



Politechnika  
Wroclawska

# Paulina Jagódka, Agata Łamacz

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

## Kompozyty HKUST-1/CNT - synteza i charakterystyka HKUST-1/CNT composites - synthesis and characterisation

### WPROWADZENIE

#### HKUST-1

Najważniejsze właściwości:

- ✓ rozmiary porów – 10 i 14 Å
- ✓ obecność węzłów typu paddle-wheel
- ✓ duża powierzchnia właściwa (zwykle 600 - 1600 m<sup>2</sup>/g BET)
- ✓ wielkość porów - 0,333 m<sup>3</sup>/g
- ✓ porowatość - 40,7%
- ✓ neutralność elektryczna
- ✓ odporność termiczna nawet do temperatury 350 °C
- ✓ możliwość modyfikacji chemicznej porów wewnętrznych<sup>[1]</sup>

Zastosowania: kataliza, magazynowanie i separacja gazów, sorbenty, membrany, sensory<sup>[2]</sup>.

#### NANORURKI WĘGLOWE (CNT)

Zastosowanie CNT umożliwia otrzymanie kompozytów o ulepszonych właściwościach tj. przewodnictwo cieplne i elektryczne, wytrzymałość mechaniczna czy hydrofobowość<sup>[3]</sup>.

#### CEL BADAŃ

Otrzymanie materiału kompozytowego HKUST-1/CNT o dobrze zdyspergowanych miedziowych centrach aktywnych do potencjalnego zastosowania w katalizie.

### METODYKA BADAŃ

#### HKUST-1

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>BTC

SYNTEZA SOLWOTERMALNA  
DMF/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 24h, 120 °C

FILTRACJA  
I PRZEMYWANIE DMF

WYMIANA ROZPUSSZCZALNIKA  
CHLOROFORM

SUSZENIE 2h, 70 °C

#### HKUST-1/CNT

CNT w HNO<sub>3</sub>; 5h, 60 °C

FILTRACJA  
I PRZEMYWANIE H<sub>2</sub>O

SUSZENIE 12h, 120 °C

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>BTC, CNT<sub>act</sub>

SYNTEZA SOLWOTERMALNA  
DMF/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 24h, 120 °C

