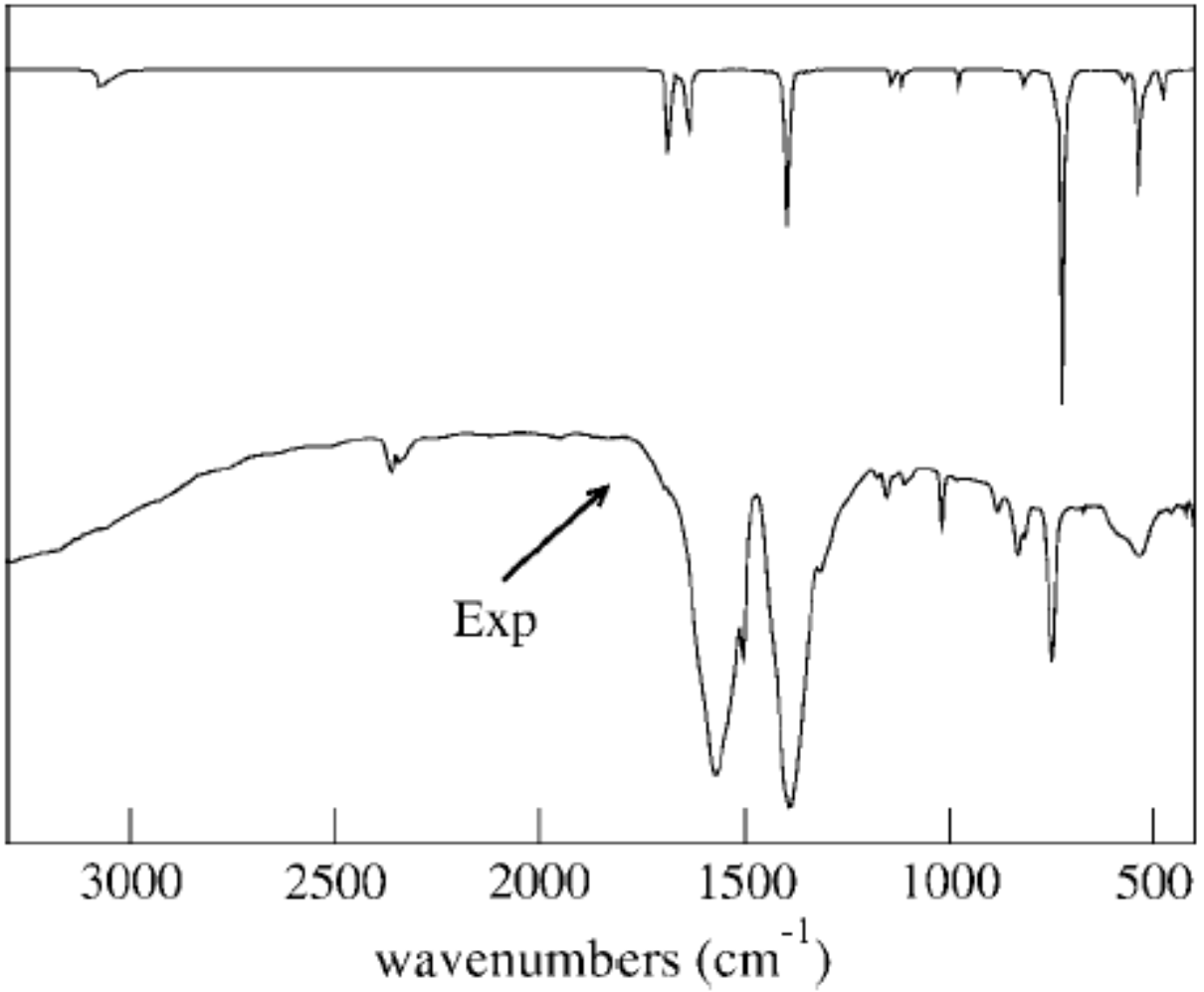
Dodatkowe badania

- Wyznaczenie powierzchni właściwej oraz całkowitej objętości porów z izoterm adsorpcji azotu i porównanie
- TGA

