

# “Materiały oparte na sieciach metaliczno-organicznych do elektrochemicznego rozszczepiania wody”

Anna Dymerska

## Streszczenie

Rozprawa doktorska w sposób kompleksowy bada sieci metaliczno-organiczne (MOF, ang. *metal-organic framework*), szczególnie podkreślając ich potencjalne zastosowania w elektrochemii. Analizy skupiają się na trzech różnych sposobach modyfikacji zeolitycznej imidazolowej sieci opartej na metalicznym centrum kobaltowym (ZIF-67, ang. *zeolitic imidazolate framework*), który należy do klasy MOF. Dodatkowo, przedstawiono różne warianty MOF z niklowymi centrami metalicznymi (NiMOF) w celu optymalizacji ich skuteczności w reakcjach elektrochemicznych. Różne rodzaje katalizatorów opartych na NiMOF obejmują proszkowy NiMOF, piankę niklową (NiF, ang. *nickel foam*) zaimpregnowaną NiMOF (NiF/MOF), NiF z nakroploną na nią NiMOF (NiF+NiMOF) oraz NiF zaimpregnowaną NiMOF i z nakroploną na nią NiMOF (NiF/MOF+NiMOF). Podsumowanie pracy eksperymentalnej jest przedstawione na graficznym abstrakcie.

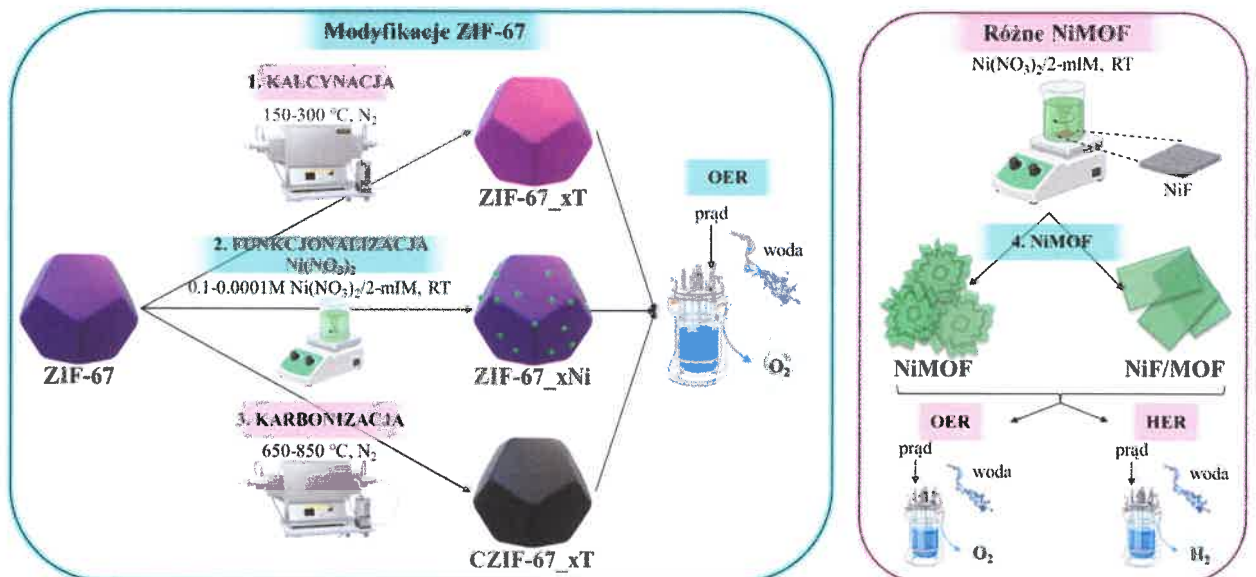
Pierwsze podejście obejmuje obróbkę termiczną ZIF-67 w niskich temperaturach (w temperaturze 150, 200, 250 oraz 300 °C). Najbardziej optymalny przykład (ZIF-67 200) charakteryzuje się nadpotencjałem wynoszącym 318 mV i nachyleniem Tafel (TS, ang. *Tafel slope*) równym 105 mV/dec podczas reakcji uwalniania tlenu (OER, ang. *oxygen evolution reaction*). Obecne na powierzchni odkryte centra kobaltowe ułatwiają efektywną OER, dzięki czemu próbka wykazuje poprawione właściwości elektrokatalityczne w porównaniu do czystego ZIF-67. Dodatkowo katalizator ten ma najbardziej zoptymalizowany rozkład porów i największą liczbę odsłoniętych miejsc aktywnych.