FILTRACJA  
I PRZEMYWANIE DMF

WYMIANA ROZPUSSZCZALNIKA  
CHLOROFORM

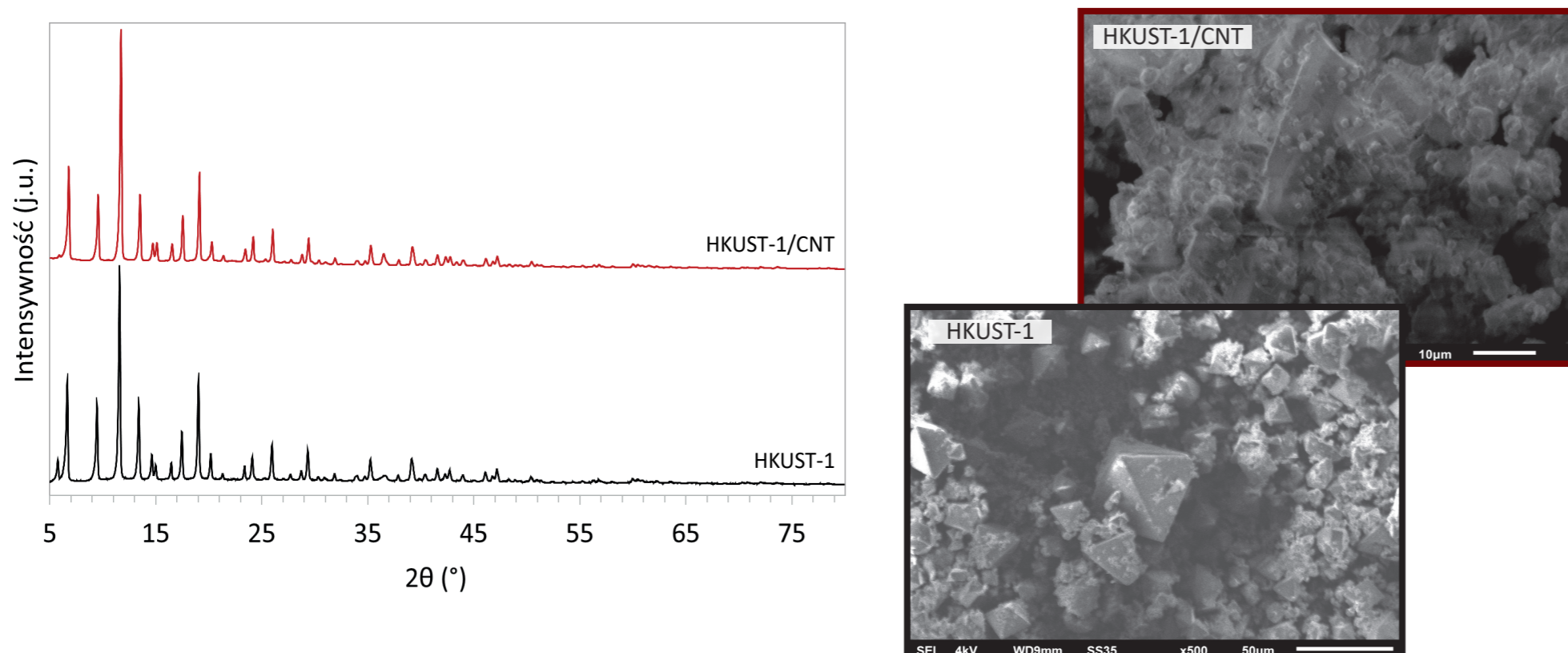
SUSZENIE 2h, 70 °C

AKTYWACJA CNT

SYNTEZA KOMPOZYTU

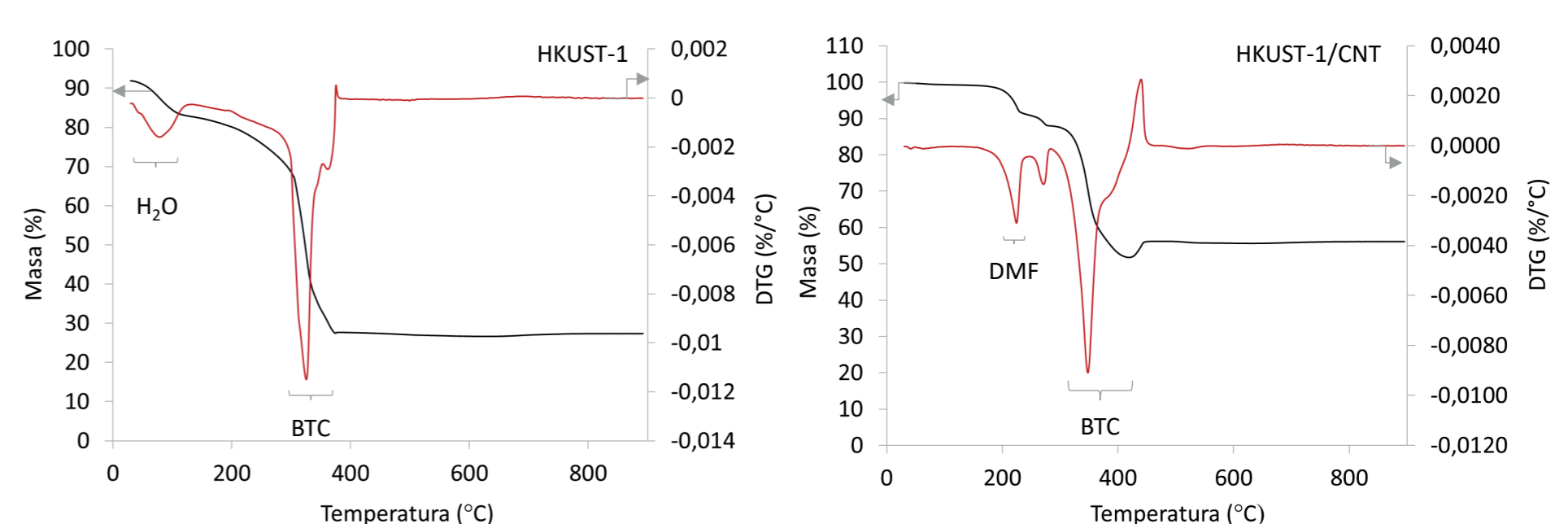
### WYNIKI BADAŃ

#### Struktura krystaliczna i morfologia



Zarówno HKUST-1 jak i HKUST-1/CNT mają strukturę krystaliczną charakterystyczną dla materiału HKUST-1. Kryształy HKUST-1 mają kształt oktaedrow w rozmiarach 10-50 μm, natomiast HKUST-1/CNT mają kształt owalny w rozmiarach ok. 10 μm.