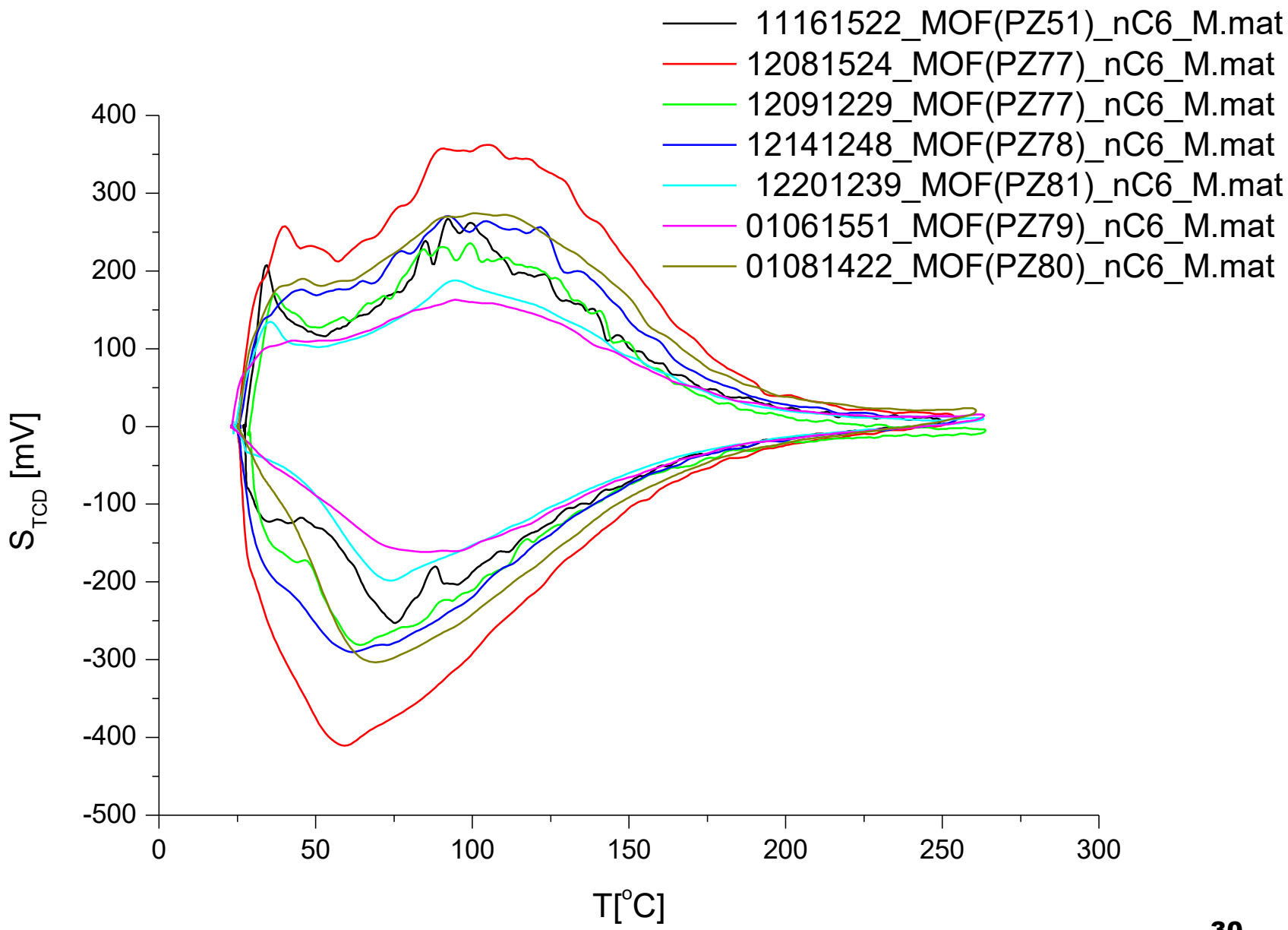
Dziękuję za uwagę

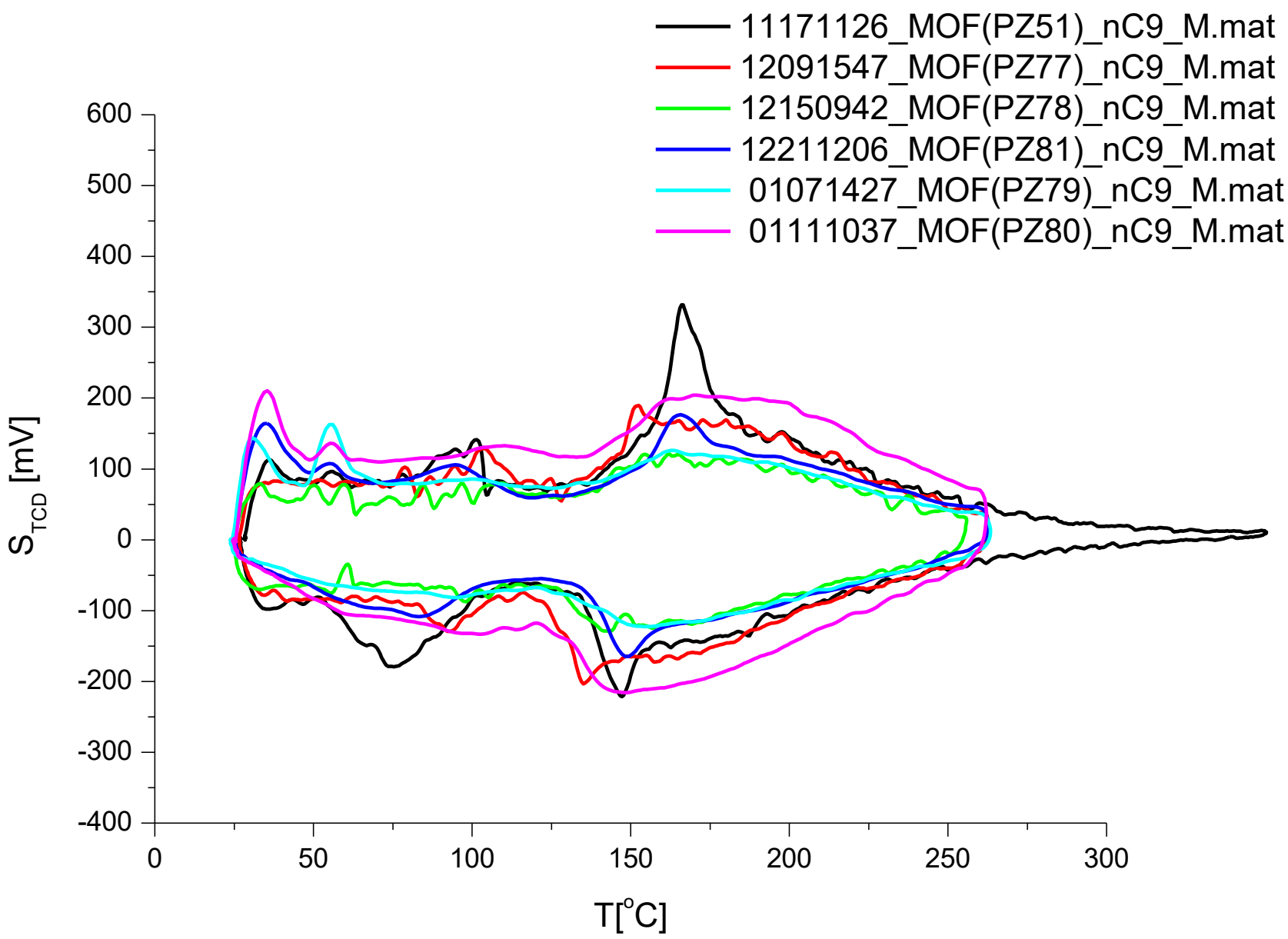

Absorbancja
7,8
7,2
6,6
6,0
5,4
4,8
4,2
3,6
3,0
2,4
1,8
1,2
0,6
0,0
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
ν [cm-1]
PZ51
PZ81
PZ70
PZ77
PZ78
PZ79
PZ80