Drugie podejście polega na funkcjonalizacji ZIF-67 heksahydratem azotanu(V) niklu(II) (o stężeniach soli 0,0001, 0,001, 0,01 oraz 0,1 M). Najbardziej optymalna próbka (ZIF-67 0.001Ni) osiągnęła nadpotencjał wynoszący 299 mV i TS równy 94 mA/dec, co było efektem zwiększonej powierzchni właściwej (SSA, ang. *specific surface area*) oraz powstania aktywnych form w postaci dimrów niklu ( $\text{Ni}^{2+}$ ) o superparamagnetycznych właściwościach.

Trzecie podejście do modyfikacji ZIF-67 obejmuje karbonizację (w temperaturze 650, 750 oraz 850 °C). Najbardziej optymalny katalizator (CZIF-67 750C) charakteryzuje się nadpotencjałem wynoszącym 288 mV i TS równym 69 mV/dec. Tutaj, poprawione właściwości elektrochemiczne wynikają ze szczególnie bogatej powierzchni w wysepki  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oraz najwyższej elektrochemicznie aktywnej powierzchni właściwej (ECSA, ang. *electrochemically active surface area*).

Ponadto, analizowano bifunkcyjny NiMOF, który wykazał wyższą efektywność zarówno w OER, jak i w reakcji uwalniania wodoru (HER, *hydrogen evolution reaction*). Najbardziej zoptymalizowana próbka dla OER (NiF/MOF+NiMOF) wykazała nadpotencjał wynoszący 186 mV i TS równy 104 mV/dec. W przypadku HER (NiF/NiMOF) nadpotencjał wynosi 210 mV i TS równymi 69 oraz 272 mV/dec odpowiednio w niższym i wyższym zakresie prądowym. W przypadku OER, poprawiona aktywność NiF/MOF+NiMOF wynika z największej ECSA ze względu na jego unikalną architekturę w kształcie kwiatków i strukturę 3D, tworzące nowe ścieżki dla uwolnienia tlenu oraz efekt synergii między cząstkami Ni-Ni. Natomiast w reakcji HER, NiF/MOF wykazuje optymalną aktywność dzięki efektowi synergistycznemu między nikiem pochodzącym z NiF i z NiMOF, a także dzięki swoim unikalnym płaskim, prostokątnym płatkom, zapewniającym wysoką ECSA oraz obfite miejsca aktywne, wraz z.

Materiały zostały poddane szczegółowej charakteryzacji, w tym mikroskopii transmisyjnej (TEM, ang. *transmission electron microscopy*), mikroskopii skaningowej (SEM, ang. *scanning electron microscopy*), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, ang. *X-ray diffraction*), spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS, ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*), atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS, ang. *atomic absorption spectrometry*), indukcyjnie sprzężonej plazmowej spektrometrii emisyjnej z optyczną detekcją emisji (ICP-OES, ang. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*), spektroskopii Ramanowskiej oraz rezonansu paramagnetycznego elektronów (EPR, ang. *electron paramagnetic resonance*). Ponadto, pomiary *ex-situ* (łac. „poza miejscem”) morfologii elektrokatalizatora i zmian składu fazowego na różnych etapach procesów elektrochemicznych (przeprowadzanych przy określonym napięciu) umożliwiło opracowanie mechanizmów reakcji poprzez określenie najbardziej aktywnych gatunków, co znacząco przyczyniło się do postępu badań nad MOF w kontekście ich zastosowania w rozkładzie elektrochemicznym wody.



ZIF-67 - zeolityczna imidazolowa sieć 67, 2-mIM - 2-metyloimidazol, RT - temperatura pokojowa, OER - reakcja uwalniania tlenu, NiMOF - sieć metaliczno-organiczne na bazie Ni, HER - reakcja uwalniania wodoru, NiF - piana niklowa

Graficzny abstrakt do rozprawy doktorskiej "Materiały oparte na sieciach metaliczno-organicznych do elektrochemicznego rozszczepiania wody".

04.05.2024  
Anna Dymerska