#### Odporność termiczna



Próbka	Temperatura rozkładu (°C)	Ubytek masy (%)
HKUST-1	280	72,62
HKUST-1/CNT	284	43,90

Wykorzystanie CNT nie ma wpływu na wytrzymałość termiczną HKUST-1. HKUST-1 ma zdolność do adsorpcji wody, która jest usuwana z próbki w temperaturze 100 °C. Podczas syntezy kompozytu DMF (wykorzystany jako rozpuszczalnik) koordynował w węzłach HKUST-1, na co wskazuje znaczny ubytek masy w temperaturze ok. 200 °C.

#### Właściwości teksturalne

Próbka	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>TOTAL</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d (nm)
HKUST-1	1110	0,5613	2,023
HKUST-1/CNT	-	-	-

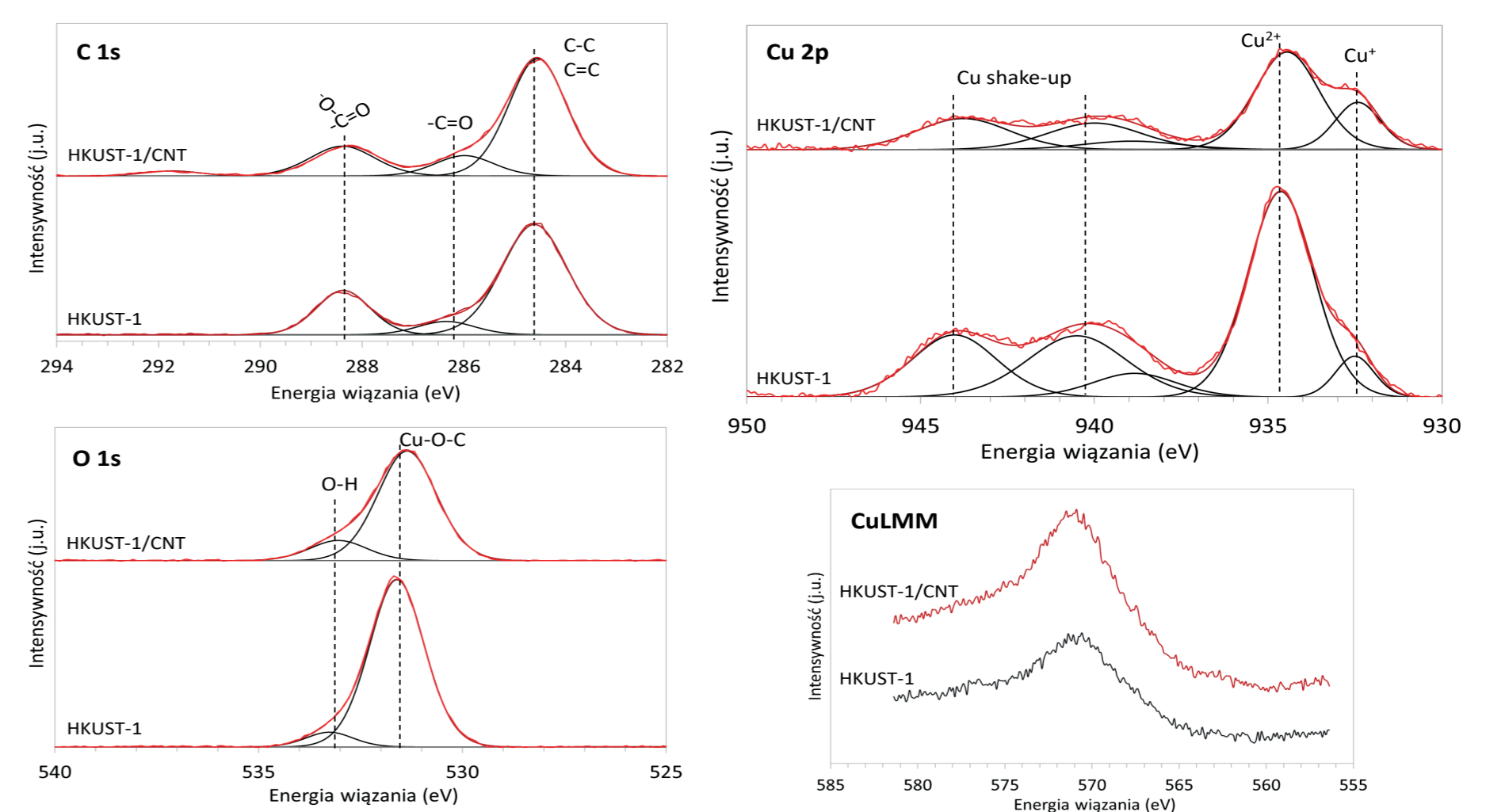
Otrzymany HKUST-1 charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą, zbliżoną do wartości prezentowanych w literaturze<sup>[1]</sup>. Zastosowanie CNT podczas syntezy powoduje drastyczny spadek wielkości powierzchni właściwej, co wskazuje na blokowanie porów HKUST-1 przez nanorurki węglowe.