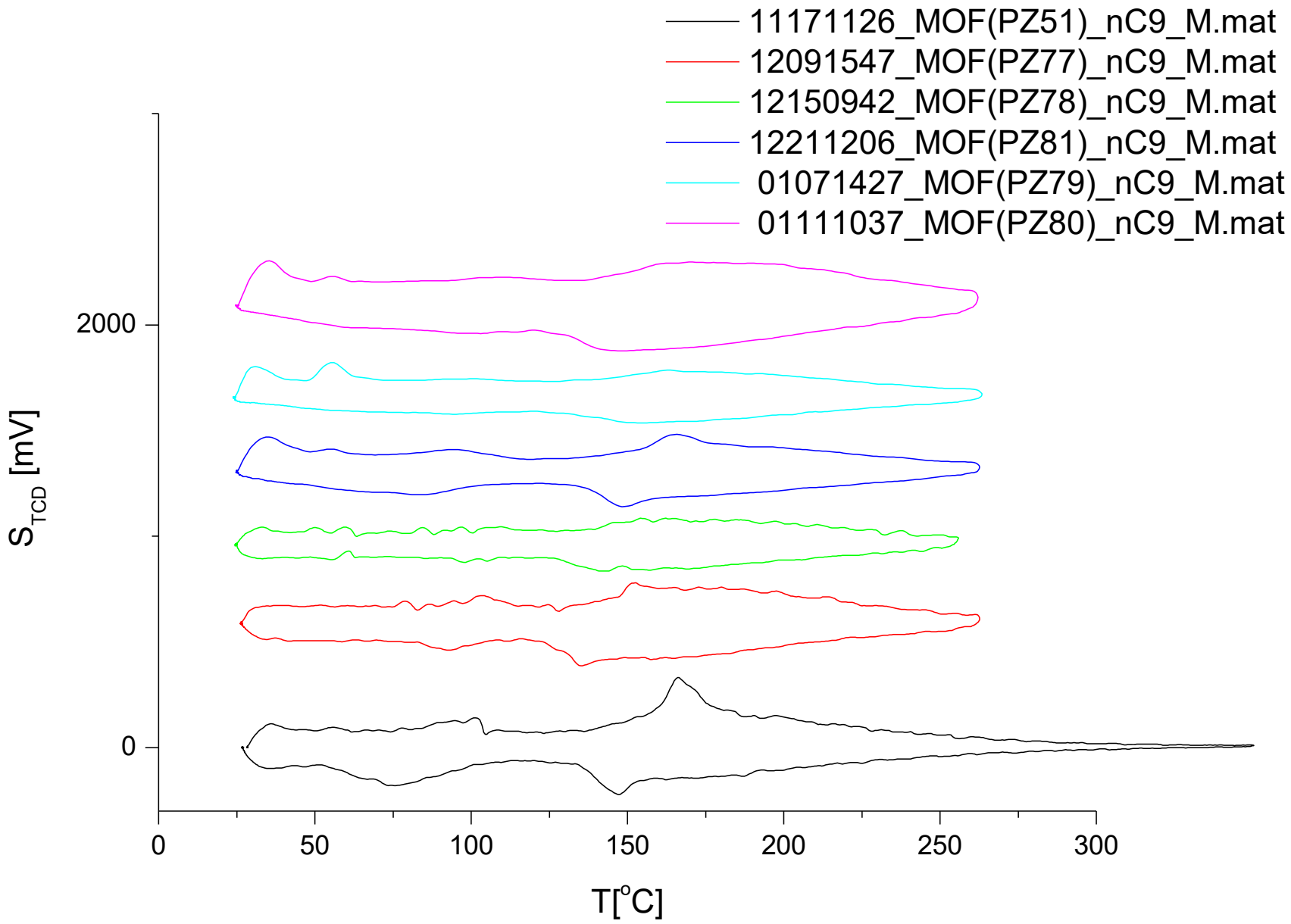
Widmo IR MOF-5

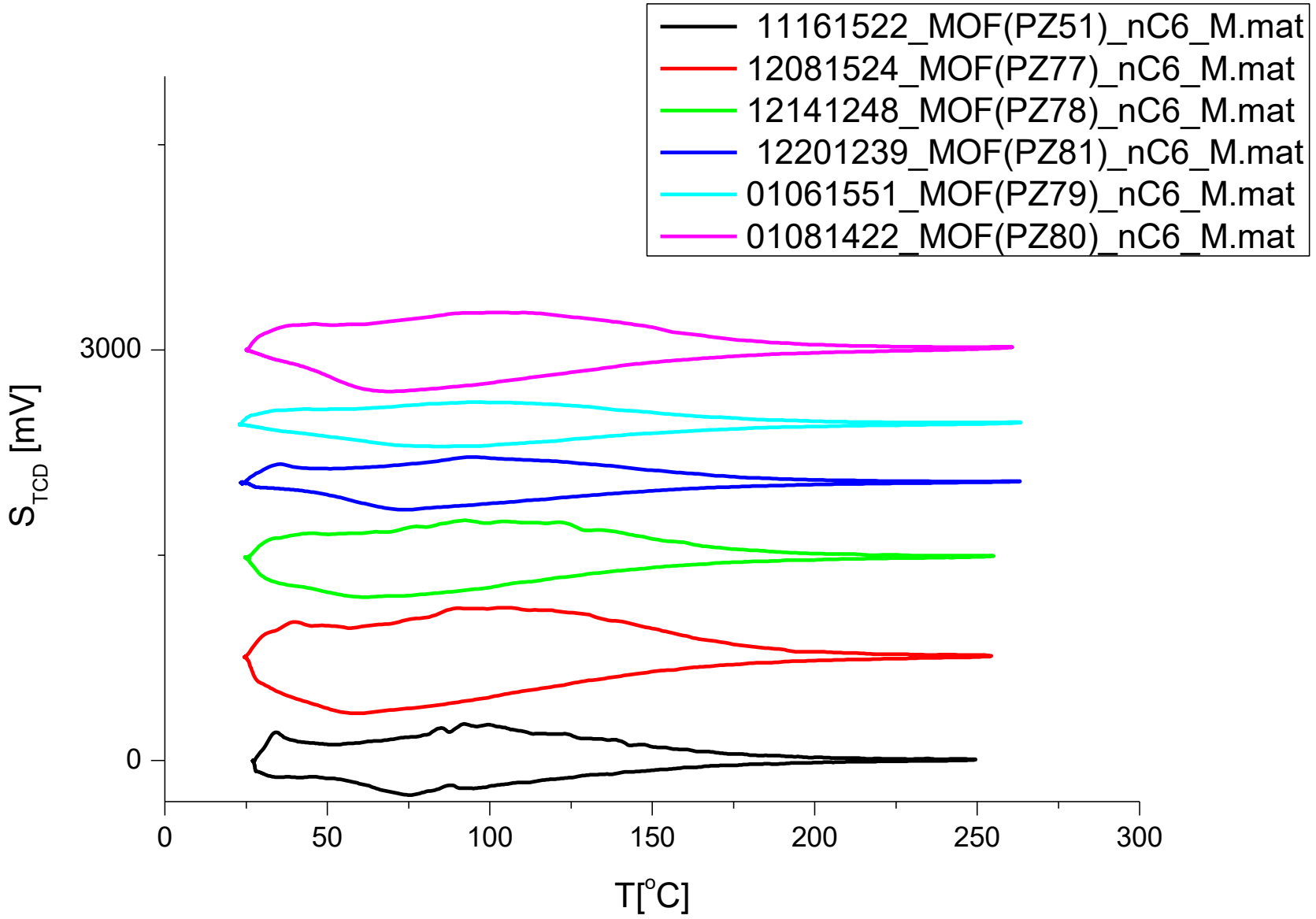


Liczba falowa	Intensywność względna	Liczba falowa	Intensywność względna	Liczba falowa	Intensywność względna		
cm\+(-1)	%	cm\+(-1)	%	cm\+(-1)	%		
PZ51		PZ71		PZ77		Y. Kang et al. / Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 2201–2209	
3603	22	3441	31	3406	15	3417	v OH
3400	30	3087	22	1665	53	3079	v=CH
1665	64	1656	81	1605	70	1672	v as COO
1600	77	1605	48	1585	70	1623	v as COO
1580	75	1568	72	1504	42	1585	v as C=C
1504	44	1520	59	1436	43	1463	v as C=N
1386	100	1504	70	1388	100	1442	d CH
1296	37	1436	57	824	23	1394	v s COO
1251	28	1379	100	747	54	1371	v s COO
824	39	1310	52	534	26	675	v d OCO
750	61	1292	49			414	v Zn-O
549	33	1247	40			1690-1730	protonowana grupa karboksylowa
525	30	1105	39			750-800	v C=O
469	20	1014	26				
		829	34				
		746	70				
		678	32				
		525	43				
		507	27				


11161522_MOF(PZ51)_nC6_M.mat
12081524_MOF(PZ77)_nC6_M.mat
