

Povzetek

Vse večje zahteve po uporabi čistih virov energije in zmanjšanju emisij toplogrednih plinov so spodbudile intenzivne raziskave za razvoj učinkovitih adsorbentov za shranjevanje H_2 in CO_2 . Kovinsko-organski porozni materiali so obetavni za uspešno shranjevanje teh plinov na principu adsorpcije, a je to predvsem pri vodiku še vedno neučinkovito zaradi šibkih interakcij med molekulami H_2 in ogrodjem sorbentov. Primerna sorpcijska kapaciteta je namreč dosežena šele pri izredno nizkih temperaturah. Glavni cilj vseh tovrstnih raziskav je tako predvsem v povečanju interakcije sorbent-sorbat, kar je tudi namen tega dela. V ogrodja kovinsko-organskih poroznih materialov na osnovi železa, cirkonija in titana sem s *posintezno* modifikacijo z nikljevim in magnezijevimi solmi vgradila dodatne kovinske ione, ki bi lahko izboljšali sorpcijske lastnosti materialov za H_2 in/ali CO_2 .

Na sorpcijske lastnosti molekul H_2 in CO_2 v/na ogrodja poroznih materialov vplivajo različni strukturni parametri. Sorpcijska kapaciteta je navadno nižja, če ostanejo v porah materiala ujete težko hlapne molekule topila. Na izboljšane lastnosti pomembno vplivajo prosti kovinski centri, ki se optimalno pripravijo s primernim aktivacijskim procesom, na sorpcijsko kapaciteto (še posebej pri CO_2) pa pomembno vpliva tudi specifična površina materiala in velikosti por. Proces aktivacije sem tako natančno in sistematično proučila v železovem poroznem materialu MIL-101(Fe), s čimer sem uspešno očistila pore in hkrati kreirala proste kovinske centre. Nato sem opazovala vpliv na sorpcijo izbranih plinov z dodatno impregnacijo z različnimi solmi. Z uporabo nikljevega nitrata in magnezijevega klorida sem s procesom *posintezne* modifikacije impregnirala MIL-101(Fe), nikljev nitrat in nikljev acetilacetonat pa sem uporabila pri njegovem analogu MIL-101(Fe)- NH_2 , ki vsebuje dodatna aminska mesta na ligandu. Dodatno sem vpliv *posintezne* modifikacije opazovala v materialih, ki ne dopuščata neveznih kovinskih mest in imata manjši volumen in velikost por v primerjavi s strukturo MIL-101, kot sta cirkonijev UiO-66- NH_2 in titanov MIL-125- NH_2 z aminskimi skupinami na ogrodju. Oba materiala sem *posintezno* modificirala z uporabo treh podobnih kovino-organskih kompleksov, enkrat z različnima kationoma (nikljev oziroma magnezijev acetilacetonat), drugič pa z uporabo dveh nikljevih kompleksov z različnima ligandoma (acetilacetonat oziroma tetrametilheptandionat).

Izkazalo se je, da velik doprinos k sorpcijski kapaciteti CO_2 , poleg prostih kovinskih centrov prinesejo tudi pripeta aminska mesta na ogrodju materiala MIL-101(Fe)- NH_2 , ki ima višjo sorpcijsko kapaciteto ogljikovega dioksida v primerjavi z MIL-101(Fe), proces *posintezne* modifikacije z izbranimi solmi pa ni bistveno vplival na sorpcijsko kapaciteto CO_2 in njegovo entalpijo adsorpcije. Nasprotno pa lahko *posintezna* modifikacija vpliva na entalpijo sorpcije H_2 , kot na primer pri impregnaciji UiO-66- NH_2 z nikljevim acetilacetonatnim kompleksom (pripravljenim po postopku modifikacije v toluenu v vakuumu), kjer se Ni(II) kationi nahajajo v popačeni tetraedrični koordinacijski geometriji, kar dopušča možna aktivna mesta. Podobno je v primeru nastalih elementarnih nikljevih delcev po modifikaciji z nikljevim tetrametilheptandionatom v vodikovi atmosferi in procesom razgradnje v nadkritičnem fluidu. Podrobna NMR študija je pokazala, da se Ni- in Mg-kompleksa ujameta v ogrodje materialov (UiO-66- NH_2 in MIL-125- NH_2), a sta pri tem vezana s šibkimi interakcijami in v nobenem primeru ne tvorita kovalentnih vezi na prostih aminskih mestih. Energija vezave med kompleksom in ogrodjem nima bistvenega pomena, medtem ko na entalpijo adsorpcije vodika bistveno vplivata vrsta kovine (Ni > Mg) in vrsta liganda. Za izboljšanje interakcije je tetrametilheptandionatni kompleks primernejši kot acetilacetonatni, kar lahko pripišem topnosti kompleksov v nadkritičnem fluidu.

Ključne besede: kovinsko-organski porozni materiali, *posintezna* modifikacija, sorpcija vodika in ogljikovega dioksida