#### WNIOSKI I PERSPEKTYWY

- ✓ Otrzymany kompozyt HKUST-1/CNT ma strukturę krystaliczną charakterystyczną dla HKUST-1.
- ✓ Widma XPS wskazują na obecność wiązań występujących w BTC tj. C-C/C=C, C=O, O=C-O i O-H oraz C-O-Cu w węzłach typu paddle-wheel, a także centrów miedziowych Cu<sup>2+</sup> i Cu<sup>+</sup>.
- ✓ Dodatek CNT nie ma wpływu na odporność termiczną materiału, ale znacznie zmniejsza jego wielkość powierzchni właściwej (blokowanie porów przez nanorurki węglowe).

Kompozyty HKUST-1/CNT są obiecującymi prekursorami katalizatorów miedziowych dobrze zdyspergowanych na szkieletach węglowych. Piroliza części organicznej kompozytu (BTC) prowadzi do otrzymania nanokryształów Cu, Cu<sub>2</sub>O lub CuO, które są centrami aktywnymi wielu reakcji (redukcji i utleniania), natomiast obecność nośnika węglowego zapewnia dobre przewodnictwo ciepła i ładunku w tak uzyskanym katalizatorze.

#### XPS



Widmo XPS Cu 2p składa się z kilku pików i wskazuje na dominację dwuwartościowych jonów Cu (934,5 eV oraz satelita przy 944 eV). Obecność jonów Cu<sup>+</sup> potwierdza pik przy 932,5 eV oraz pik Augera CuLMM przy 571,5 eV. Sygnały na widmie C 1s przy 285,2, 286,5 i 288,6 eV odpowiadają wiązaniom C-C/C=C, C=O i O=C-O w BTC<sup>[4]</sup>. Sygnały na widmie O 1s wskazują na obecność dwóch form tlenu, tj. C-O-Cu w węzłach typu paddle-wheel przy około 531,5 eV oraz O-H przy około 533,2 eV<sup>[5]</sup>.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Chui, SS-Y. i inni. Science, 1999, 19, 1148-50. (a); Al-Janabi, N. i inni. Chem Eng J, 2015, 281, 669-677. (b); [2] Hendon, C.H. i inni. Chem. Sci., 2015, 6, 3674-3683. (a); Guerrero, V. i inni. J. Mater. Chem., 2010, 20, 3938-3943. (b); Tian, N. i inni. New J. Chem., 2019, 43, 15539-15547. (c); [3] Yang, S. i inni. Chem. Mater. 2009, 21, 9, 1893-1897.; [4] Fan, C. i inni. J. Clean. Prod., 2019, 208, 353-362.; [5] Zhou, L. i inni. ChemistrySelect, 2018, 3, 12865-12870. (a); Kozachuk, O. i inni. Chem. Commun., 2011, 47, 8509-8511. (b)