12091229_MOF(PZ77)_nC6_M.mat
12141248_MOF(PZ78)_nC6_M.mat
12201239_MOF(PZ81)_nC6_M.mat
01061551_MOF(PZ79)_nC6_M.mat
01081422_MOF(PZ80)_nC6_M.mat
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
0
50
100
150
200
250
300
S_TCD [mV]
T[°C]


11171126_MOF(PZ51)_nC9_M.mat
12091547_MOF(PZ77)_nC9_M.mat
12150942_MOF(PZ78)_nC9_M.mat
12211206_MOF(PZ81)_nC9_M.mat
01071427_MOF(PZ79)_nC9_M.mat
01111037_MOF(PZ80)_nC9_M.mat
600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
S_{TCD} [mV]
0
50
100
150
200
250
300
T[°C]


11171126_MOF(PZ51)_nC9_M.mat
12091547_MOF(PZ77)_nC9_M.mat
12150942_MOF(PZ78)_nC9_M.mat
12211206_MOF(PZ81)_nC9_M.mat
01071427_MOF(PZ79)_nC9_M.mat
01111037_MOF(PZ80)_nC9_M.mat
2000
0
S_TCD [mV]
0
50
100
150
200
250
300
T[°C]


11161522_MOF(PZ51)_nC6_M.mat
12081524_MOF(PZ77)_nC6_M.mat
12141248_MOF(PZ78)_nC6_M.mat
12201239_MOF(PZ81)_nC6_M.mat
01061551_MOF(PZ79)_nC6_M.mat
01081422_MOF(PZ80)_nC6_M.mat
S_TCD [mV]
3000
0
0
50
100
150
200
250
300
T[°C]