

Synteza i charakterystyka przewodników protonowych MOF z terminalnymi grupami sulfonowymi

Streszczenie

Sieci metalo-organiczne (MOF) są klasą polimerów koordynacyjnych, posiadających metaliczne węzły sieci, połączone organicznymi ligandami oraz posiadającymi wolne przestrzenie. Możliwość racjonalnego projektowania tych materiałów wraz z ich krystaliczną naturą sprawiają, że sieci te są nie tylko potencjalnymi kandydatami do różnorodnych zastosowań przemysłowych, ale także są interesujące pod względem naukowym, ze względu na możliwość dogłębnego zrozumienia zachodzących procesów, poprzez korelację ich właściwości z budową na poziomie atomowym. W szczególności, sieci te mogą znaleźć zastosowanie w budowie membran do wymiany protonów w ogniwach paliwowych.

W niniejszej pracy opracowano metodę syntezy materiałów MOF, wykorzystującą prekursorzy ligandów z grupą chlorosulfonową, która umożliwia wprowadzenie do sieci MOF grup sulfonowych/sulfonianowych w formie nieskoordynowanej do centrum metalicznego. Procedura ta umożliwiła uzyskanie trzech nowych materiałów MOF: JUK-13-SO₃H, JUK-13-SO₃H-SO₂ i JUK-14, różniących się wymiarowością tworzących je sieci koordynacyjnych, typem centrum metalicznego oraz rodzajem obecnych łączników. Wprowadzenie do szkieletu sieci grup sulfonianowych pozwoliło na otrzymanie materiałów przewodzących protonowo, cechujących się umiarkowaną lub wysoką przewodnością. Dodatkowo, poddanie sieci JUK-14 modyfikacji post-syntetycznej, polegającej na enkapsulacji cząsteczek imidazolu, pozwoliło na znaczną poprawę przewodności protonowej w warunkach bezwodnych, natomiast wprowadzenie defektów typu „missing linker” i usunięcie pozasieciowego kationu umożliwiły na zbadanie relacji zdefektowanie – stabilność – właściwości. Materiały JUK-13-SO₃H i JUK-13-SO₃H-SO₂ charakteryzują się skokową adsorpcją pary wodnej i CO₂ (195 K) oraz występowaniem histerezy pomiędzy krzywymi adsorpcji-desorpcji CO₂, a także selektywną adsorpcją CO₂ z mieszaniny CO₂/N₂ (298 K). Dzięki zachowaniu krystaliczności sieci w różnych warunkach, udokładniono struktury różnych faz krystalicznych sieci JUK-13, co pozwoliło na szczegółowy wygląd w zależności budowa – właściwości. Ogólnie, do charakterystyki otrzymanych układów użyto technik takich jak: SC-XRD, PXRD, pomiary adsorpcyjne N₂, CO₂ i par H₂O; miareczkowanie potencjometryczne, analiza termogravimetryczna i elementarna oraz spektroskopie EIS, IR, NMR.